

UCH-FC  
MAG-12  
A117  
C.1



ESTUDIO DE NUEVOS COMPLEJOS DE HIERRO(III)  
CON BASES DE SCHIFF ARILICAS

Tesis

Entregada a la

Universidad de Chile

en cumplimiento parcial de los requisitos

para optar al grado de

Magister en Ciencias Quimicas.

FACULTAD DE CIENCIAS

POR

CLAUDIO GUSTAVO ABALLAY FREDES

JULIO, 1988

Director : Dr. RAMON LATORRE DE LA CRUZ.

FACULTAD DE CIENCIAS  
UNIVERSIDAD DE CHILE

Se informa a la comisión de Postgrado de  
la Facultad de Ciencias, que la tesis  
de Magister presentada por el candidato.

CLAUDIO GUSTAVO ABALLAY FREDES

ha sido aprobada por la comisión informante de  
tesis como requisito para optar al grado de  
Magister en Ciencias con mención en Química.

Director

Dr. Ramón Latorre de la Cruz

Comisión Informante de Tesis:

Dr. Carlos Andrade

Dr. Marcelo Campos

Dr. Nicolas Yutronic



*[Handwritten signature]*  
*[Handwritten signature]*  
*[Handwritten signature]*



## PARADOJAS

*La naturaleza sintetiza lo que ella desea y no lo que el hombre quiere.*

*No se puede conocer en detalle la realidad en la escala atómica, porque el investigador la perturba en el momento de observarla.*

*El hombre, en su afán de comprender, entender y conquistar conceptualmente la realidad microscópica construye idealizaciones como modelos y teorías.*

*El hambre de saber, de paz, de justicia, puede ser mucho más intenso y fuerte, mucho más violento que el hambre físico.*

*Claudio Aballay F.*

## DEDICATORIA

- *A mis queridos padres (Elena, Juan).*
- *A mis hermanos (Margarita, Cristóbal y Luis).*

## AGRADECIMIENTOS

Mis más sinceros agradecimientos al Dr. Ramón O. Latorre de la Cruz, quien con su claro sentido de lo que es ser académico, no sólo me dirigió en esta tesis, sino contribuyó enormemente a mi desarrollo y formación profesional.

-Quisiera agradecer en forma especial a Dr. Juan A. Costagmana, por las contribuciones hechas en este trabajo a través de sus comentarios, valiosas sugerencias y el apoyo prestado en algunas mediciones realizadas en su laboratorio.

- A los profesores del Departamento de Química de la Facultad de Ciencias por la formación recibida.

- A cada una de las personas con quienes en el transcurso del desarrollo de esta tesis, formamos el grupo del Laboratorio de Compuestos de Coordinación, en especial a los Sres. Luis Araya y Manuel Villagrán por incondicional apoyo e invaluable amistad.

- Al profesor Armando Alvarado y al Dr. Rubecindo Clavijo por su disposición en la discusión de los resultados RMNH y espectroscopia infrarroja.

- A los miembros de la comisión de Examen de Grado, los Dres: Carlos Andrade, Marcelo Campos y Nicolas Yutronic, por sus valiosas sugerencias.

- Al Dr. Hernán Ríos por la gestión realizada para las mediciones de Pesos Moleculares.

- A la Dra. Evgenia Spodine de la Facultad de Ciencias Farmacéuticas, U de Chile y al Dr. Octavio Peña de la Facultad de Física, Universidad de Bourdeos, por la participación en las mediciones de magnetoquímica a temperatura variable.

- Al Departamento de Investigaciones y Bibliotecas (DIB) de la U. de Chile, proyecto Q-2002/8 ; al Fondo Nacional de Ciencias y Tecnología (FONDECYT), proyecto 1115-88; y a la Dirección de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (DYCIT) de la U. de Santiago, por haber atorgado financiamiento para esta tesis.

- Mi reconocimiento va también a todas las personas que con su disposición me ayudaron registrando los espectros electrónicos, de resonancia magnética nuclear e infrarrojos.

- Por último, agradezco a todas aquellas personas que en alguna forma contribuyeron a la realización de esta tesis.

## INDICE DE MATERIA

	Página
INDICE DE TABLAS.....	viii
INDICE DE FIGURAS.....	x
RESUMEN.....	xiv
I.- INTRODUCCION.....	1
II.- ANTECEDENTES.....	6
2.1 Química del Hierro(III) con Bases Schiff.....	6
2.2 Fenómenos Magnéticos presente en el Hierro....	11
III.- PARTE EXPERIMENTAL.....	16
3.1 Medidas.....	16
3.1.1 Medidas Espectroscópicas.....	16
3.1.2 Medidas Magnéticas.....	17
3.1.3 Medidas de Conductividad Eléctrica.....	22
3.1.4 Medidas de Peso Molecular.....	23
3.1.5 Medidas Analíticas y Físicas de los complejos.	24
3.2 Reactivos y Materiales.....	25
3.3 Métodos de Síntesis.....	25
3.3.1 Síntesis del 5Bromo-Salicilaldehído.....	25
3.3.2 Síntesis de Ligantes.....	26
3.3.3 Síntesis de Complejos.....	27

	Página
IV.- RESULTADOS Y DISCUSION.....	29
4.1 Caracterización de los Ligantes.....	29
4.1.1 Propiedades Físicas de los Ligantes.....	31
4.1.2 Espectros de Resonancia Magnética Nuclear de Protones para los Ligantes.....	32
4.1.3 Espectros Infrarrojos de los Ligantes.....	36
4.1.4 Espectros Ultravioleta-Visible para los Ligantes.....	42
4.2 Caracterización de los Complejos en Fase Sólida.....	45
4.2.1 Datos Analíticos, Rendimiento y Propiedades Físicas.....	45
4.2.2 Espectros Infrarrojos de los Complejos.....	47
4.2.3 Espectros Electrónicos para los Complejos.....	53
4.2.4 Medidas Magnetoquímicas a Temperatura Ambiente	57
4.2.5 Estudio de Magnetoquímica a Temperatura Variable.....	58
4.2.6 Estudio por Espectroscopía Mossbauer de los Complejos.....	69
4.3 Caracterización de los Complejos en Solución..	79
4.3.1 Espectros Electrónicos en Solución.....	79
4.3.2 Conductividad Eléctrica.....	81
4.3.3 Medidas de Magnetoquímica en Solución.....	86
4.3.4 Medidas de Peso Molecular.....	87

	Página
V.- CONCLUSIONES.....	89
APENDICE.....	93
BIBLIOGRAFIA.....	96



## INDICE DE TABLAS

		Página
Tabla 1:	Propiedades físicas de los ligantes del tipo 5BrSA-YAnil.....	31
Tabla 2:	Datos de RMNH <sup>1</sup> en solución CDCl <sub>3</sub> (δ, desplazamiento químico en ppm.).....	35
Tabla 3:	Frecuencias vibracionales de los ligantes sintetizados, en cm <sup>-1</sup> .....	41
Tabla 4:	Datos ultravioleta para las bases del tipo 5BrSA-YAnil.....	42
Tabla 5:	Datos de rendimiento y punto de fusión para los complejos del tipo FeLCl .....	46
Tabla 6:	Datos de porcentaje experimental y teórico de hierro, nitrógeno, carbono, para los complejos del tipo FeLCl <sup>2</sup> .....	46
Tabla 7:	Frecuencias vibracionales características VC=N y VC-O de los complejos.....	47
Tabla 8:	Frecuencias de Absorción infrarroja (cm <sup>-1</sup> ) en la zona metal-ligante para los complejos FeLCl .....	51
Tabla 9:	Datos de espectros electrónicos en fase sólida de los complejos FeLCl <sup>2</sup> sintetizados, en kilokayser (kK).....	56

Tabla 10:	Datos de susceptibilidad magnética y momentos magnéticos para los complejos sintetizados.....	57
Tabla 11:	Valores de $\theta$ , temperatura de Néel $T_N$ y constantes de acoplamiento $J$ , para los complejos sintetizados.....	68
Tabla 12:	Parámetros Mossbauer para los complejos $Fe(5BrSA-YAnil)Cl_2$ .....	70
Tabla 13:	Datos de espectros electrónicos en solución de N,N dimetilformamida para los complejos con valores kilokayser(kK), ( $\epsilon$ ) coeficiente extinción molar en $mol^{-1} cm^{-1}$ .....	81
Tabla 14:	Datos de conductividad electrónica para los complejos de hierro(III) con DMF.....	84
Tabla 15:	Intervalos de conductancia molares para distintos electrólitos en DMF a 25°C.....	85
Tabla 16:	Susceptibilidad magnéticas y momentos magnéticas para los complejos en solución.....	86
Tabla 17:	Pesos moleculares Promedio y Teórico para los complejos estudiados, en g/mol.....	87

## INDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1: Diagrama de Tanabe-Sugano para un sistema 5 d .....	8
Figura 2: Variación del momento magnético en función de la temperatura de : a) Complejos alto-spin, b) Complejos spin intermedio, c) Complejos bajo-spin.....	10
Figura 3: Gráficos de $\chi$ , $1/\chi$ en función de la temperatura para un sistema: a) antiferro- magnético b) paramagnético ideal.....	14
Figura 4: Diferentes tipos de magnetismo en función de la temperatura.....	15
Figura 5: Electrobalaanza Cahn Ventron.....	18
Figura 6: Electrobalaanza modificada para bajas temperatura.....	19
Figura 7: Reacción general para la obtención de ligantes X=5 Bromo Y= 2,4 Dicloro; 2,4 Dibromo; 2,4 Difluor; 2,4 Dimetil; 2,4 Dimetoxi; 2 Metil,4 Bromo.....	27
Figura 8: Espectros de resonancia magnética nuclear protónica : a) 5Bromosalicilaldehído, b) 2,4 Dicloroanilina, c) 5BrSA-2,4DiClAnil..	34

Figura 9: Espectros infrarrojos a) 5Bromosalicilalde- hído b) 2,4 Dicloroanilina c) 5BrSA- 2,4DiClAnil.....	40
Figura 10: Espectros ultravioleta en Dimetilformami- da(—); n-hexano(-.-); y etanol(--)) para el ligante 5BrSA-2,4DiBrAnil.....	44
Figura 11: Espectros infrarrojos para el ligante: 5BrSA-2Me,4BrAnil(—) y su complejo de hierro(III): $\text{Fe}(\text{5BrSA-2Me,4BrAnil})\text{Cl}_2$ (--)	48
Figura 12: Espectros infrarrojos para el ligante: 5BrSA-2Me4BrAnil(—) y su complejo de hierro(III): $\text{Fe}(\text{5BrSA-2Me,4BrAnil})\text{Cl}_2$ .Zona metal-ligante.....	51
Figura 13: Espectro electrónico para el complejo: $\text{Fe}(\text{5BrSA-2,4DiClAnil})\text{Cl}_2$ . Fase sólida.....	55
Figura 14: Variación del momento magnético en función de la temperatura para el complejo $\text{Fe}(\text{5BrSA-2,4DiClAnil})\text{Cl}_2$ .....	58
Figura 15: Variación de $\chi_M$ , en función de la temperatura del complejo: $\text{Fe}(\text{5BrSA-2,4DiClAnil})\text{Cl}_2$ .....	60
Figura 16: Variación de $\chi_M$ con la temperatura en la zona de 40K a 2K del complejo $\text{Fe}(\text{5BrSA,2,4DiClAnil})\text{Cl}_2$ .....	61

Figura 24: Gráfico de conductividad eléctrica en  
función de  $C^{1/2}$  para el complejo  
 $\text{Fe}(\text{5BrSA-2,4DiClAnil})\text{Cl}$  : a) Curva teórica  
b) Curva experimental..... 83

## RESUMEN

Los complejos metálicos con bases de Schiff han ocupado un papel importante en el desarrollo de la química de coordinación. Esta afirmación se encuentra apoyada por un inmenso número de publicaciones, las cuales, abarcan desde estudios puramente sintéticos a estudios modernos, tanto físico-químicos como bioquímicos.

La factibilidad de síntesis como sus propiedades, se encuentran muy relacionadas con el tipo ión metálico y la estructura que presenta el complejo.

Así, una gran variedad de especies químicamente estables han sido sintetizadas con variados sistemas de ligantes conteniendo principalmente metales de transición.

La química de este tipo de complejos ha sido de gran interés, destacándose los complejos de hierro(III), ya que éstos presentan una diversidad de estructura y fenómenos magnéticos e hiperfinos interesantes.

En esta tesis se propone, el estudio de una nueva serie de complejos de hierro(III) con bases de Schiff derivadas del 5Bromosalicilaldehído y Anilinas Sustituídas, cuya fórmula general es 5BrSA-YAnil, en donde Y corresponde a : 2,4 Dicloro; 2,4 Dibromo; 2,4 Difluor; 2,4 Dimetil; 2,4 Dimetoxi; 2Metil,4Bromo.

El estudio realizado a los ligantes en solución mediante resonancia magnética protónica y UV-Visible, permite establecer que en estos sistemas existe la predominancia del tautómero enol-imino.

El análisis elemental (hierro, carbono, nitrógeno e hidrógeno) de los complejos es consistente con la fórmula mínima  $\text{FeLCl}_2$ , esto nos revela que estamos en presencia de un novedoso caso en que un sólo ligante bidentado se une al hierro, el cual no ha sido informado aún para complejos de hierro(III) con bases de Schiff bidentadas.

En sólido, las evidencias experimentales obtenidas por: Análisis elemental, espectroscopía infrarroja, UV-Visible y de magnetoquímica a temperatura ambiente y variable; nos permiten establecer que los sistemas estudiados presentan estructura dimérica, con una esfera de coordinación mixta formada por: Cloro, oxígeno, nitrógeno; presentando un comportamiento antiferromagnético.

Los espectros Mossbauer a temperatura ambiente presentan una asimetría en las líneas, la cual tiende a desaparecer al bajar la temperatura a 77 K, esto ha sido interpretado en términos de una anisotropía vibracional (efecto Goldankii-Karyagan) y de un efecto de relajación spin-spin.

En solución, los complejos serían monoméricos con una simetría pentacoordinada, de acuerdo a los antecedentes obtenidos a través del UV-Visible, de los momentos magnéticos y pesos moleculares.



## I.- INTRODUCCION

La química del hierro (II) y (III) con ligantes macrociclos, tales como porfirinas y ftalocianinas ha sido ampliamente investigada, ya que estos sistemas han sido usados como modelos que han ayudado al esclarecimiento del comportamiento de algunas hemoproteínas, en las que se encuentra presente el hierro (1,2).

En las últimas décadas han recibido gran atención los complejos de hierro (II) y (III) con ligantes multidentados acíclicos, entre los cuales destacan las bases de Schiff; así, complejos de hierro (II) coordinan reversiblemente oxígeno (3), los cuales pueden ser usados como modelos para moléculas más complejas, tales como hemoglobina, mioglobina, etc (4). También dentro de los llamados modelos inorgánicos, los complejos de hierro(III) han jugado un rol importante en esclarecer la complejidad del entorno biológico que presentan algunas proteínas sin grupo hem, que se encuentran presentes en algunos tejidos animales (5). Recientemente, se ha informado que complejos de hierro(III), derivados de salicilaldehído con etilendiamina y el anión catecolato como contraión, se han utilizado como modelo biológico del catecol dioxigenasa (6). También se ha descrito que el complejo

bis(N-2-(4-imidazol) etilsalicilaldiminato hierro(III) hexafluorofosfato) puede ser usado como modelo para sitios activos de hierro(III) con ligantes histidina y tirosina en proteínas(7).

En algunos de estos sistemas se ha observado el fenómeno del equilibrio alto-bajo spín, tanto en sólido como en solución; lo cual ha ayudado a comprender la cinética y mecanismos de reacciones de transferencia electrónica de esfera interna, los procesos de entrecruzamiento de estados fotoquímicamente excitados y cuales son los factores que determinan la velocidad de entrecruzamiento del equilibrio alto-bajo spín, ya que se cree que estos juegan un rol importante en algunas hemoproteínas (8,9,10).

En estos complejos se ha observado (11,12) una diversidad de geometrías, destacándose las octaédrica, pirámide base cuadrada, bipirámide trigonal, bipirámide pentagonal y propiedades magnéticas inusuales atribuibles a fenómenos cooperativos como antiferromagnetismo y ferromagnetismo (13,14,15).

También se han hecho estudios del comportamiento electroquímico de complejos de cobre, cobalto, níquel con ligantes de este tipo. La importancia de estos estudios, entre otros, destaca por su utilización como intermediarios inorgánicos en procesos redox y en la síntesis de

compuestos orgánicos vía electroquímica indirecta, actuando como electrocatalizadores (16).

De estos estudios se ha podido establecer, que las propiedades catalíticas están moduladas por el tipo de ligantes unido al metal, pudiendo aumentar o disminuir el número de intercambio con pequeñas variaciones en el diseño del ligante, el centro metálico y de la estructura del complejo presente en solución. Las investigaciones se han centrado, principalmente, en estudios de la actividad redox en función de la estructura y la factibilidad de su utilización como electrocatalizadores (17,18).

También se ha descrito que las bases de Schiff y sus derivados metálicos, han sido utilizados en el campo industrial, tanto en colorantes y agentes catalíticos, antioxidantes, como en secuestrantes de iones metálico en aceites y gasolinas (19).

De acuerdo a lo señalado, el interés en este campo de investigación, en los últimos años, se encuentra orientado al diseño de nuevos ligantes, la obtención de los complejos metálicos correspondientes y al estudio del comportamiento electroquímico por técnicas tales como polarografía y voltametría cíclica que permiten la factibilidad de síntesis electroquímica, con potencial regulado, de nuevas series de complejos, los cuales, pueden actuar potencialmente como electrocatalizadores indirectos

sobre sustratos que involucran procesos altamente energéticos en transferencias de electrones. La síntesis y caracterización del ligante libre permite un estudio comparativo de las propiedades fisicoquímicas con sus respectivos complejos, facilitando la elucidación estructural de estos últimos (20,21).

Los diseños descritos hasta el momento se basan en :

i) Síntesis, caracterización y propiedades de una serie de complejos, manteniendo el diseño del ligante y variando el centro metálico.

ii) Síntesis, caracterización y propiedades de una serie de complejos, modificando el ligante y manteniendo el centro metálico.

Como un esfuerzo en incrementar la información sobre la química de coordinación del hierro(III) en este campo, se propone en el presente trabajo :

I.- Estudiar la química del hierro(III), en fase sólida y solución de una nueva serie de complejos de hierro(III) con bases de Schiff bidentadas derivadas de 5bromosalcilaldehído y anilinas sustituidas, utilizando el diseño ii), con la finalidad de :

a) Tratar de establecer el tipo de sustancia magnética y el tipo de empaquetamiento que hace posible tal comportamiento y

b) Obtener información acerca del estado de oxidación del hierro, simetría y naturaleza del enlace químico involucrado en estos sistemas.

## II.- ANTECEDENTES

### 2.1 Química del Hierro(III) con Bases de Schiff

El hierro(III), sistema  $d^5$ , es un ión metálico que pertenece a la primera serie de transición y se caracteriza por formar compuestos que presentan un comportamiento interesante, tanto desde el punto de vista estructural como magnético lo que ha motivado un constante estímulo en la investigación de estas propiedades.

En la actualidad, es posible encontrar un gran número de trabajos de investigación sobre bases de Schiff, lo que refleja el gran interés que encierra el conocimiento de las características de estos sistemas referidos a compuestos de hierro(III) derivados de salicilaldehídos con monoaminas, aminas aromáticas y diaminas alifáticas.

Estos sistemas presentan una diversidad de geometrías, siendo las pseudooctaédricas y las pentacoordinadas las más comunes. El tipo de estructura muestra una fuerte dependencia con las condiciones experimentales: de la síntesis (naturaleza del solvente, temperatura, pH, etc.), del tipo de ligante y del contraión correspondiente.

A partir de la década del sesenta, la estructura

del complejo  $\text{FeSalenCl}$  ha sido muy estudiada, informándose tanto como un monómero pentacoordinado (22) o como una estructura dimérica hexacoordinada, formada a través de puente de cloro (23). Una u otra estructura depende de las condiciones de síntesis o del tipo de solvente en el que fué realizada la cristalización (24).

Para estructuras pseudooctaédricas se ha informado complejos hexacoordinados monoméricos y diméricos, estos últimos originados por presencia de puentes u-oxo del tipo  $\text{Fe-O-Fe}$ . Ambas estructuras presentan espectros electrónicos análogos, observándose cuatro bandas de absorción en la zona del visible y sólo la posición de las bandas y los valores de coeficiente de extinción molar permitiría diferenciarlos uno del otro (25). Sin embargo existe dificultad para realizar las asignaciones correctas de las transiciones electrónicas que dan origen a las bandas observadas, ya que las transiciones electrónicas son prohibidas por spin, tal como se aprecia en el diagrama de Tanabe-Sugano para hierro(III) (véase figura 1).

Los complejos con estructuras pentacoordinadas, pueden presentar estructura del tipo pirámide de base cuadrada o pirámide de base cuadrada distorsionada, presentándose en ambos casos en forma monomérica. También se ha propuesto un tercera estructura, la cual podría

originarse por la formación de puente del tipo Fe-O-Fe-O dando cuenta de una pirámide cuadrada dimérica(25).

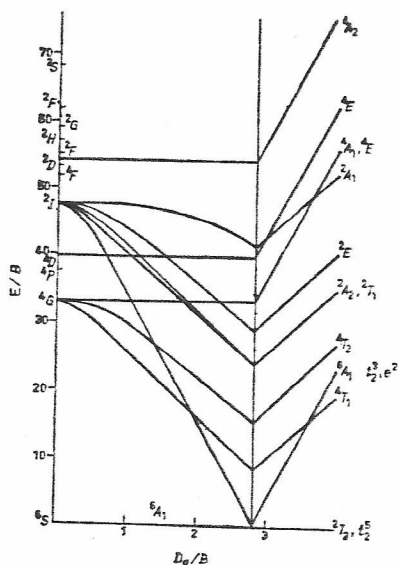


Fig 1. Diagrama de Tanabe-Sugano para un sistema d<sup>5</sup>

De cualquier modo, la determinación de la estructura para este tipo de complejos, debe ser apoyada por otras técnicas como: rayos X, magnetoquímica, espectroscopía Mossbauer e infrarroja.

Desde el punto de vista de las propiedades magnéticas, se ha informado cuatro tipos de complejos:

- i) Complejos alto spin ( $S = 5/2$ )
- ii) Complejos bajo spin ( $S = 1/2$ )
- iii) Complejos con spin intermedio.
- iv) Complejos antiferromagnéticos.

El tipo de complejo dependerá principalmente de



la fuerza del campo ejercido por el ligante.

Para los complejos alto spin ( $S=5/2$ ), se espera un valor del momento magnético de 5.9 Magnetones de Bohr (MB). Los valores informados en la literatura (26) se encuentran generalmente entre 5.9-6.1 MB confirmando que sólo existe contribución de spin.

Para los complejos bajo spin ( $S=1/2$ ), el valor teórico esperado es de 1.73 MB, esto es, para un electrón desapareado, sin contribución orbital. Experimentalmente se han encontrado valores de 2.2 MB, por lo cual, esta última contribución debe ser importante (26).

Estudios hechos del momento magnético en función de la temperatura(27), tal como lo muestra la figura 2, indican que los complejos alto spin tienen un valor constante del momento de 5.9 MB. La misma situación se puede observar para los complejos bajo spin, manteniendo su valor en 2.2 MB. Sin embargo, para los complejos que presentan transición de spin se observa que el momento magnético disminuye de un valor de 5.9 MB, a un valor de 2.2 MB. Esta variación del momento magnético se encuentra acompañada de un fenómeno termocrómico, es decir, de un cambio de color púrpura a verde, colores típicos de especies alto y bajo spin respectivamente. Esta última propiedad, hace que los complejos alto y bajo spin puedan caracterizarse por sus espectros electrónicos (10).

Así, los complejos alto spin presentan dos bandas características entre 20.0-25.0 kK, en cambio, los de bajo spin presentan una sola banda en la región de los 14.0 kK. Para la coexistencia de las dos especies, spin intermedio, deben esperarse tres bandas entre 14.0-25.0 kK (28).

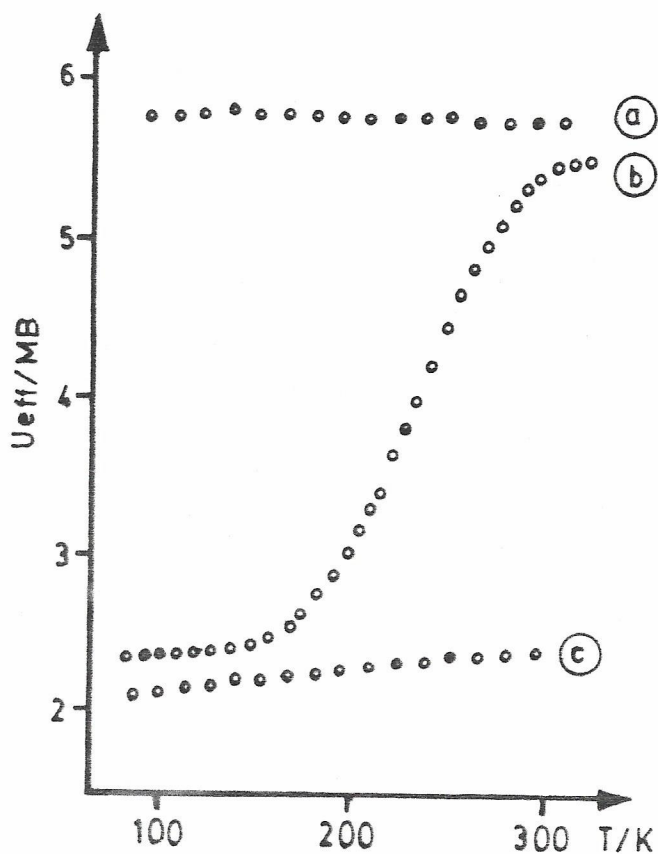


Fig 2. Variación del momento magnético en función de la temperatura de : a) Complejos alto-spin, b) Complejos spin intermedio, c) Complejos bajo-spin.

Los complejos antiferromagnéticos serán discutidos en el punto 4.5.4

## 2.2 Fenómenos Magnéticos presente en Hierro

Algunos fenómenos magnéticos que presenta el hierro son dia, para, ferro, ferri y antiferromagnetismo.

Una sustancia diamagnética es aquella que es suavemente repelida por un campo magnético. En cierta medida, toda la materia posee esta propiedad. El comportamiento diamagnético es debido a pequeños momentos magnéticos inducidos por el campo exterior y, por lo tanto, no existe en ausencia del campo .

Las sustancias que son paramagnéticas son atraídas por un campo magnético externo, con una fuerza que es proporcional a la intensidad y al gradiente de campo. En general, el paramagnetismo es causado por la presencia de iones o moléculas que poseen electrones desapareados, con un momento total no cero, que existe aún en ausencia de campo exterior.

Una de las herramientas más utilizadas para cuantificar el diamagnetismo y paramagnetismo es la determinación de la susceptibilidad magnética, la cual permite obtener el momento magnético, véase ecuación (3) del punto 3.1.2.a.

Cuando interaccionan especies paramagnéticas entre ellas, dan origen a sistemas cooperativos como son el ferro ,el ferri y el antiferromagnetismo.

El ferromagnetismo y ferrimagnetismo presentan las siguientes características comunes:

- i) magnetización espontánea
- ii) saturación magnética
- iii) histéresis
- iv) deben presentar electrones desapareados

Sin embargo , existen algunas diferencias entre ellos que permite diferenciarlos:

i) Un compuesto ferrimagnético se desmagnetiza más rápidamente al subir la temperatura que un compuesto ferromagnético.

ii) Para los compuestos ferrimagnéticos, al comenzar la zona paramagnética, la inversa de la susceptibilidad no es lineal en función de la temperatura , por lo tanto no obedecen la ley de Curie-Weiss; en cambio los ferromagnético sí

iii) Los ferrimagnéticos presentan dos sitios diferentes, en cambio un compuesto ferromagnético presenta un sólo sitio en la red cristalina

iv) El comportamiento ferrimagnético se puede considerar como un antiferromagnetismo imperfecto, ya que tiene una estructura que se caracteriza por presentar dos

sitios diferentes para un ión metálico con una fuerza de intercambio negativa entre ambos sitios, así, en una de las redes los iones estarán magnetizados espontáneamente en un sentido, mientras que estará en sentido opuesto en el otro sitio y siendo las magnitudes de la magnetización diferentes no se anulan

Por otra parte, los compuestos antiferromagnético, en general, son sustancias aisladoras o, a lo más, semiconductoras. Su gran resistividad eléctrica significa que no contiene electrones libres y que los electrones responsables de sus propiedades magnéticas están localizados en los iones únicamente.

Sobre la temperatura de Neél,  $T_N$ , esta región obedece la ley Curie-Weiss  $X = C/(T - \theta)$ , donde  $C$  es la constante Curie, con  $\theta$  negativo, lo que implica que cuando el campo es aplicado cada subred magnetiza en la misma dirección, pero con un campo molecular interno opuesto a la dirección del campo aplicado; esto lleva a que la magnetización de la subred "A" y "B" disminuya dando como resultado valores pequeños de la susceptibilidad ( $X$ ) y valores grande del inverso de la susceptibilidad ( $1/X$ ) comparado con los de un paramagnético ideal tal como se aprecia en la fig 3.

Bajo la temperatura de Neél,  $T_N$ , cada "subred", A, magnetizada espontáneamente por el campo molecular

creado por otra "subred", B. Cuando el campo magnético, H es cero se cumple que :

$$M = M_A + M_B$$

$$\text{y, } M_A = -M_B$$

a cualquier temperatura bajo  $T_N$ , lo que implica un ordenamiento antiparalelo de las "subredes".

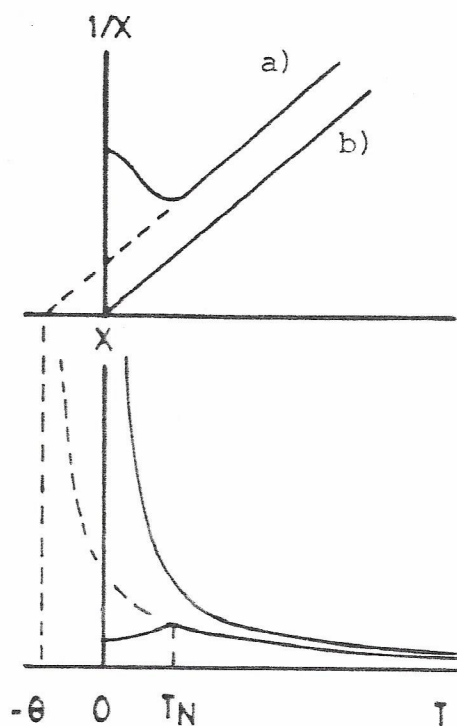


Fig 3. Gráficos de X,  $1/X$  en función de la temperatura para un sistema : a) antiferromagnético b) paramagnético ideal.

El antiferromagnetismo es un comportamiento común en compuestos con metales de transición, en cambio el ferromagnetismo ha sido asociado normalmente con algunos metales y aleaciones, dejando el término ferrimagnetismo a algunos óxidos dobles y otros metales (29,30).

Los diferentes tipos de magnetismo en función de la temperatura se muestran en la figura 4.

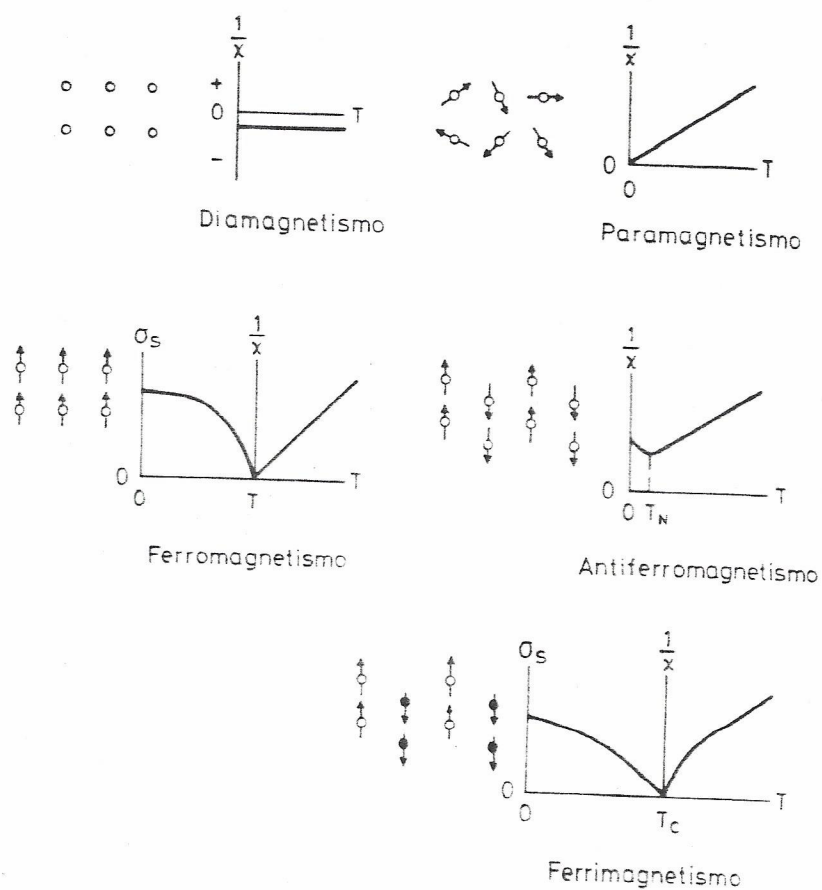


Fig 4. Diferentes tipos de magnetismo en función de la temperatura

### III.- PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 Medidas

##### 3.1.1 Medidas Espectroscópicas

Los espectros de resonancia magnética nuclear de protones (NMR-H<sup>1</sup>) para ligantes y el aldehído precursor se registraron en un aparato Varian T-60 usando cloroformo deuterado como solvente y tetrametilsilano (TMS) como referencia interna.

Los espectros infrarrojo de ligantes y complejos fueron tomados en pastillas de bromuro de potasio en el rango de 4000-200 cm<sup>-1</sup> en un aparato Perkin Elmer modelo 621.

Los espectros Ultravioleta-Visible para los complejos y ligantes respectivamente, fueron obtenidos en un espectrofotómetro Carl-Zeiss modelo DMR-22 y se usó mull de nujol sobre papel Whatman N° 52 para las medidas en sólido. En cubetas de cuarzo de un centímetro para soluciones en N,N dimetilformamida.

Los espectros Mossbauer para los complejos de hierro se obtuvieron en muestras de polvo fino y se registraron en un espectrofotómetro de aceleración constante, con una fuente de Co<sup>57</sup>, con 12 milicurie de



intensidad inicial, en una matriz de paladio.

La captación de rayos gamma se realizó con un detector Reutes-Stokes, conectado a un sistema de amplificación y selección Ortec. La acumulación de la información se llevo a cabo mediante un multicanal Canberra de 1024 canales.

Las medidas Mossbauer entre 77 K y 298 K de temperatura se realizaron en un termo de experimentación de nitrógeno líquido, que se encuentra acoplado a un sistema de vacío que esta compuesto por una bomba difusora modelo Leybodiff-Heraeus 410 y una bomba mecánica de vacío (31a).

Se usó hierro natural para calibrar la velocidad y nitroprusiato sódico  $\text{Na} [\text{Fe}(\text{CN})_5 \text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  como referencia para el valor del desplazamiento isomérico(I.S).

Los espectros fueron ajustados y simulados por un programa de análisis de efecto Mossbauer modificado para microcomputador (31b).

### 3.1.2 Medidas Magnéticas

#### a) Fase Sólida:

Las medidas de susceptibilidad magnética en sólido para los complejos se realizaron a temperatura ambiente y variable en una balanza Cahn-Ventron modelo RTL, la cual se muestra en figura 5, con un imán permanente de 6000 gauss; utilizando Tiosulfato de Trietilendiamina

Niquel(II), [Ni(en)]SO como referencia.

3 2 2

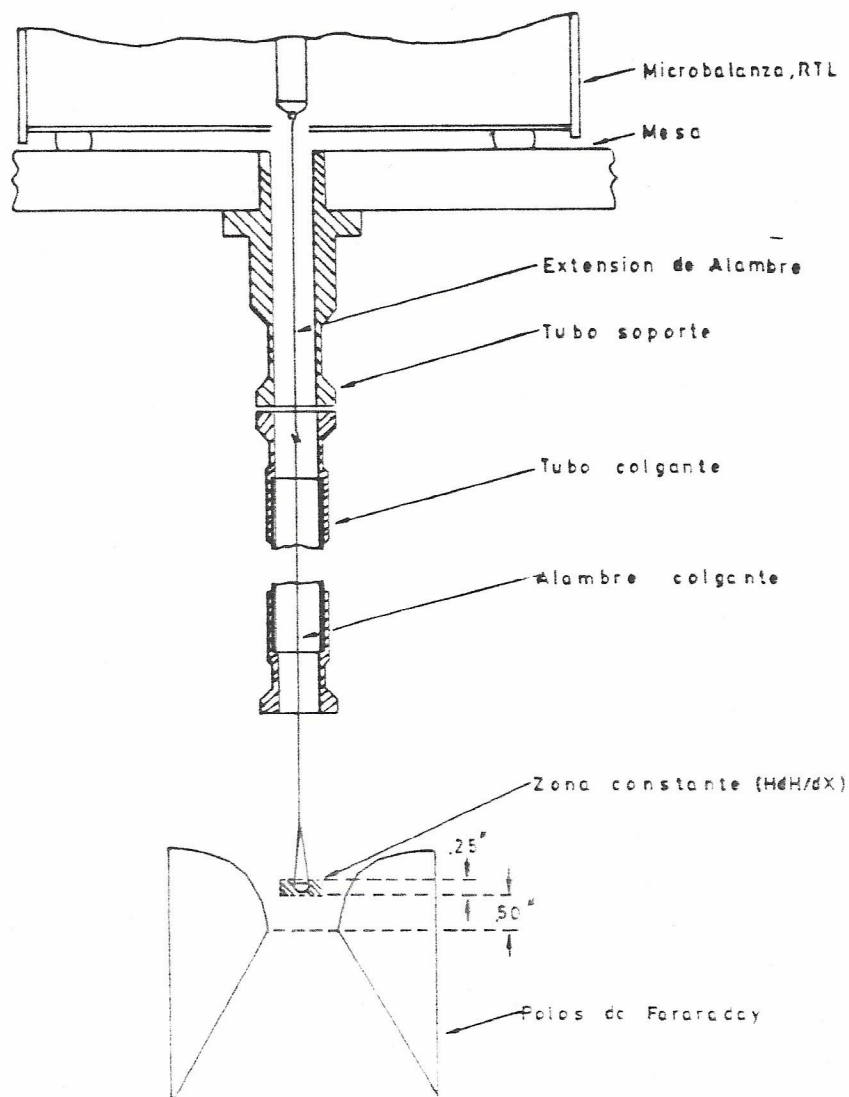


Fig 5. Electrobalaanza Cahn Ventron

Para las medidas entre 300 K y 430 K se usó la balanza descrita en la figura 5 a la cual se le adapta un reostato colocado en el tubo de vidrio que protege la

muestra. Se utilizó una termocupla de chromel-alumel cuya unión está referida a 0 °C, las diferencias de voltaje se midieron en un potenciómetro digital.

Las medidas a baja temperatura entre (150-300)K se realizaron mediante un sistema adaptado a la balanza, la cual se ilustra en la figura 6. Para medir las diferentes temperatura se usó una termocupla de cobre-constantan conectada a un potenciómetro Canadian Reserch Institute modelo TC-2B, el cual se calibró mediante la celda interna del potenciómetro.

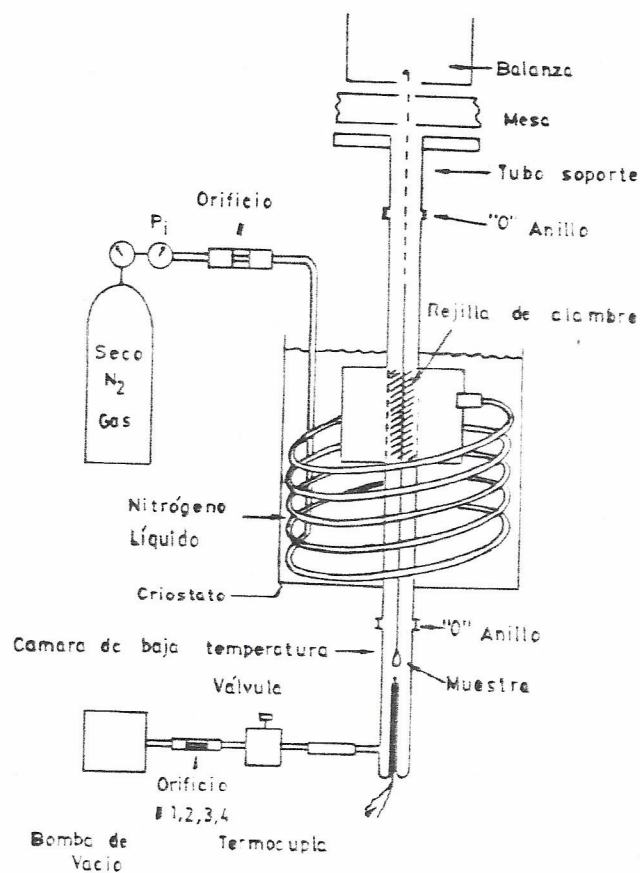


Fig 6. Electrobalanza para bajas temperatura

Para cada temperatura se realizaron cuatro medidas estadísticas.

Se calculó la susceptibilidad magnética por gramo de la muestra,  $X_g$ , a una temperatura dada, mediante la expresión

$$X_g = \frac{X_{st} * W_{st} * \Delta W_m}{\Delta W_{st} * W_m} \quad (1)$$

donde  $W_{st}$  y  $W_m$  son las masas de la referencia y muestra respectivamente. La masa se obtiene pesando 10 mg a 20 mg en una balanza analítica. Las variables  $\Delta W_m$  y  $\Delta W_{st}$  son las diferencias de masa con campo y sin campo magnético para la muestra y el estándar a una determinada temperatura. La susceptibilidad del estándar,  $X_{st}$  tiene un valor de  $11,04 \times 10^{-6}$  e.m.u.c.g.s a  $20^\circ\text{C}$ . La variación por grado  $\partial X/\partial T = -0,04 \times 10^{-6}$  e.m.u.c.g.s. (32).

En la actualidad la relación  $X_{st} * V_{st} / \Delta W_{st}$ , se encuentra tabulada (33), por lo tanto la expresión (1) queda como

$$X_g = \frac{z * \Delta W_m}{W_m} \quad (2)$$

donde  $z$  corresponde a la variación del estándar con la temperatura. De acuerdo a esto, para determinar la susceptibilidad magnética por gramo de la muestra, se debe

obtener la masa de esta y el efecto neto del campo magnético sobre ella

La susceptibilidad magnética molar,  $\chi_M$ , se calcula multiplicando la susceptibilidad magnética por gramo por la masa molar de la muestra. Una vez determinado el valor de la susceptibilidad magnética molar, el magnético efectivo,  $\mu_{eff}$ , en MB, se obtiene mediante la siguiente expresión

$$\mu_{eff} = 2,828(\chi_M * T)^{1/2} \quad (3)$$

donde:

T = temperatura absoluta

1MB =  $0,92731 \times 10^{-20}$  erg gauss<sup>-1</sup>.

#### b) Solución

Las medidas de susceptibilidad magnética en solución se hicieron por resonancia magnética de protones <sup>1</sup>RMNH. La técnica experimental está basada en el método de Evans (34), según la cual se mide desplazamiento químico de los núcleos de hidrógeno del ligante coordinado con sustancia paramagnética con respecto a una referencia externa del mismo ligante libre. Alternativamente se puede usar como referencia una línea de resonancia del solvente. En este caso se midió el desplazamiento de la línea del Dimetilsulfóxido(DMSO) en una solución de complejo con

respecto a la del DMSO puro usado como referencia externa , contenido, en un capilar sellado.

La expresión que permite conocer la susceptibilidad magnética de la muestra es la siguiente:

$$\chi_M = \frac{3 * \Delta f * M}{2 * m * f_i} \quad (4)$$

donde  $\Delta f = (\text{solvente} + \text{muestra}) - (\text{solvente puro})$ , expresado en Hz., M es la masa molar de la muestra, m es la masa de muestra por  $\text{cm}^3$  y  $f_i$  es la frecuencia del instrumento (100 MHz). El momento magnético se determina según la expresión (3) .

### 3.1.3 Medidas de Conductividad Eléctrica

Las medidas de conductividad eléctrica se realizaron utilizando un conductímetro radiometer modelo CDM-83 y un electrodo del tipo CDC-304, usando N,N dimetilformamida como solvente y manteniendo la temperatura a 25 °C en un baño termoregulado. El conductímetro se calibró con una solución de cloruro de sodio (NaCl) de concentración 0.05 %. Los datos obtenidos en la calibración corresponden a la conductancia específica (K), cuya unidades son Siemens/cm y la constante de la celda (k) en  $\text{cm}^{-1}$  .

Las conductancias específicas (K), para los complejos se obtuvo mediante el siguiente procedimiento: para cada complejo se preparó 25 ml de solución de concentración  $1 \times 10^{-3}$  molar, usando DMF como solvente, se agregó 10 ml del complejo a la celda, la solución se fué diluyendo y se registró los valores de las conductancias específicas a diferentes concentraciones.

La conductividad molar o equivalente,  $\lambda$ , en  $(S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1})$ , se calcula según :

$$\lambda = \frac{1000 * K}{C} \quad (5)$$

donde:

K = Conductancia específica en  $S \text{ cm}^{-1}$ .

C = Concentración en mol/l.

#### 3.1.4 Medidas de Peso Molecular.

Los Pesos moleculares se determinaron con un equipo Knauer, formado por una unidad electrónica de medición de temperatura y un osmómetro de presión de vapor. Se construyó una curva de calibración (lectura v/s molalidad), con bencilo (1,2-Difenil-1,2 etanodiona) como sustancia patrón y solvente DMF a una temperatura 90 °C. El Peso Molecular promedio de la sustancia desconocida se determina por interpolación en el gráfico de calibración.

### 3.1.5 Medidas Analíticas y Físicas de los complejos

#### a) Analíticas.

La determinación analítica de hierro se llevó a cabo haciendo uso de complexometría y absorción atómica.

El análisis del contenido de hierro en los complejos se realizó por valoración con una solución de etilendiamintetraacetato sal disódica (EDTA) 0.01 mol l<sup>-1</sup> usando ácido sulfosalísílico como indicador a pH = 2.5.

Las mediciones en absorción atómica se realizaron, tanto para patrones como para muestras a una longitud de onda de 248,3 nm con llama aire-acetileno.

Los datos analíticos de carbono, nitrógeno e hidrógeno para los complejos de hierro se realizaron en el laboratorio de microanálisis de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires, Argentina.

#### b) Medidas Físicas

Los puntos de fusión se midieron en un equipo Bristoline de la Arthur H. Thomas Company en placas de vidrio de 18x18 mm, usando un microscopio del tipo HWF 10x con un margen de error de  $\pm 0.1$  °C.



### 3.2 Reactivos y Materiales

Los reactivos utilizados en la síntesis del aldehído, ligantes, complejos y determinaciones complexométricas y absorción atómica fueron de calidad pro-análisis de procedencia Merck, Aldrich, Analar, Baker, Hopkin, y Willians Ltda.

Los solventes utilizados en espectroscopía ultravioleta y de resonancia magnética nuclear de protones son de calidad uvasol de procedencia Merck .

Los materiales, equipos y reactivos para desarrollar las etapas de síntesis y caracterización del aldehído, ligante y complejos se realizaron en el laboratorio de compuestos de coordinación de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile y la Facultad de Ciencias de la Universidad de Santiago.

El desarrollo de las medidas de magnetoquímica a temperatura variable entre 150 K y 430 K se realizaron en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Santiago y entre (150-2)K en la Universidad de Bourdeos, Francia, por el método Squid.

### 3.3 Métodos de Síntesis

#### 3.3.1 Síntesis del 5Bromo-Salicilaldehído

El aldehído precursor se sintetizó mediante el

siguiente procedimiento: 12.2 g (0.1mol) de salicilaldehído para síntesis, previamente purificado se diluyó con 30 ml de ácido acético y se hizo reaccionar con 5.1 ml de bromo, diluido en 10.2 ml de ácido acético. Se dejó en reposo bajo campana por espacio de una hora y luego se bajó la temperatura a 5°C por tres horas. Se obtuvo un precipitado amarillo compacto que se filtró y lavó con ácido acético. El agua madre se diluyó con agua destilada obteniéndose más precipitado. Ambos precipitados se lavaron separadamente con agua destilada; posteriormente se dejaron secar a temperatura ambiente, se cristalizaron y recrystalizaron en metanol, obteniéndose cristales de color blanco, cuyo punto de fusión es 104 °C ± 1 °C. El rendimiento fué de 11,1 g de 5Bromo salicilaldehído que corresponde a un 45 % de valor calculado.

### 3.3.2 Síntesis de Ligantes

Los ligantes se sintetizaron mediante el procedimiento ya informado (35), se disuelve el aldehído respectivo en etanol a 60 °C, posteriormente se agrega la anilina disustituída respectiva en el mismo solvente en una relación estequiométrica 1:1, se produce en forma inmediata la reacción de condensación que se ilustra en la figura (7). El precipitado que se obtiene, se mantiene a reflujo por dos horas. Se filtra y lava con etanol y mezcla

etanol/agua y se seca al vacío sobre pentóxido de fósforo en una pistola abderhalden a una temperatura de 60 °C

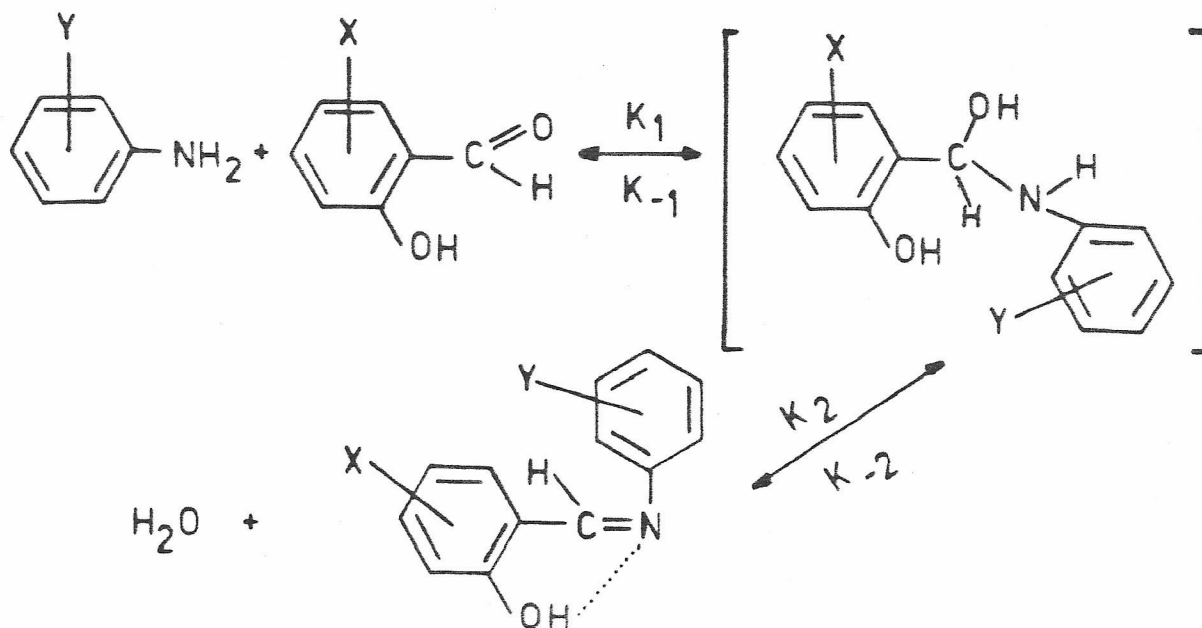


Fig 7. Reacción general para la obtención de ligantes  
 X=5 Bromo Y=2,4 Dicloro; 2,4 Dibromo; 2,4 Difluor;  
 2,4 Dimetil; 2,4 Dimetoxi; 2 Metil, 4 Bromo.

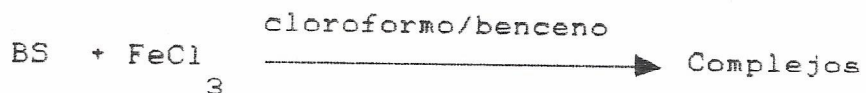
### 3.3.3 Síntesis de Complejos

Hay bastante información acerca de los métodos para la obtención de complejos con bases de Schiff derivados de salicilaldehidos(36,37). Las reacciones generales son:

- a) Sal metálica + Base de Schiff
- b) Sal metálica + Salicilaldehído + amina
- c) Base de Schiff + Fe(OH)<sub>3</sub>
- d) M(ligante)<sub>3</sub>X + Base
- e) M(xSAR)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O

Para cada procedimiento se debe tener en cuenta el período de reacción, temperatura, tipo de solvente, el metal o ligando, etc. En esta tesis se utilizó el método a), seguido por A. Earnshaw et al (37) introduciendo una pequeña modificación dado que los ligantes usados presentan una baja solubilidad en etanol, estos se disolvieron en benceno a temperatura ambiente y se agregó cloruro férrico en cloroformo, en una relación estequiométrica 1:1, se obtuvo un precipitado, que se filtró y lavó con éter de petróleo y mezcla éter de petróleo/cloroformo, y se secó al vacío en una pistola abderhalden con pentóxido de fósforo con reflujo de xileno.

La siguiente reacción esquematiza la obtención de los complejos de hierro (III).



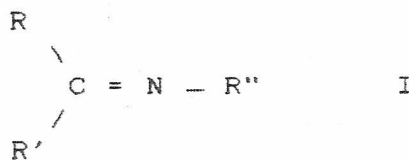
donde : BS = base de Schiff.

## VI.- RESULTADOS Y DISCUSION

### 4.1 Caracterización de los Ligantes

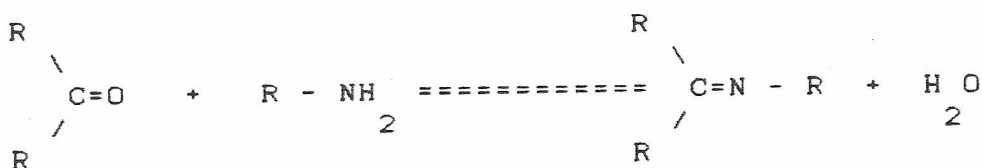
Considerando la importancia de las reacciones que involucran las bases de Schiff (38), tanto desde el punto de vista orgánico como inorgánico y analítico, ha sido de interés, de un tiempo a esta parte, incrementar el conocimiento de sus propiedades espectroscópicas y fisicoquímicas.

Las bases de Schiff corresponden a iminas N-sustituídas y pueden ser caracterizadas por la estructura presentada en el esquema I; el grupo -C=N- es llamado azometino y los radicales R, R' y R'' pueden ser grupos alquílicos, arílicos iguales o diferentes.



Estos compuestos se forman por condensación de una amina primaria y un compuesto carbonílico (cetona o aldehído), tal como se muestra en el esquema II. La reacción es reversible y alcanza el equilibrio en un tiempo

notablemente corto (39). Cuando la reacción se efectúa con una amina que posee además un átomo electronegativo adyacente al nitrógeno, que tiene un par de electrones no compartidos, el producto de la reacción puede ser aislado rápidamente.



#### Esquema 2. Síntesis de iminas N-sustituídas

Los compuestos del tipo I, desde el punto de vista de sus propiedades fisicoquímicas, son generalmente sólidos cristalinos, aunque algunos obtenidos de iminas alquílicas pueden ser líquidos oleosos. Por lo general, aquellos que contienen grupos aromáticos son coloreados.

El comportamiento ácido-base indica que son débilmente básicas, sin embargo, la presencia de un ácido o base fuerte generalmente provoca la hidrólisis, obteniéndose como productos, los precursores correspondientes.

#### 4.1.1 Propiedades Físicas de los Ligantes

Todos los ligantes fueron preparados por el método descrito en el punto 3.3.2 , los productos son sólidos de color amarillo , con la excepción de los obtenidos a partir de 5bromosalicilaldehído con 2,4 Dimetilánilina y 2,4 Dimetoxianilina que son de color amarillo-naranja y naranja, respectivamente. Los puntos de fusión se encuentran entre 106 °C y 154 °C .

En la tabla 1 se encuentran resumidas algunas propiedades físicas más características de estos sistemas.

Tabla 1.- Propiedades físicas de los ligantes del tipo  
5BrSA-Y-Anil

Ligantes Y	Color	Pto de Fusión	Rendi- miento %	Solubles en
4Br-2Me	amarillo	122	87	Acetona
2,4DiCl	amarillo	141	84	Benceno
2,4DiBr	amarillo	149	80	Diclorometano
2,4DiF	amarillo	154	70	Cloroformo
2,4DiMe	amarillo-naranja	114	85	DMF
2,4DiMeO	naranja	106	88	Metanol(*)
				Etanol(*)
				Eter de Petro- leo (**)
				n-hexano(**)
				agua(**)

(\*) Algo soluble. (\*\*) Insoluble.

#### 4.1.2 Espectros de Resonancia Magnética Nuclear de Protones <sup>1</sup> (RMNH ) para los Ligantes

Antes de realizar la asignación de las señales más características de las bases se procedió a identificar las señales de los precursores que participan en la formación de los ligantes.

En la figura 8a. se muestra el espectro de resonancia magnética nuclear prótonica para el 5bromosalicilaldehído. Se observa una señal a 6.9 ppm ( $J=8\text{hz}$ ,  $J=2\text{hz}$ ) asignable al protón Ha. En 7.5 ppm se observa un doblete ( $J=2.5\text{hz}$ ) asignable a Hb. Asimismo, a 7.6 ppm se aprecia un singulete asignable a Hc; todos protones correspondientes al anillo aromático. Finalmente se puede ver dos singuletes ubicados en 9.8 ppm y 10.9 ppm pertenecientes al protón aldehídico e hidroxílico, respectivamente.

En la figura 8b. se muestra el espectro para 2,4 Dicloroanilina, en él se puede visualizar un singulete ancho a 4 ppm asignable a los protones N-H. Los protones anulares muestran absorción a campo más bajo; así, se observa un doblete a 6.6 ppm asignado al Ha ( $J=8\text{hz}$ ). En 7.06 ppm se puede apreciar doblete-doblete ( $J=8\text{hz}$ ,  $J=3\text{hz}$ ) asignable a Hb. Por último, un doblete ( $J=2.5\text{hz}$ ) aparece en 7.26 ppm perteneciente a Hc. Si comparamos el espectro



de la base 5BrSA-DiClAnil que se muestra en la figura 8c, se puede observar que no aparecen las señales características de los protones de los compuestos precursores (hidrógeno aldehídico de 5bromosalicialdehído y N-H de las anilinas), véase las figura 8a y 8b. Sin embargo, se puede apreciar que la base, a diferencia de sus precursores, presenta dos singlete con los siguientes corrimientos químicos  $\delta=12.86$  ppm y  $8.49$  ppm correspondientes al protón fenólico y azometino, el área bajo la curva indica que cada singlete pertenece sólo a un protón (figura 8c). Por otro parte, aparece un multiplete originado por los aromáticos en la zona de (6.6 - 7.5)ppm.

El análisis de los espectros de resonancia magnética nuclear sólo se restringió al estudio de las señales más características. Una señal a bajo campo atribuída al protón hidroxílico (-OH) y la otra a campo más alto perteneciente al protón azometino (-N=C-H).

Los resultados de resonancia magnética protónica para los ligantes se encuentran resumidos en la tabla 2.

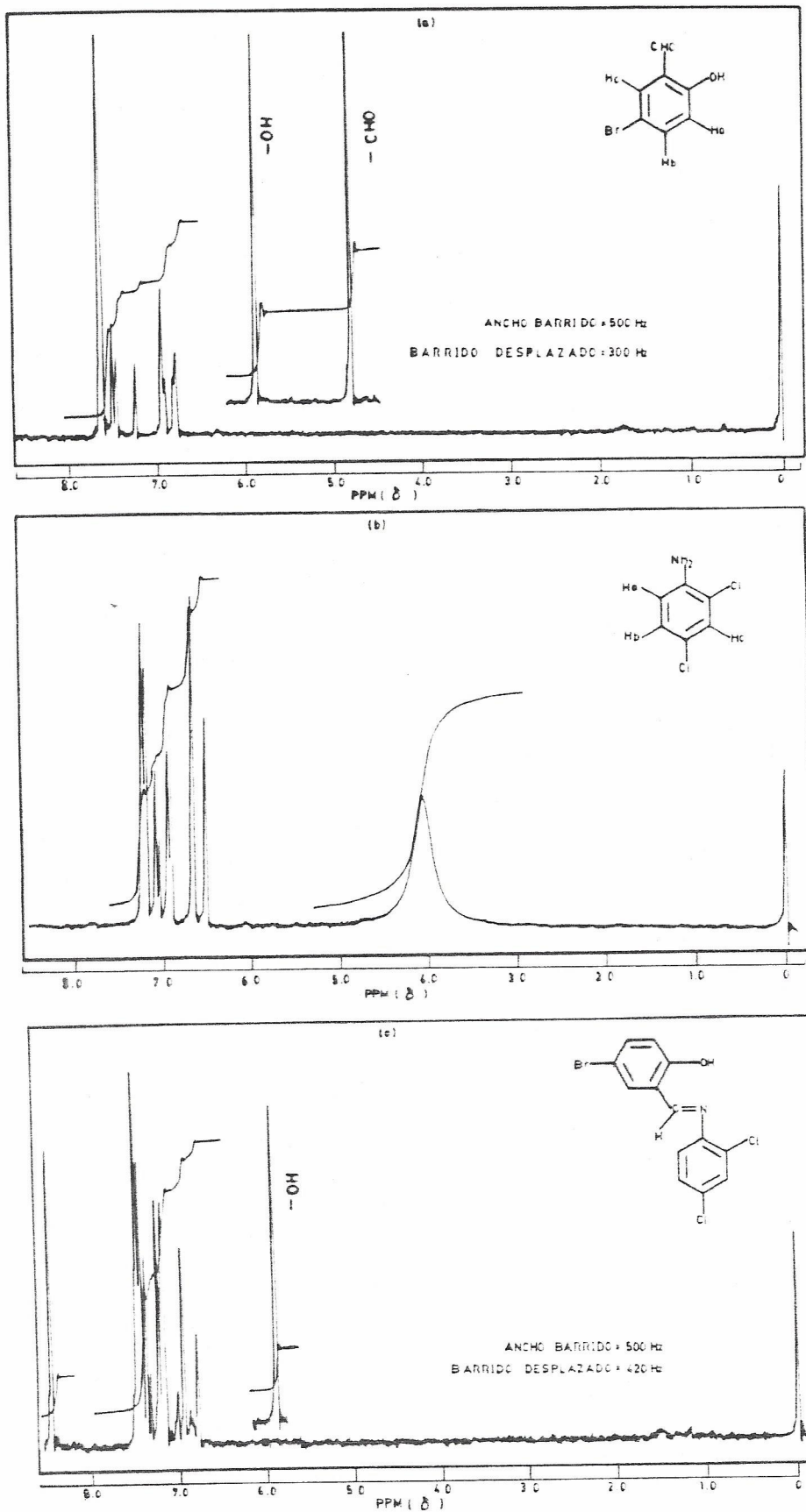


Fig 8. Espectros de resonancia magnética nuclear protónica  
 a) 5Bromosalicilaldehído, b) 2,4 Dicloroanilina,  
 c) 5BrSA-2,4DiClAnil.

Tabla 2.- Datos de RMNH<sup>1</sup> en solución de CDCl<sub>3</sub>

( $\delta$  , desplazamiento químico en p.p.m)

Ligantes	H -C=N-	OH-N
5BrSA-2Me,4BrAnil	8.47	13.91
5BrSA-2,4DiClAnil	8.46	12.91
5BrSA-2,4DiBrAnil	8.49	12.86
5BrSA-2,4DiFAnil	8.50	12.86
5BrSA-2,4DiMeAnil	8.50	13.65
5BrSA-2,4DiMeOAnil	8.61	14.10

De los resultados resumidos en la tabla 2 y del análisis realizado a todos los espectros de la serie se pueden destacar los siguientes hechos.

Se observa una señal multiplete centrada entre 6.5 p.p.m y 7.5 p.p.m, el área bajo de la curva, integra para seis protones. El sistema aromático corresponde a dos anillos bencénicos trisustituídos, con tres sustituyentes diferentes en posición asimétrica formando un sistema del tipo ABC, tanto para los protones del anillo del salicilaldehído y de la anilina, originando un acoplamiento complejo y significativo.

Por otra parte, se observan variaciones importantes en los desplazamientos químicos por presencia de los diferentes tipos de sustituyentes presentes en la anilina.

Estos sistemas muestran, a diferencias de los encontrados en otros sistemas análogos (40,41), el predominio del tautómero enol-imino en las condiciones experimentales presentes dado que las señales observadas para el protón azometino y protón hidroxílico son singulete. Este tipo de comportamiento está de acuerdo con lo informado para las bases N-metil-2-hidroxi-3-acetonaftona imina (42), N-aryl-ortohidroxiacetofenona imina (43) y derivadas de salicilaldehído y anilina (44).

#### 4.1.3 Espectros Infrarrojos de los Ligantes

El análisis de los espectros infrarrojos también considera en una primera etapa, la caracterización de las bandas más representativas de los precursores que participan en la formación de las bases.

En la figura 9a. se muestra el espectro IR para el aldehído precursor. En la zona de  $1800-1600 \text{ cm}^{-1}$ , se encuentra una señal aguda de fuerte intensidad a  $1670 \text{ cm}^{-1}$  atribuida a la vibración de estiramiento del grupo carbonilo (45), esta banda se encuentra acompañada por otra ubicada aproximadamente a  $1650 \text{ cm}^{-1}$  atribuida a vibraciones

de estiramiento C=C del anillo bencénico. La otra característica de la absorción del grupo funcional aldehído, es la presencia de dos bandas débiles debidas a vibraciones de estiramiento C-H que se encuentran a 2880 y 2925  $\text{cm}^{-1}$ . La presencia de esta dos bandas se debe a la forma estiramiento simétrico y asimétrico del enlace C-H con el enlace C=O. La banda ancha en la zona 3000-3500  $\text{cm}^{-1}$  ha sido asignada a la vibración de estiramiento del grupo hidroxilo (45,46). En la región 800-600  $\text{cm}^{-1}$  es destacable un señal ancha que puede ser atribuída a la vibración de deformación del OH (45,47).

En el espectro de la 2,4 Dicloroanilina (ver figura 9b). Se puede observar dos señales aproximadamente a 3220 y 3420  $\text{cm}^{-1}$ , típicas de aminas primarias que corresponden a la vibraciones de estiramiento simétricas y asimétricas del N-H (45,47). En la zona intermedia se aprecia una señal ancha de mediana intensidad, que pertenece a la vibración de deformación N-H, la cual se encuentra centrada a 1620  $\text{cm}^{-1}$  y una señal a más baja frecuencia atribuída a una vibración de estiramiento C=C del anillo aromático, situada en 1590  $\text{cm}^{-1}$ . Por último entre 600-800  $\text{cm}^{-1}$  se observa una señal de mediana intensidad que corresponde a una frecuencia de flexión N-H (45,47).

Si comparamos los espectros de los precursores

9a y 9b con los de la base respectiva ( figura 9c), se puede observar que el último no presenta la señal proveniente de la vibración de estiramiento del enlace C=O del grupo funcional aldehídico, ni tampoco aquellas originadas por las frecuencias vibracionales de alargamiento y flexión N-H proveniente de la anilina. Estos hechos se utilizaron como criterio para verificar la formación de los ligantes junto con los resultados obtenidos por (RMN-H<sup>1</sup>).

En la región 2000-1000 cm<sup>-1</sup> se puede observar una banda ubicada a 1615 cm<sup>-1</sup> asignable al estiramiento del grupo VC=N. Para ligantes del tipo R-C=N-R en que R=alifático, esta señal se ha encontrado en la región 1690-1640 cm<sup>-1</sup> (48). Sin embargo, para ligantes en que R es arilo, nuestro caso, se ha observado que esta se desplaza a menores frecuencias (VC=N, 1610 cm<sup>-1</sup> a 1620 cm<sup>-1</sup>), lo cual se debería a una pérdida de energía en su enlace por efecto de conjugación, véase tabla 4, (49,50,51,52).

Las señales 1550 y 1580 cm<sup>-1</sup> han sido asignadas a vibraciones de estiramiento C=C de los anillos aromáticos. La señal a 1350 cm<sup>-1</sup> se puede atribuir a vibraciones de estiramiento del enlace C-N (53).

Se ha encontrado discrepancia en la literatura para asignar la frecuencia de estiramiento del enlace C-O (54,55). La asignación que aquí se hace se encuentra basada

en los trabajos de sistemas similares (51,52,53) y corresponde a aquella que aparece a  $1275 \text{ cm}^{-1}$ .

Los espectros infrarrojos de los ligantes presentan un extenso acoplamiento vibracional, lo cual hace que la asignación de las bandas presente cierto grado de dificultad. La asignación de algunas de ellas se realizó desde el punto de vista de la coordinación y han sido comparadas con sistemas similares descritos en la literatura (44).

Se han asignado las frecuencias más características en relación a los estiramientos  $\nu_{\text{C=N}}$ ,  $\nu_{\text{C=C}}$ ,  $\nu_{\text{N-C}}$ ,  $\nu_{\text{C-O}}$  y cuyos valores se encuentran resumidos en la tabla 3.

Se observa que la posición de las frecuencias fundamentales no muestran cambios significativos con respecto a la naturaleza de los sustituyentes en la anilina y salicilaldehído.

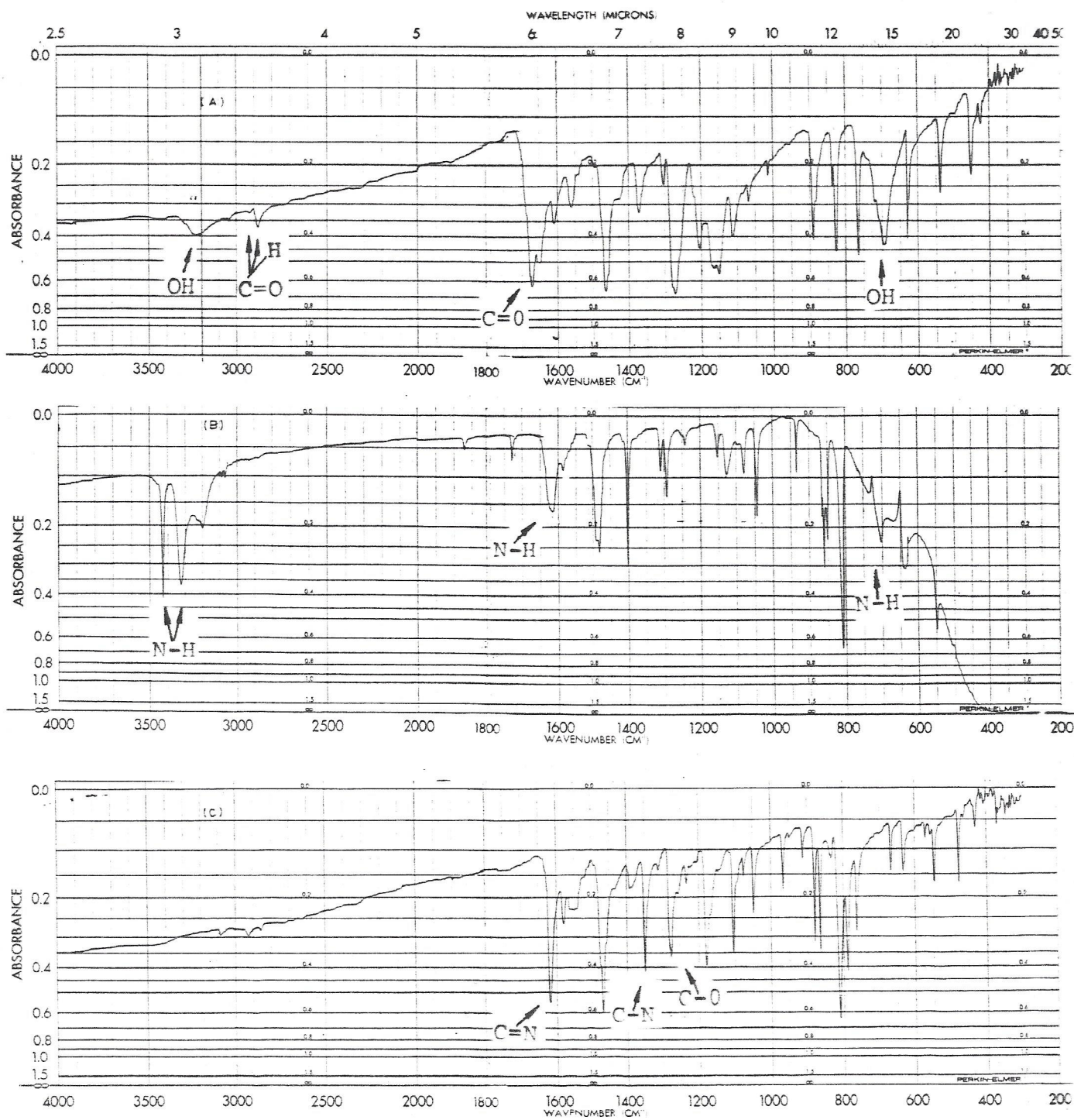


Fig 9. Espectros infrarrojos a) 5Bromosalicilaldehído  
 b) 2,4 Dicloroanilina c) 5BrSA-2,4DiClAnil.



Tabla 3.- Frecuencias vibracionales de los ligantes sintetizados, en  $\text{cm}^{-1}$

Ligantes	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{C=C}}$	$\nu_{\text{N-C}}$	$\nu_{\text{C-O}}$
5BrSA-2Me,4BrAnil	1610	1580	1345	1275
5BrSA-2,4DiClAnil	1615	1580	1350	1275
5BrSA-2,4DiBrAnil	1612	1570	1350	1280
5BrSA-2,4DiFAnil	1620	1595	1350	1280
5BrSA-2,4DiMeAnil	1615	1600	1350	1279
5BrSA-2,4DiMeOAnil	1618	1600	1345	1275

De acuerdo a las características estructurales de los sistemas estudiados debería esperarse una frecuencia de estiramiento correspondiente al modo vibracional del OH libre en la región de los  $3500\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ ; la cual debería desaparecer por coordinación. Sin embargo, esta banda no se observa, ya que todos los ligantes presentan una banda intermedia de mediana intensidad en la región  $2700\text{ cm}^{-1}$  que, por comparación con sistemas análogos (56), ha sido atribuida al modo vibracional del OH asociado.

El ensanchamiento y desplazamiento de la banda, con respecto al modo vibracional del OH libre, se debería a la formación de un puente intramolecular formado entre el protón fenólico y el nitrógeno azometino.

#### 4.1.4 Espectros Ultravioleta-Visible para los Ligantes

Los espectros ultravioleta de ligantes fueron tomados en n-hexano, etanol, dimetilformamida. En la tabla 4 se encuentra la posición de las bandas con sus respectivos coeficientes de extinción molar.

Tabla 4.- Datos ultravioleta para bases de Schiff del tipo  
5BrSA-YAnil

Ligante	solvente	Bandas/nm (log $\epsilon$ )		
Y				
2Me,4Br	n-hexano	355(3.89)	268(3.88)	235(4.20)
	etanol	355(3.96)	270(3.98)	235(4.28)
	DMF	355(3.93)	280(3.97)	
2,4DiCl	n-hexano	360(4.01)	270(3.98)	235(4.41)
	etanol	360(3.74)	265(3.81)	225(4.12)
	DMF	355(3.82)	280(3.84)	
2,4DiBr	n-hexano	365(3.85)	274(3.94)	235(4.22)
	etanol	350(4.33)	265(4.42)	225(4.68)
	DMF	350(3.95)	270(3.94)	
2,4DiF	n-hexano	350(3.79)	270(3.87)	230(4.16)
	etanol	350(3.77)	270(3.83)	225(4.16)
	DMF	355(3.95)	270(3.90)	
2,4DiMe	n-hexano	355(3.99)	268(3.94)	230(4.31)
	etanol	355(3.90)	265(3.85)	230(4.23)
	DMF	350(3.90)	270(3.85)	
2,4DiMeO	n-hexano	365(4.28)		220(4.43)
	etanol	360(3.88)		230(4.00)
	DMF	360(4.05)		

De acuerdo a los resultados resumidos en la tabla 4, se puede inferir que los espectros presentan un mismo patrón de banda, distinguiéndose tres bandas intensas en n-hexano, etanol y solamente dos bandas en dimetilformamida, debido a una limitante de tipo experimental, ya que este solvente absorbe en esta zona, no pudiéndose observarse la banda de la base que aparece a longitudes de ondas menores. Este comportamiento se puede apreciar también en los espectros que se muestran en la figura 10, para el ligante 5BrSA-2,4DiBrAnil

Dentro de los ligantes estudiados un caso especial lo constituye el 5BrSA-2,4DiMetoxi ya que solamente presenta dos bandas en n-hexano y etanol y una en DMF, debido fundamentalmente, a que una de ella presenta un gran ensanchamiento con lo cual cubre la banda que podría encontrarse en la zona intermedia

La banda que se encuentra en el rango de 370-350 nm ha sido atribuida al cromoforo C=N (57,58,59) y la posición de esta banda se ha comprobado por hidrólisis (60). Las otras dos bandas son asignadas a transiciones  $\pi-\pi^*$  (56).

Se debería esperar una banda débil en el rango 430-475 nm, presente en los espectros de N-alquildiminas, asignada a la existencia de un enlace intramolecular (61). En los espectros de nuestro ligantes esta banda no se

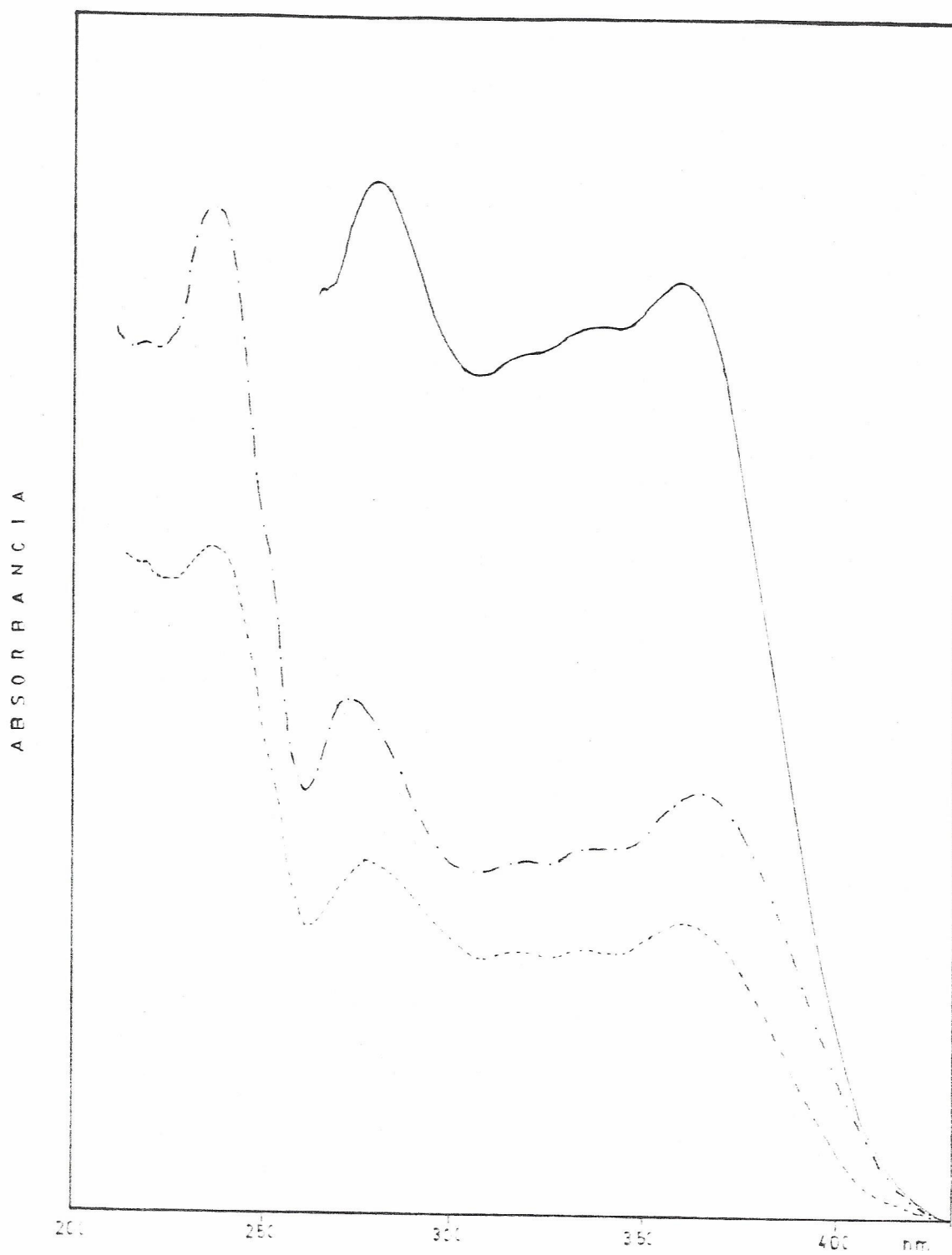


Fig 10. Espectros ultravioleta en Dimetilformamida(—);  
n-hexano(-.-); y etanol(--)) para el ligante  
5BrSA-2,4DiBrAnil.

observa debido al predominio del tautómero enol-imino en solución.

De acuerdo a los resultados en UV-Visible podemos establecer que la banda atribuida al cromoforo C=N no es afectada por el tipo solvente.

También es posible observar que la estructura de banda, no es sensible a la naturaleza de los sustituyentes de la anilina y salicilaldehído.

#### 4.2 Caracterización de los Complejos en Fase Sólida

##### 4.2.1 Datos Analíticos, Rendimiento y Propiedades Físicas

En las tablas 5 y 6 se resumen los datos de punto de fusión, rendimiento, porcentaje de hierro, carbono, hidrógeno e nitrógeno, estos últimos son consistentes con la fórmula mínima  $FeLCl_2$ .

Tabla 5.- Datos de rendimiento y punto de fusión para los complejos del tipo  $FeLCl_2$ .

Complejos	Rendimiento	Pf/°C
$Fe(5BrSA-2Me,4BrAnil)Cl_2$	68.24	235
$Fe(5BrSA-2,4DiClAnil)Cl_2$	47.32	240
$Fe(5BrSA-2,4DiBrAnil)Cl_2$	46.40	245
$Fe(5BrSA-2,4DiFAnil)Cl_2$	44.80	238
$Fe(5BrSA-2,4DiMeAnil)Cl_2$	55.75	210
$Fe(5BrSA-2,4DiMeOAnil)Cl_2$	66.64	220

Tabla 6.- Datos de porcentaje experimental y teórico de hierro, hidrógeno, nitrógeno, carbono para los complejos del tipo  $FeLCl_2$ .

Complejos L	% Experimental				% Calculado			
	C	H	N	Fe	C	H	N	Fe
5BrSA-2Me,4Br	33.33	2.07	2.90	11.90	33.98	2.03	2.83	11.28
5BrSA-2,4DiCl	32.75	1.53	3.01	12.20	33.16	1.50	2.97	11.86
5BrSA-2,4DiBr	27.73	1.28	2.55	10.03	27.89	1.26	2.50	9.97
5BrSA-2,4DiF	34.87	1.68	3.20	13.00	35.65	1.61	3.19	12.75
5BrSA-2,4DiMe	41.80	3.05	3.18	13.03	41.90	3.04	3.25	12.98
5BrSA-2,4DiMeO	39.05	2.95	3.00	12.08	39.00	2.83	3.03	12.01

#### 4.2.2 Espectros Infrarrojos de los Complejos

La asignación de las frecuencias vibracionales en estos sistemas es bastante compleja debido al extenso acoplamiento vibracional existente. La asignación hecha se realizó solamente tomando en cuenta los modos vibracionales que están directamente involucrados en la coordinación del ligante al ión metálico, estas frecuencias son las de estiramiento  $\nu_{C=N}$  y  $\nu_{C-O}$ .

La tabla 7, resume estas frecuencias las cuales son comparadas con respecto al respectivo ligante.

Tabla 7.- Frecuencias vibracionales características  $\nu_{C=N}$  y  $\nu_{C-O}$  de los complejos  $FeLCl_2$

Complejos	$\nu_{C=N}$	$\nu_{C-O}$	$\Delta\nu_{C=N}$	$\Delta\nu_{C-O}$
$Fe(5BrSA-2Me, 4BrAnil)Cl_2$	1630	1265	+20	- 10
$Fe(5BrSA-2, 4DiClAnil)Cl_2$	1625	1270	+10	- 5
$Fe(5BrSA-2, 4DiBrAnil)Cl_2$	1628	1272	+16	- 8
$Fe(5BrSA-2, 4DiFAnil)Cl_2$	1638	1270	+18	-10
$Fe(5BrSA-2, 4DiMeAnil)Cl_2$	1632	1270	+17	- 9
$Fe(5BrSA-2, 4DiMeOAnil)Cl_2$	1628	1270	+10	- 5
$\nu$ Complejos	$\Delta\nu$ [Complejos-Ligantes]		en $cm^{-1}$	

En comparación con los datos de los ligantes (véase tabla 3), se puede apreciar que la frecuencia  $\nu_{\text{C=N}}$  sufre un desplazamiento hacia mayores energías en los complejos con respecto al ligante, sucediendo todo lo contrario para la frecuencia  $\nu_{\text{C-O}}$  la cual se desplaza hacia menores energía.

Esto se aprecia en la figura 11 del espectro  $\text{Fe}(\text{5BrSA-2Me}_4\text{BrAnil})\text{Cl}$  que muestra los cambios de intensidad y de corrimiento de las frecuencias  $\nu_{\text{C=N}}$  y  $\nu_{\text{C-O}}$  con respecto al ligante como producto de la coordinación.

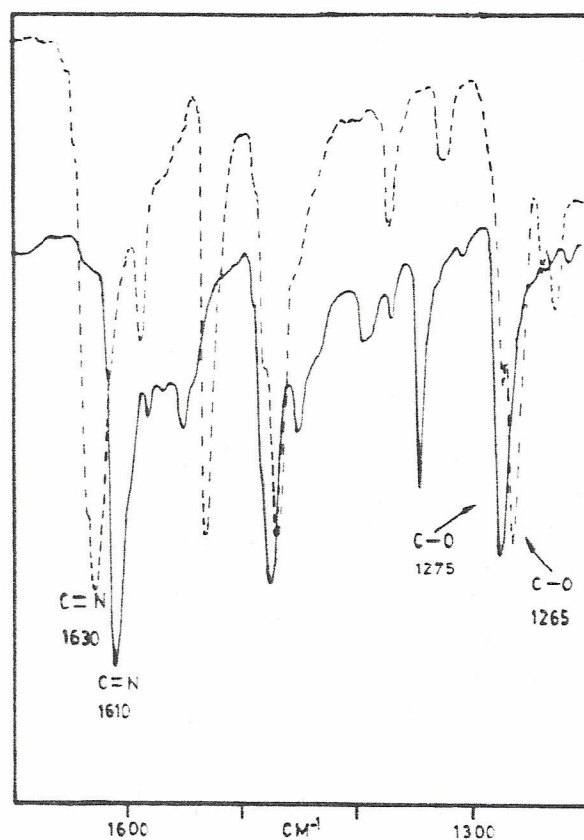


Fig 11. Espectros para el ligante:  $\text{5BrSA-2Me}_4\text{BrAnil}$  (—) y su complejo de hierro(III):  $\text{Fe}(\text{5BrSA-2Me}_4\text{BrAnil})\text{Cl}$  (---)



En otros sistemas parecidos se ha observado todo lo contrario (62), la frecuencia  $\nu_{C=N}$  sufre un corrimiento hacia menores energías cuando se produce la coordinación y la frecuencia  $\nu_{C-O}$  se desplaza hacia mayor energía, esto es, por formación de un anillo quelato de seis miembros, con cierto carácter de deslocalización  $\pi$  y la de un sistema de resonancia, donde participan orbitales  $d\pi$  del ión metálico central y orbitales  $\pi$  de los ligantes (54,63,64,65).

El modelo anteriormente descrito no explicaría porque las frecuencias de estiramiento  $\nu_{C=N}$  y  $\nu_{C-O}$  en los sistemas estudiados sufren corrimientos hacia mayor y menor energía respectivamente, cuando se produce la coordinación, este fenómeno podría deberse a los siguientes motivos

a) Al cambio de esteoquometría que presentan estos sistemas, lo cual lleva a que el hierro(III) presente mayor carácter de ácido de Lewis, lo que induce a que el tipo de hibridación que presenta el nitrógeno azometino cambie. Estudios realizados en bases de Schiff y nitrilos han demostrado que la frecuencia estiramiento,  $\nu_{C=N}$ , aumenta cuando el nitrógeno azometino dona el par electrónico no compartido a ácidos de Lewis ( $H$ ,  $BF_3$ ) con rehibridación del nitrógeno. Este comportamiento se encuentra apoyado por cálculo ab-initio y de coordenadas normales en que se

demonstró que la longitud de enlace decrece e incrementa la constante de fuerza para el enlace azometino ( 72).

b) Al predominio de un sólo tautómero cuando se produce la coordinación; o bien a ambos efectos.

Se ha realizado un asignación tentativa para las vibraciones metal-ligante, en este caso,  $\nu_{\text{Fe-N}}$ ;  $\nu_{\text{Fe-O}}$ ;  $\nu_{\text{Fe-Cl}}$  terminal y puente resumidas en la Tabla 8. Estas bandas son de baja intensidad y aparecen en la zona comprendida entre 600-200  $\text{cm}^{-1}$  y se encuentran ausentes en el espectro del ligante libre. Para los complejos las asignaciones han sido realizadas basadas en los trabajos de Nakamoto (66,67), Sharma (68) y Djordjevic (69) encontrándose la frecuencia vibracional  $\nu_{\text{Fe-N}}$  en el rango de 410-600  $\text{cm}^{-1}$  y la frecuencia vibracional  $\nu_{\text{Fe-O}}$  entre 420 y 390  $\text{cm}^{-1}$ . Respecto de la frecuencia vibracional  $\nu_{\text{Fe-Cl}}$  terminal y puente la asignación hecha se encuentra basada sobre sistemas similares informados en la literatura (11,66,70). Las bandas de absorción indicadas no serían puras y corresponderían a vibraciones con acoplamiento con armónicos de anillos aromáticos. La figura 12 muestra la superposición de los espectros entre el ligante libre y el complejo  $\text{Fe}(\text{5BrSA-2Me}, \text{4BrAnil})\text{Cl}$  en la zona metal-ligante.

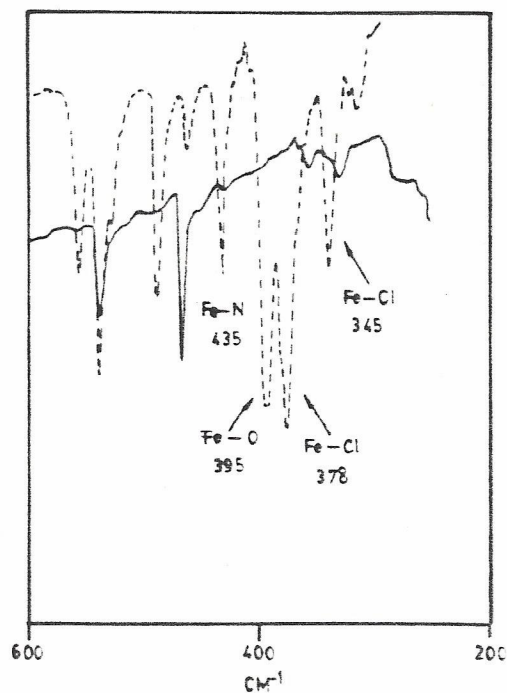


Fig 12. Espectros infrarrojos para el ligante :  
 5BrSA-2Me,4BrAnil(—) y su complejo de hierro(III):  
 $\text{Fe}(\text{5BrSA-2Me,4BrAnil})\text{Cl}$  . zona metal-ligante.

2

Tabla 8.- Frecuencias vibracionales características ( $\text{cm}^{-1}$ ),  
 en la zona metal-ligante para los complejos  $\text{FeLCl}$

2

Complejos	$\nu_{\text{Fe-N}}$	$\nu_{\text{Fe-O}}$	$\nu_{\text{Fe-Cl}}$
$\text{Fe}(\text{5BrSA-2Me,4BrAnil})\text{Cl}$ 2	435	395	378   345
$\text{Fe}(\text{5BrSA-2,4DiClAnil})\text{Cl}$ 2	445	400	382   348
$\text{Fe}(\text{5BrSA-2,4DiBrAnil})\text{Cl}$ 2	428	400	380   345
$\text{Fe}(\text{5BrSA-2,4DiFAnil})\text{Cl}$ 2	475	395	380   350
$\text{Fe}(\text{5BrSA-2,4DiMeAnil})\text{Cl}$ 2	440	395	382   355
$\text{Fe}(\text{5BrSA-2,4DiMeOAnil})\text{Cl}$ 2	470	395	380   352

El análisis vibracional también ha permitido descartar la posibilidad que los complejos formen estructuras poliméricas a través de puente del tipo oxo, ya que los espectros no presentan una banda ancha intensa comprendida entre  $780-570 \text{ cm}^{-1}$ , atribuida al estiramiento antisimétrico del enlace Fe-O-Fe (71).

Por otra parte, dado el extenso acoplamiento vibracional que presentan tanto los ligante como los complejos en la zona de los  $800 \text{ cm}^{-1}$ , no es posible obtener información sobre la estructura del complejo, ya que se debería esperar una banda simple para los complejos monoméricos y tres bandas de absorción en el caso de la formación de especies diméricas (24).

Por los datos de las tablas 7,8 así como por lo que se observa en las figuras 11 y 12 es posible afirmar que:

i) La ausencia de la banda OH en los complejos y el corrimiento observado tanto para las frecuencias  $\nu_{C=N}$  y  $\nu_{C-O}$  y la presencia de las frecuencias  $\nu_{Fe-Cl}$  permiten sugerir que la coordinación del ión metálico no se produce a través del centro donador  $N O$ , como es lo usual, sino que presentarían una esfera de coordinación formada por  $N, O, Cl$ , de los cuales dos cloro son comunes a ambos monómeros que forman el dímero propuesto en la figura 22.

ii) Existen cambios en la posición de la frecuencia  $\nu_{Fe-N}$ ,

que podrían ser interpretados en términos de un reforzamiento provocado probablemente por la presencia de los diferentes sustituyentes presentes en la anilina, siendo mayor este reforzamiento en los derivados, fluorado y metoxilado, menor en el bromado, observándose para los otros derivados un reforzamiento intermedio. Con respecto a la frecuencia  $\nu_{\text{Fe-O}}$  no se observan diferencias significativas.

#### 4.2.3 Espectros Electrónicos para los Complejos

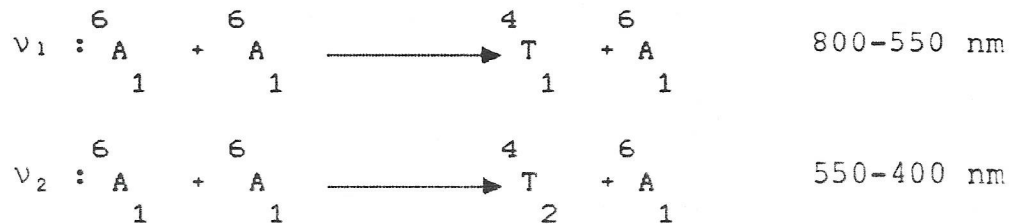
La información que se puede obtener de la estructura de los complejos a partir de los espectros electrónicos es limitada, debido, fundamentalmente a que las transiciones d-d en hierro(III),  $S=5/2$ , con un estado base  ${}^6A_1$ , están prohibidas por spin (ver fig 1.) y por la regla de Laporte, de aquí que las bandas que presentan los espectros sean débiles, lo cual dificulta realizar las asignaciones de las transiciones que dan origen a las bandas observadas. No obstante, los espectros electrónicos de los complejos sintetizados presentan bandas con intensidad intermedia tal como se aprecia en el espectro del complejo  $\text{Fe}(\text{5BrSA-2,4DiClAnil})\text{Cl}$ , figura 13. En el cual se pueden observar tres bandas con una intensidad mediana, ubicadas en 17.6 kK (568 nm), 22.1 kK (452 nm), 26.3 kK (380 nm), respectivamente.

La estructura de banda, posición e intensidad en

los sistemas estudiados, es análogo a lo informado para complejos del tipo  $\text{Fe}(\text{Salen})(\text{im})$  donde  $\text{Salen} = \text{N}'_2\text{N}$  etilensalicilaldeminato,  $\text{im} = \text{imidazol}$ , el cual presenta una banda de 22 kK y otra en la zona 25 kK, correspondiente a sistemas diméricos con simetría pseudooctaédrica(26,27,28,73).

Shugar et al (74) y Reiff et al (75) han observado el mismo patrón de banda en complejos diméricos que presentan en su estructura puente del tipo Fe-O-Fe.

Las dos bandas que presenta el espectro(ver fig. 13) en la región del visible podrían ser asignada tentativamente a las transiciones



De acuerdo a la asignación hecha por Murray (36) en sistemas diméricos, quien postula que las transiciones que están prohibidas por spin aumentan su intensidad debido a una interacción spin-spin, este mecanismo por el cual la intensidad de las transiciones ópticas aumenta se denomina excitación simultánea del par(ESP).

La tercera banda ubicada 23.6 kK (380 nm) puede ser asignada, posiblemente, a una banda de transferencia de carga entre el metal y el ligante y/o bandas intraligante (12,25).

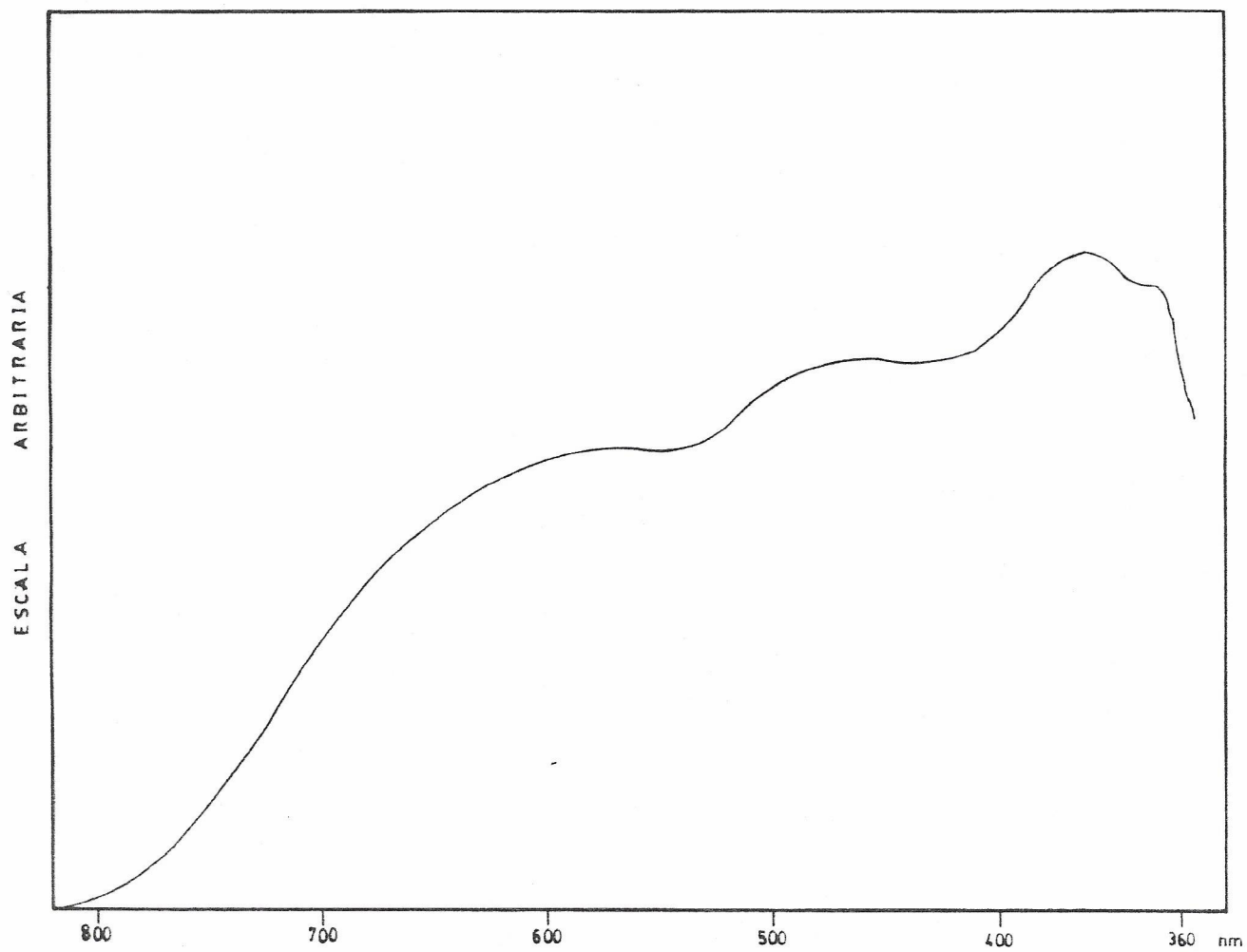


Fig 13. Espectro de reflectancia para el complejo:  
 $\text{Fe}(5\text{BrSA}-2,4\text{DiClAnil})\text{Cl}_2$ . Fase sólida

La tabla 9 resume los datos de los espectros electrónicos en fase sólida

Tabla 9.- Datos de espectros electrónicos fase sólida de los complejos  $\text{FeLCl}_2$ , en Kilokayser(kK)

Complejos	Bandas/kK		
$\text{Fe}(\text{5BrSA-2Me,4BrAnil})\text{Cl}_2$	17.8	22.4	26.3
$\text{Fe}(\text{5BrSA-2,4DiClAnil})\text{Cl}_2$	17.6	22.1	26.3
$\text{Fe}(\text{5BrSA-2,4DiBrAnil})\text{Cl}_2$	17.2	22.4	26.4
$\text{Fe}(\text{5BrSA-2,4DiFAnil})\text{Cl}_2$	16.6	22.3	26.3
$\text{Fe}(\text{5BrSA-2,4DiMeAnil})\text{Cl}_2$	16.1	20.8	26.4
$\text{Fe}(\text{5BrSA-2,4DiMeOAnil})\text{Cl}_2$	14.7	20.0	26.3

Los resultados de la tabla 9 muestran que la posición de las bandas cambian con la naturaleza del sustituyente presente en la anilina, observándose que los derivados halogenados ejercen un campo ligante mayor que los derivados metoxilados y metilados, estos últimos, por presentar mayor tamaño podrían estar afectando en el empaquetamiento, provocando el comportamiento observado. Por otra parte, estos resultados no pueden correlacionarse fácilmente con lo observado por espectroscopía Mossbauer, infrarrojo y magnetoquímica.



#### 4.2.4 Medidas Magnetoquímicas a Temperatura Ambiente

Los datos de susceptibilidad magnética y momento magnético a temperatura ambiente que se encuentran resumidos en la tabla 10.

Tabla 10.- Datos de susceptibilidad magnética y momentos magnéticos para los complejos sintetizados

Complejos	T/K	$\chi \times 10^3$ M	$\mu_{\text{eff}}/\text{MB}$
Fe(5BrSA-2Me,4BrAnil)Cl <sub>2</sub>	298	1.25	5.46
Fe(5BrSA-2,4DiClAnil)Cl <sub>2</sub>	298	1.31	5.59
Fe(5BrSA-2,4DiBrAnil)Cl <sub>2</sub>	298	1.28	5.52
Fe(5BrSA-2,4DiFAnil)Cl <sub>2</sub>	298	1.26	5.48
Fe(5BrSA-2,4DiMeAnil)Cl <sub>2</sub>	298	1.27	5.51
Fe(5BrSA-2,4DiMeOAnil)Cl <sub>2</sub>	298	1.15	5.23

En la tabla 10, se puede observar el valor del momento magnético, el cual se encuentra entre 5.23-5.59 MB. Estos valores son característicos para complejos hierro(III) alto spin, equivalente a cinco electrones desapareados y que presentan estructuras diméricas, de acuerdo a la clasificación hecha por Gullioti y Casella (24) para complejos de hierro (III) derivados de salicilaldehído y bases de Schiff cuadridentadas .

#### 4.2.5 Estudio de Magnetoguímica a Temperatura Variable

Las evidencias experimentales mencionadas y analizadas anteriormente nos llevaron a realizar un estudio de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura con la finalidad de obtener mayor información estructural que confirmará las características estructurales evidenciadas por espectroscopía infrarroja, ultravioleta-visible y de momento magnético a temperatura ambiente.

La figura 14 muestra el gráfico del momento magnético en función de la temperatura para el complejo  $\text{Fe}(\text{5BrSA-2,4DiClAnil})\text{Cl}$ .

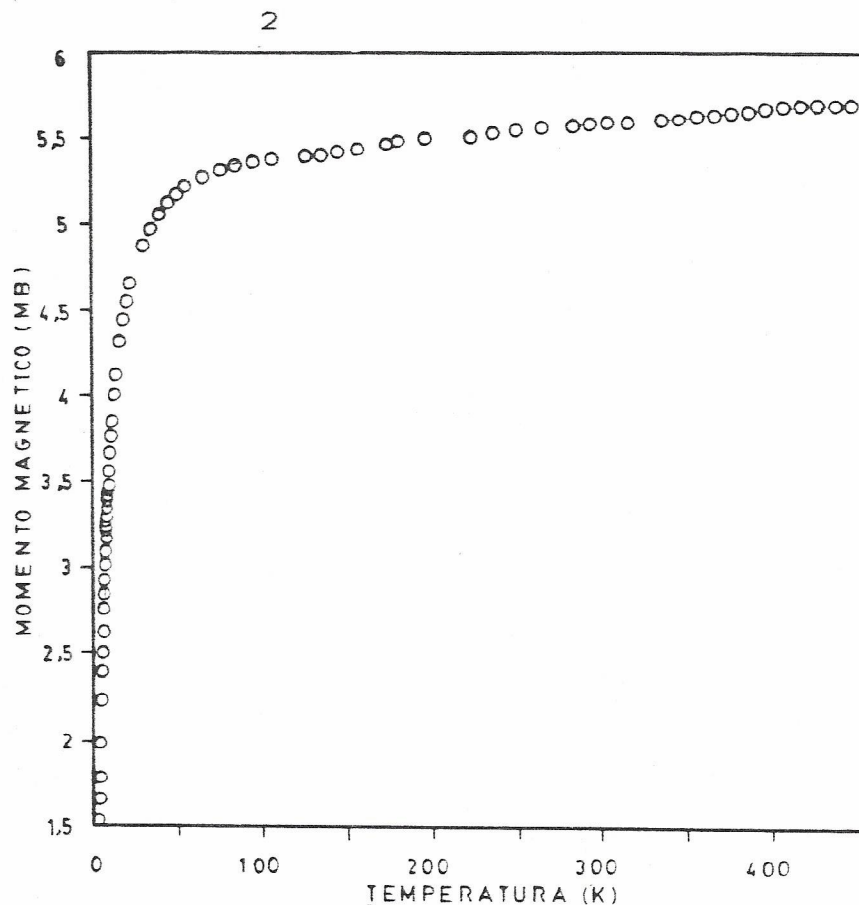


Fig 14. Variación del momento magnético en función de la temperatura del complejo  $\text{Fe}(\text{5BrSA-2,4DiClAnil})\text{Cl}$

Se observa que entre 40 K y 430 K el momento magnético cambia suavemente desde 5.5 MB hasta 4.8 MB con la temperatura, sin embargo, a temperaturas menores que 40 K el momento magnético disminuye bruscamente, lo cual sería indicativo de un acoplamiento antiferromagnético entre núcleo de hierro.

Este tipo de comportamiento ha sido observado en haluros y complejos con iones metálicos de la primera serie de transición y cuyo acoplamiento a través de puente, ocurre a temperaturas menores que 50 K, ya que el tipo de interacción que presentan son relativamente débiles (76,77,78).

En la figura 15 se muestra un gráfico de la variación del inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura. Se observa una linealidad que no pasa por el origen, permitiendo inferir que el complejo sigue la ley de Curie-Weiss ( $X_m = C/(T + \theta)$ ), sobre 40 K, con un valor de  $\theta = -12,51$  K. El signo de theta apoyaría la sugerencia que el complejo presenta interacción antiferromagnética, debido a que su estructura es dimérica. Los valores de  $\theta$  se encuentran resumidos en la tabla 11 y son semejante aquellos informados para sistemas que presentan este tipo de interacción (79,80).

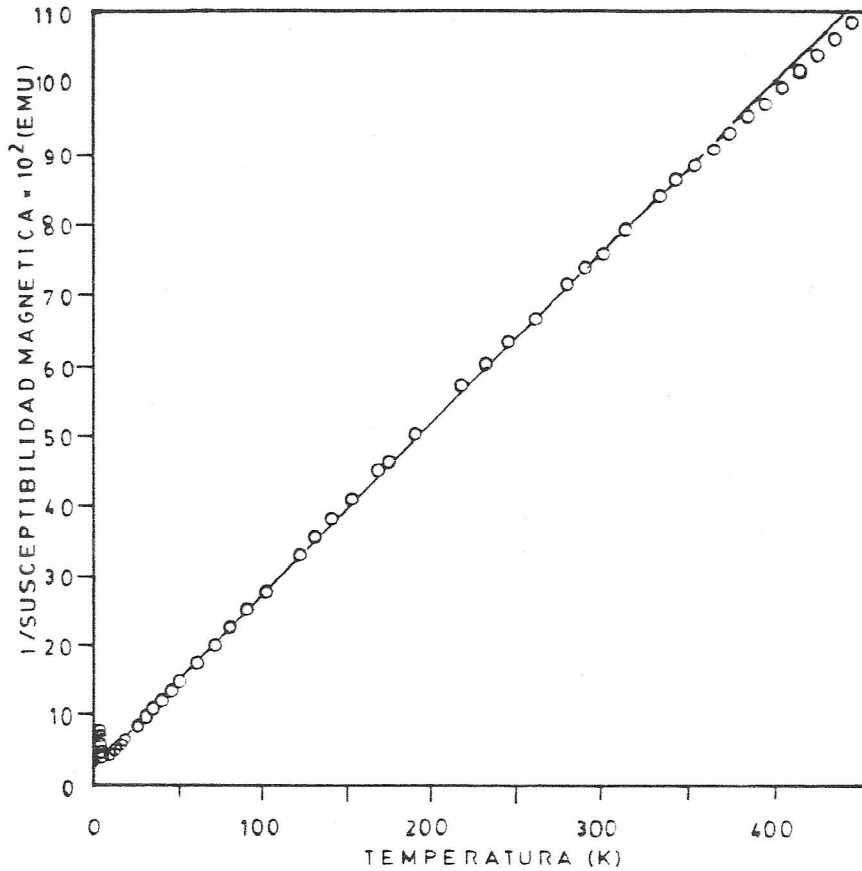


Fig 15. Variación de  $X_M$ , en función de la temperatura del complejo:  $Fe(5BrSA-2,4DiClAnil)Cl_2$ .

Este comportamiento antiferromagnético se puede apreciar más claramente en el gráfico (ver figura 16) que muestra la variación de la susceptibilidad con la temperatura en la zona de 40 K a 2 K; la susceptibilidad aumenta hasta alcanzar un valor máximo a una temperatura característica, temperatura de Neél ( $T_N$ ) que para este caso es 5,2 K, para luego disminuir rápidamente con la disminución de la temperatura. Por encima de  $T_N$ , el complejo se

comporta como una sustancia paramagnética.

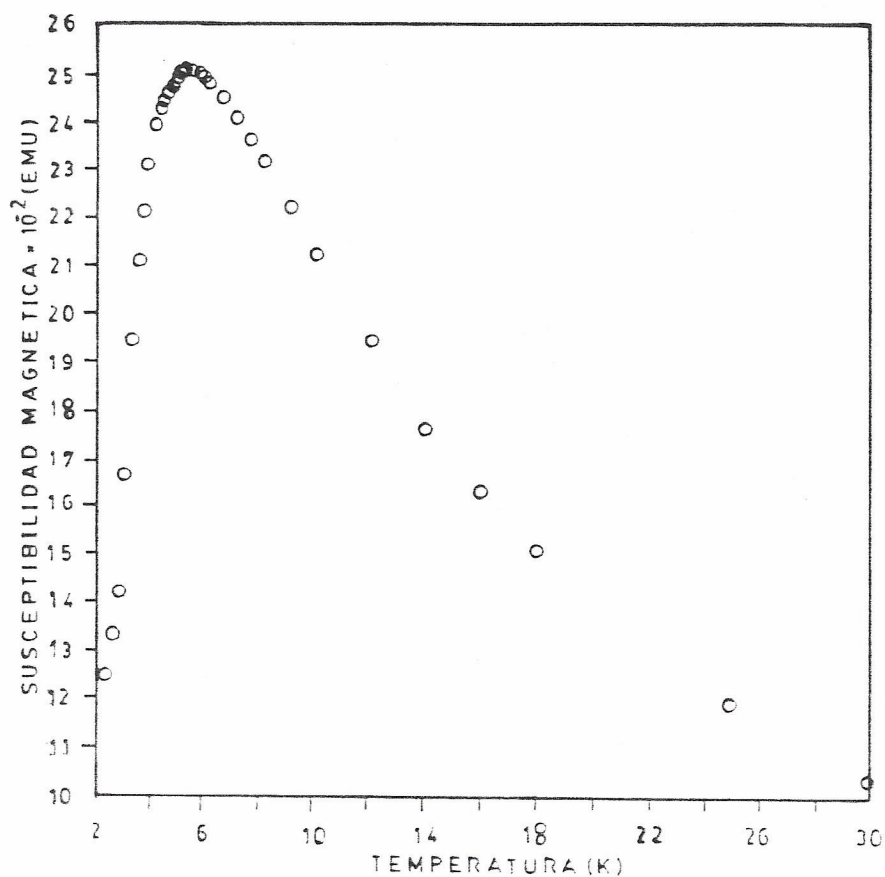


Fig 16. Variación de  $X_M$  con la temperatura en la zona de 40 K a 2 K del complejo  $\text{Fe}(\text{5BrSA-2,4DiClAnil})\text{Cl}_2$

La susceptibilidad magnética en función de la temperatura se aprecia en la figura 17, para todos los complejos que fueron estudiados en la zona 40 K y 2 K.

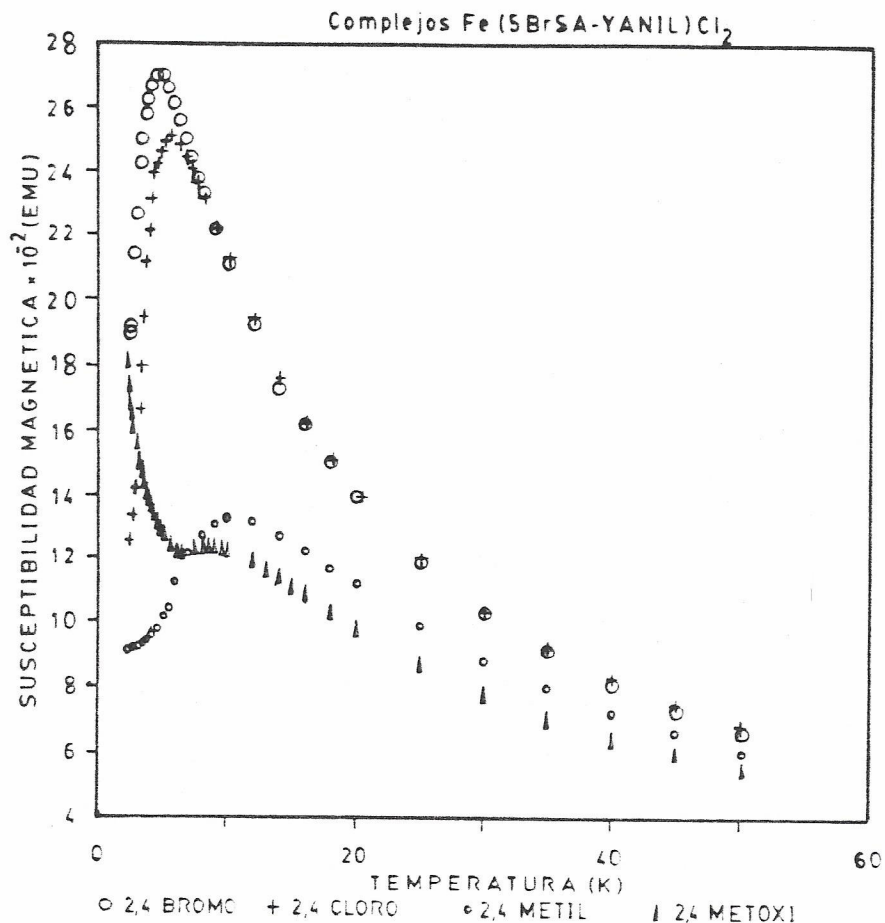


Fig 17. Variación de la susceptibilidad con la temperatura entre 40 K y 2 K de los complejos Fe(5BrSA-YAnil)Cl<sub>2</sub> donde Y=2,4DiBr(O); 2,4DiCl(+); 2,4DiMe(o); 2,4DiMeO(Δ).

En ella podemos observar que el tipo de curva presentada es semejante para todos los derivados excepto para el complejo Fe(5BrSA-2,4DiMeOAnil)Cl<sub>2</sub> el cual tiene un comportamiento distinto bajo los 10 K

Los valores de las temperaturas de Neél se encuentran tabulados en la tabla 11. La razón  $\theta/T$  nos permite tener una idea del campo molecular creado por las

interacciones del tipo AA y/o BB. Estos valores se encuentran en la tabla 11 y son del mismo orden de magnitud que los obtenidos para  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ , que presentan un empaquetamiento similar, donde los valores son  $-2.0$ , y  $-1.5$  respectivamente (30).

Las constantes de acoplamiento (J), se obtuvieron ajustando las curvas experimentales obtenidas de los datos susceptibilidad magnética en función de la temperatura, con la expresión matemática deducida por Wojciechowski (81) para sistemas que presentan interacción magnética en los cuales participan dos centro metálicos con spin igual a  $5/2$ . La expresión que da cuenta de la susceptibilidad es:

$$\chi_M = \left( \frac{N g^2 \beta^2}{kT} \right) \frac{100 + 60A + 28B + 10C + 2D}{11 + 9A + 7B + 5C + 3D + E} \quad (6)$$

donde N, g,  $\beta$ , k, T representan : Número de Avogrado, Factor de Lande, Magneton de Bohr, Constante de Boltzman, y la temperatura respectivamente, los términos exponenciales vienen representado como  $A = \exp(-5J/kT)$ ;  $B = \exp(-7J/kT)$ ,  $B_1 = \exp(-9J/kT)$ ;  $C = \exp(-12J/kT)$ ;  $D = \exp(-14J/kT)$ ;  $E = \exp(-15J/kT)$  y J es la constante de acoplamiento.

El método de ajuste utilizado en esta simulación fué previamente desarrollado por Latorre (31).

En la figura 18 se muestra el resultado del ajuste realizado al complejo  $\text{Fe}(\text{5BrSA-2,4DiClAnil})\text{Cl}_2$ , la mejor curva teórica se obtiene con un valor de  $J = -2.6 \text{ cm}^{-1}$

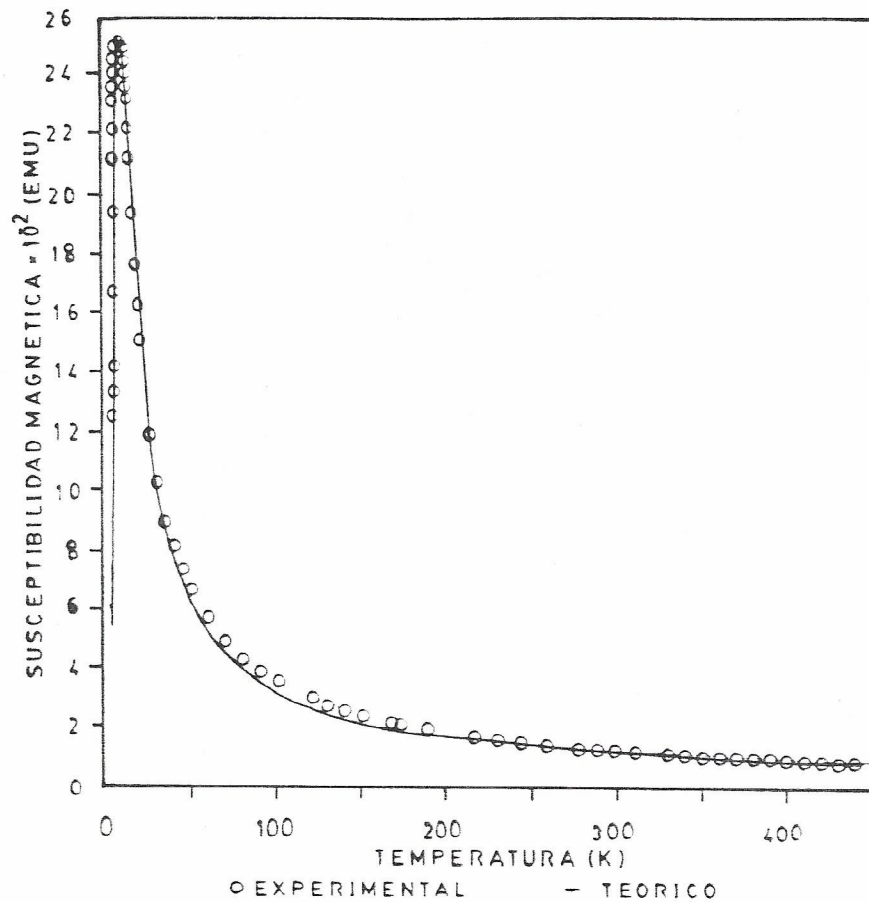


Fig. 18 Curva experimental (o) y Teórica (-) de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para el complejo  $\text{Fe}(\text{5BrSA-2,4DiClAnil})\text{Cl}_2$



La curva experimental del complejo  $\text{Fe}(\text{5BrSA-2,4DiMeOAnil})\text{Cl}$  no respondió satisfactoriamente al ajuste, por eso fué necesario hacer una modificación a la ecuación dada anteriormente, quedando estructurada de la siguiente forma:

$$\frac{X}{M} = \left( \frac{Ng \beta^2}{KT} \right) \frac{110+60A+28B+10C+2D}{11+9A+7B+5C+3D+E} * (1-\emptyset) + \left( \frac{35N\beta^2}{KT} \right) \emptyset \quad (7)$$

donde  $\emptyset$  es un término que ha sido introducido por Holm et al (82) y Matsumoto et al (79) para explicar el paramagnetismo residual que presentan algunos dímeros a bajas temperaturas.

El resultado del ajuste realizado con esta ecuación para el complejo  $\text{Fe}(\text{5BrSA-2,4DiMeOAnil})\text{Cl}$ , lo podemos apreciar en la figura 19.

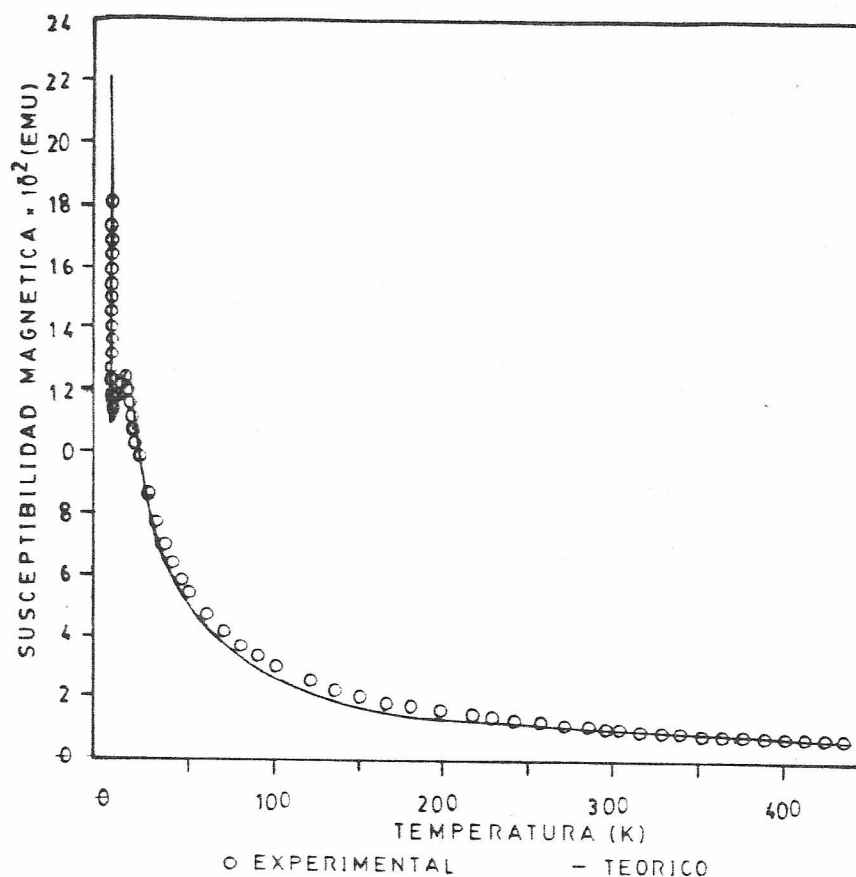


Fig 19. Curva experimental (o) y teórica de  $X_M$  v/s T para el complejo  $\text{Fe}(\text{5BrSA-2,4DiMeOAnil})\text{Cl}_2$

La mejor simulación se obtiene con un valor de  $j = -4,74 \text{ cm}^{-1}$  y  $\theta = 0.0076$ . Este valor por impureza paramagnética es menor comparado con los obtenidos para los complejos diméricos  $[\text{Fe}(\text{Salen})]_2$  y  $[\text{Fe}(\text{ClL})_2(\text{BPh})_2]$  donde los valores de  $\theta$  son 0.0198, 0.015, respectivamente (79,80).

Estos últimos presentan un mayor paramagnetismo residual, que se manifiesta alrededor de 50 K en la curva susceptibilidad en función de la temperatura, mientras que en nuestro sistema se observa bajo 10 K (ver figura 17).

De acuerdo con los valores de las constantes de acoplamiento que se encuentran resumidas en la tabla 11 y comparados con lo informado para sistemas diméricos análogos que presentan grupos puente dihidroxi (84,85,86,87), dialkoxi (25,88,89) y p-quinona (90), es posible inferir que el tipo de acoplamiento que presentan estos complejos es débil, debido probablemente, a que el acoplamiento se produce a través de puente cloro, tal como se muestra en la figura 22. En este tipo de acoplamiento indirecto, vía puente, no existe la posibilidad que ocurra superposición directa de los orbitales de los iones metálicos, por lo tanto, la magnitud de la interacción magnética producida se debe posiblemente, al ángulo que forman los puentes cloro con el hierro.

La tabla 11, resume los valores de  $\theta$  y temperatura de Néel y constantes de acoplamiento.

Tabla 11.- Valores de  $\theta$ , temperatura de Néel  $T_N$  y constantes de acoplamiento  $J$ , para los complejos sintetizados

Complejos	$T_N$	$\theta$	$\theta/T_N$	$J(\text{cm}^{-1})$
$\text{Fe}(\text{5BrSA-2Me,4BrAnil})\text{Cl}_2$	*	-33,30	*	*
$\text{Fe}(\text{5BrSA-2,4DiClAnil})\text{Cl}_2$	5,2	-12,51	2,40	-2,62
$\text{Fe}(\text{5BrSA-2,4DiBrAnil})\text{Cl}_2$	4,2	-10,36	2,46	-2,44
$\text{Fe}(\text{5BrSA-2,4DiFAnil})\text{Cl}_2$	*	-37,74	*	*
$\text{Fe}(\text{5BrSA-2,4DiMeAnil})\text{Cl}_2$	10,0	-17,74	1,77	-3,85
$\text{Fe}(\text{5BrSA-2,4DiMeOAnil})\text{Cl}_2$	8,5	-19,00	2,23	-4,74

\* Valor no determinado

#### 4.2.6 Estudio por Espectroscopía Mossbauer de los Complejos

Con la finalidad de obtener información acerca del estado de oxidación del átomo de hierro, la simetría de su entorno estructural y la naturaleza del enlace químico involucrado, en los complejos sintetizados, se realizó un estudio por espectroscopía Mossbauer. Los parámetros obtenidos por esta técnica, corrimiento químico,  $\delta$ , desdoblamiento cuadrupolar,  $\Delta E$ , el ancho de línea  $\Gamma$  y la intensidad entrega información que da cuenta del estado en que se encuentra el hierro y su entorno.

En la tabla 12 se dan los parámetros Mossbauer para las especies estudiadas. Los valores de desplazamiento químico, tanto a temperatura ambiente como a 77 K son característicos de iones férrico que presentan estado base  $6A_1$ . Un corrimiento similar ha sido observado en sistemas pseudooctaédrico que presentan esfera de coordinación  $NO_2$  (36).

Por otro lado, se observa que los desplazamientos químicos a temperatura ambiente son afectados por la naturaleza de los sustituyentes presente en la anilina. Se debe esperar que el grado de covalencia por sustituyente aumente en el orden,  $F, Br, Cl, CH_3O, CH_3$ , esto se observa en la serie, siendo el mayor valor para el derivado fluorado y menor valor para el metilado. De todas maneras no hay diferencias notables en los corrimientos

químicos debido posiblemente a efecto de retrodonación que compensan los efecto de donación metal-ligante.

Tabla 12.- Parámetros Mossbauer para los complejos  
 $\text{Fe}(\text{5BrSA-Y-Anil})\text{Cl}$   
 2

Compuesto Y	T	$\delta$	$\Delta E$	$\Gamma_1$	$\Gamma_2$	A1	A2
2Me,4Br	295	0.50	0.42	0.42	0.57	3.86	4.20
	77	0.53	0.39	0.38	0.39	3.05	3.74
2,4DiCl	295	0.52	0.54	0.32	0.50	9.23	12.64
	77	0.58	0.50	0.29	0.27	7.19	7.27
2,4DiBr	295	0.53	0.54	0.37	0.63	8.18	12.06
	77	0.55	0.50	0.34	0.49	6.40	9.45
2,4DiF	295	0.66	0.59	0.62	0.83	5.81	6.76
	77	0.62	0.41	0.52	0.44	2.20	3.24
2,4DiMe	295	0.46	0.37	0.37	0.59	4.72	6.34
	77	0.55	0.37	0.32	0.42	5.30	3.30
2,4DiMeO	295	0.50	0.29	0.31	0.42	5.02	8.39
	77	0.60	0.20	0.29	0.31	3.86	4.01

$\delta$  = corrimiento químico respecto al nitroprusiato de Na.  
 $\Delta E$  = desdoblamiento cuadrupolar.  $\Gamma_n$  = ancho de línea ;  
 $n = 1$  , línea a menor velocidad relativa ;  $n = 2$  , línea  
 a mayor velocidad relativa.  $A_n$  = area de cada línea.  $\delta$ ,  
 $\Delta E$ ,  $\Gamma$  en mm/s, T = k.

El desdoblamiento cuadrupolar disminuye en forma leve en toda la serie al bajar la temperatura a 77 K, lo cual indicaría que la estructura tiende a ordenarse. La

magnitud del desdoblamiento es pequeña, y comparable con lo observado en especies diméricas similares, tales como  $\text{Fe}(\text{Salen})_2$   $\text{O}$  y  $\text{Fe}(\text{N,N etilenbis}(\text{salicilamina}) \text{OH})_2$  (91,83).

En la figura 20 se muestran los espectros Mossbauer a diferentes temperatura para el complejo  $\text{Fe}(\text{5BrSA-2,4DiClAnil})_2\text{Cl}$ . A temperatura ambiente, el espectro presenta un doblete asimétrico, el cual persiste a 170 K. Al bajar la temperatura, aumenta la señal menos intensa y queda totalmente simétrica a 77 K.

Del estudio realizado a la serie, aquellos que presentan el espectro totalmente simétrico a 77 K son los derivados de la 2,4 Dicloro y 2,4 Dimetoxi; mientras que los otros derivados, aún a esa temperatura, muestran una leve asimetría en las líneas espectrales. Este fenómeno que presentan los espectros Mossbauer con la variación de la temperatura también ha sido observada en algunos complejos de hierro(III) derivados de bases de Schiff tridentadas (11) y tetradentadas (92).

En general, los espectros de los complejos de hierro(III) presentan una línea o a lo más dos líneas simétricas (es decir, el mismo ancho y intensidad), rara vez estos presentan la intensidad y el ancho diferente, como lo observado nuestros sistemas.

Este fenómeno podría deberse al efecto Goldanskii-Karyagin, el cual se produce por una

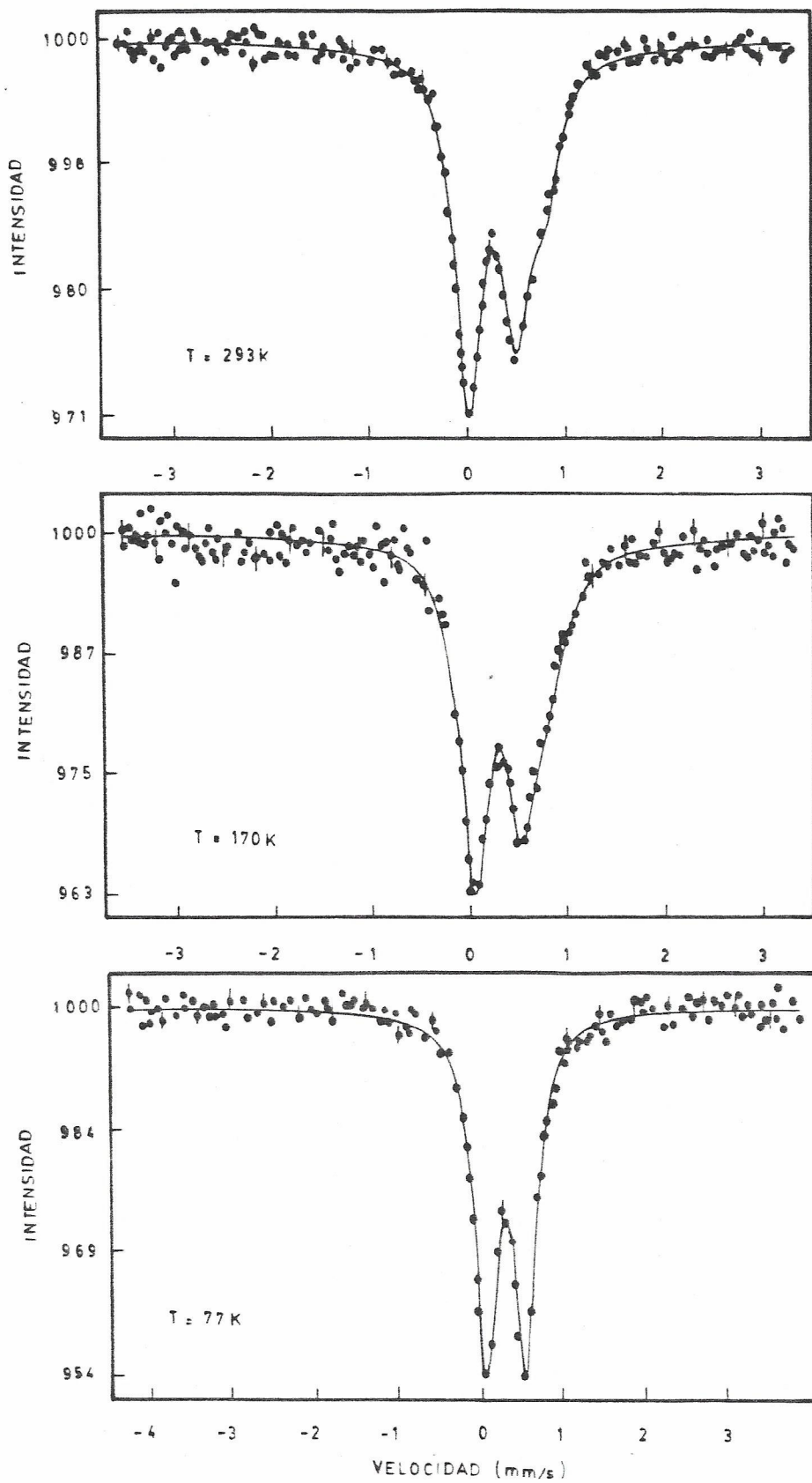


Fig 20. Dependencia con la temperatura de los espectros Mossbauer del complejo  $\text{Fe}(\text{5BrSA-2,4DiClAnil})\text{Cl}$ .



anisotropía vibracional, la cual se ve reflejada en la intensidad relativa de las líneas. Estos autores han demostrado que cuando existe anisotropía vibracional, la probabilidad de las transiciones se encuentra dada por la siguiente relación (93).

$$\frac{i\pi}{i\sigma} = \frac{\int_0^\pi I_\pi(\theta) f'(\theta) \text{sen}(\theta) d\theta}{\int_0^\pi I_\sigma(\theta) f'(\theta) \text{sen}(\theta) d\theta} \mp 1 \quad (8)$$

donde  $I_\pi(\theta)$ ,  $I_\sigma$  son las intensidades relativas de las bandas espectrales debido al gradiente de campo y  $f'(\theta)$  factor de Debye-Waller,  $\theta$  ángulo formado entre la dirección del fotón incidente y la dirección del eje principal del gradiente de campo eléctrico. (el análisis de la ecuación (8) aparece en el apéndice)

Cohen y colaboradores (94) han demostrado que las intensidades de las líneas para este caso viene dado por las siguientes relaciones:

$$\pi([\pm 3/2] \text{ ————— } [\pm 1/2]) = \frac{3(120+48a)}{120+40a} \quad (9)$$

$$\sigma([\pm 1/2] \text{ ————— } [\pm 1/2]) = \frac{2(120+40a)}{120+40a} \quad (10)$$

donde  $a = k \langle Z \rangle - \langle X \rangle$ , los términos que encuentran entre paréntesis corresponden a los valores de desplazamiento cuadrático medio de las amplitudes vibracionales paralela y perpendicular respectivamente, en la dirección del spin y gradiente de campo eléctrico,  $k$  es la magnitud del vector de la radiación gama. Si se hace un análisis de las expresiones (9) y (10) podemos apreciar que la línea de mayor intensidad corresponde a la transición  $\pi$  y la línea de menor intensidad corresponde a la transición  $\sigma$ .

Es posible determinar el signo del componente principal del gradiente de campo eléctrico ( $V_{zz}$ ), sin aplicación de campo magnético externo, debido a que la transición  $\sigma(\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2)$  es la afectada (95), y por lo tanto la línea de mayor intensidad corresponde a la transición  $\pi$ . En nuestro caso, la línea  $\pi$  se encuentra a menor velocidad, es decir, a menor energía; lo que implica que el componente principal del gradiente campo eléctrico ( $V_{zz}$ ) es negativo (véase diagrama de niveles de energía para el desdoblamiento cuadropolar del <sup>57</sup>Fe que se muestra en la figura 21). Por lo tanto, el núcleo de hierro presentaría una distribución de carga prolata (alargada hacia los polos).

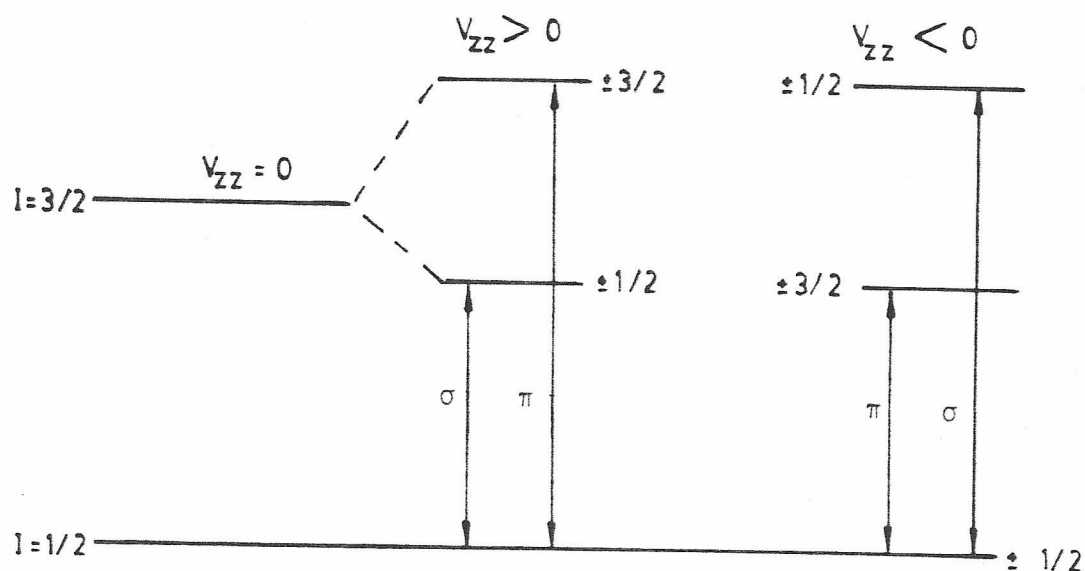


Fig 21. Niveles de energía nuclear para el desdoblamiento  
57  
cuadrupolar Fe.

Otro factor, que podría estar afectando el ancho de línea es el efecto de relajación, el cual se ha manifestado en algunos sistemas en que se encuentra presente el hierro.

Blume(96) muestra que en el caso de iones férrico hemínico, en ausencia de campo magnético externo, presentan un campo cristalino axial, el se desdobra en tres dobletes electrónicos. El ancho de línea es más significativo a alta temperatura debido a que son ocupados los dobletes electrónicos de más alta energía, dando tiempo de relajación mayor que la frecuencia precesional de los núcleos.

En un estudio más detallado Buckley (92) ha mostrado que para los complejos  $[\text{Fe}(\text{Salen})]_0$  y  $[\text{Fe}(\text{Salen})\text{Cl}]_2$ , este fenómeno se debe a una relajación spin-spin debido al acoplamiento que se produce entre los centros metálicos, siendo de naturaleza intermolecular, es decir, interacción indirecta a través de puente. La relajación se describe en forma más apropiada en término del spin total ( $S_t = \sum_i s_i$ ) y del desdoblamiento de los estados de los spines sin aplicación de campo magnético, esta descripción se opone a la propuesta por Blume en términos de dobletes de Kramers de iones individuales. En el caso de interacciones negativa (antiferromagnetismo), el estado de más baja energía es aquel que tiene un spin total igual a cero ( $S_t = 0$ ). Así, con una disminución de la temperatura se produce un progresivo aumento de la población en el estado base, desapareciendo el ensanchamiento de la línea debido a la relajación. Sin embargo, con un aumento de la temperatura se produce un poblamiento de los niveles con spines distinto de cero ( $S_t = 1, 2, 3, 4, 5$ ), así, el tiempo de relajación spin-spin aumenta resultando una asimetría en el ancho de línea.

Otro factor importante que debe ser considerado para explicar la asimetría del ancho de línea, es aquel que se deriva de la orientación del componente principal de gradiente de campo eléctrico ( $V_{zz}$ ) y el campo interno.

Blume y Tjon (97) han demostrado que si el campo interno esta paralelo a  $V_{zz}$ , la transición que sufre el ensanchamiento primero es la  $\pi$ . Para un campo interno perpendicular a  $V_{zz}$  la transición que sufre primero el ensanchamiento es la  $\sigma$ .

De acuerdo a todo lo analizado anteriormente y apoyados en las evidencias experimentales, es posible inferir que se esta en presencia de un fenómeno combinado Goldankii-Karyagin y de relajación spin-spin, esto último confirmado por las medidas de susceptibilidad magnética y de acuerdo a lo informado Reiff(83); debido posiblemente al entorno asimétrico en que se encuentra el hierro, lo que provocaría diferencias en las componentes del gradiente de campo eléctrico, que se verían reflejadas en las intensidades de las líneas.

De los resultados obtenidos por espectroscopía infrarroja, electrónica, Mossbauer y magnetoquímica a temperatura variable es posible sugerir la existencia de especies asociadas a través de puente de cloro formando una estructura dimérica, cuyo modelo se encuentra en la figura 22.

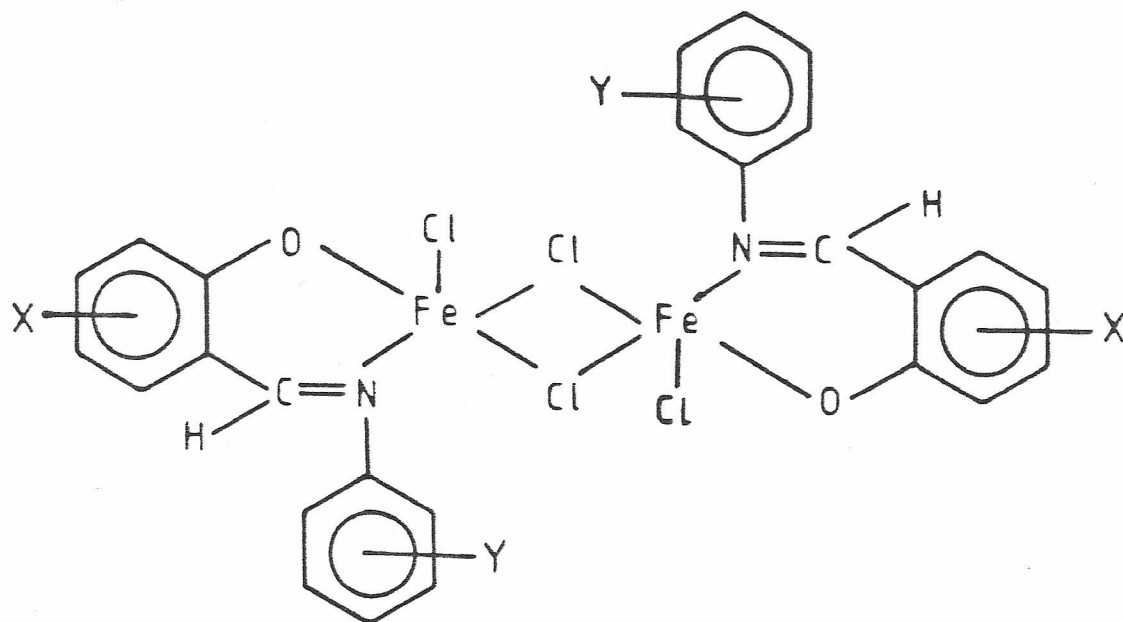


Fig 22. Complejo del tipo  $\text{Fe}(\text{5BrSA-YAnil})\text{Cl}$   $\text{X}=\text{5Br}$ ;  
 $\text{Y} = 2,4\text{DiCl}; 2,4\text{DiBr}; 2,4\text{DiF}; 2,4\text{DiMe}; 2,4\text{DiMeO};$   
 $2\text{Me}, 4\text{Br}$

### 4.3 Caracterización de los Complejos en Solución

#### 4.3.1 Espectros Electrónicos en Solución

En la figura 23 se muestra un espectro electrónico para el complejo  $\text{Fe}(\text{5BrSA-2,4DiMeAnil})\text{Cl}_2$  en solución de N,N dimetilformamida.

Se observa una banda en la zona de 500 nm con un coeficiente de extinción entre 200 y 500  $\text{mol}^{-1} \text{ l}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , de acuerdo lo informado en la literatura (12,25) correspondería al de una estructura con simetría pentacoordinada.

También, se observa una banda con un alto coeficiente de extinción molar, a 380 nm, la cual puede ser asignada a transferencia de carga. Estos espectros presentan una sola banda en la zona del visible entre 20.0 Kk y 19.2 Kk tal como se puede apreciar en la tabla 13, a diferencia de los correspondientes espectros de reflectancia que poseen dos bandas en la región del visible centradas en 20.0 Kk y 17.8 Kk (veáse tabla 9). La ausencia de esta última banda en los espectros tomados en dimetilformamida, estaría indicando que no existe retención de la estructura al pasar de sólido a solución, lo cual podría interpretarse en términos de un rompimiento de la especie dimérica propuesta en la figura 22 dando origen a especies monoméricas en solución. Estos resultados son concordante con lo postulado en la literatura (12,25).

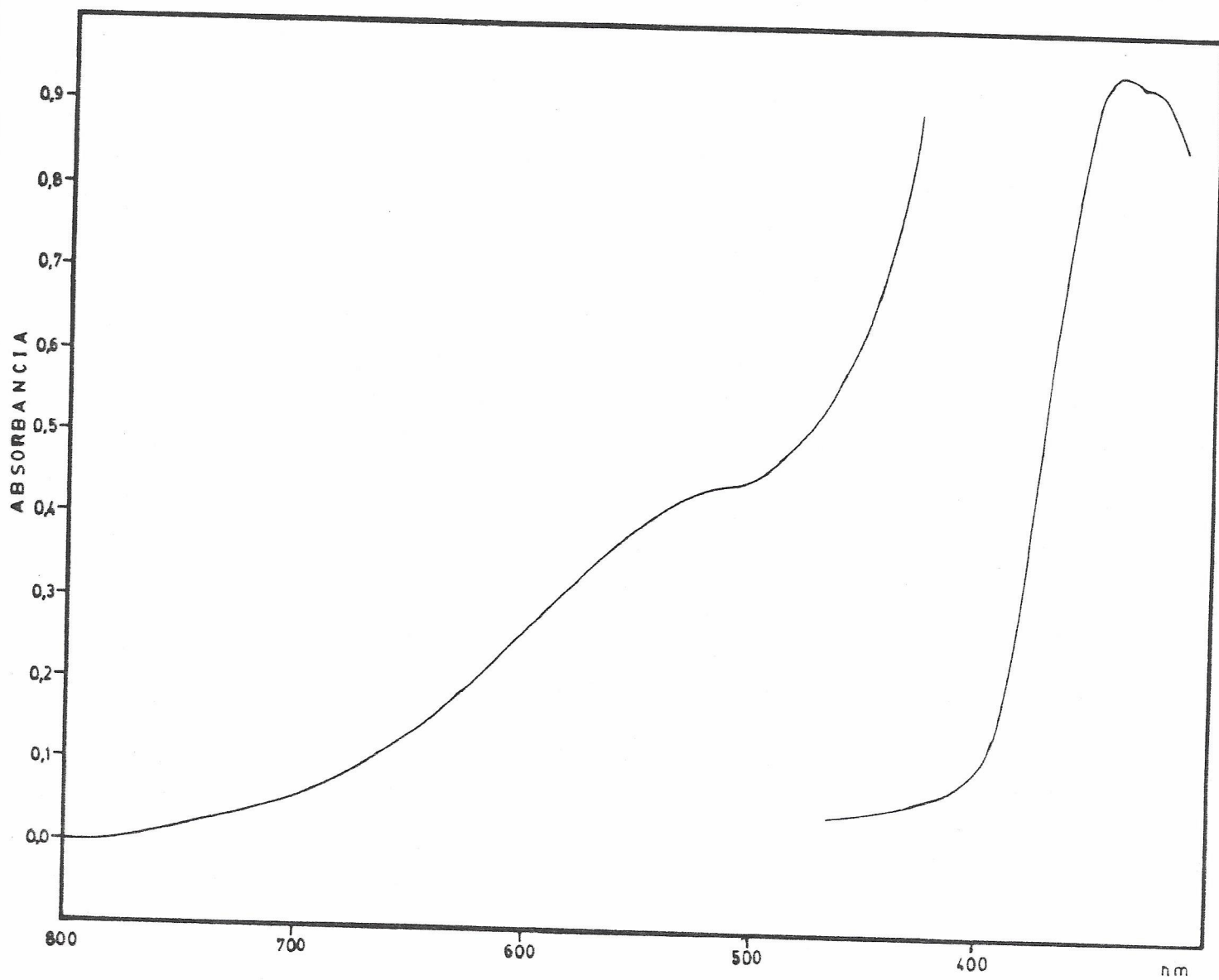


Fig 23. Espectro electrónico en solución dimetilformamida para el complejo:  $\text{Fe}(\text{5BrSA-2,4DiMeAnil})\text{Cl}_2$  en concentración  $1.6 \times 10^{-3}$  M.



La tabla 13 resume los datos de espectros electrónicos en solución, para todos los complejos.

Tabla 13.- Datos de espectros electrónicos en solución de N,N dimetilformamida para los complejos con valores en kilokayser(kK);  $\epsilon$  coeficiente de extinción molar en mol l<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>

Complejos	Bandas/Kk( $\epsilon$ )	
Fe(5BrSA-2Me,4BrAnil)Cl <sub>2</sub>	20,0(445)	27,4(10670)
Fe(5BrSA-2,4ClDiAnil)Cl <sub>2</sub>	20,0(250)	27,0(8080)
Fe(5BrSA-2,4BrDiAnil)Cl <sub>2</sub>	20,8(232)	26,7(9131)
Fe(5BrSA-2,4FDiAnil)Cl <sub>2</sub>	20,4(269)	27,0(5137)
Fe(5BrSA-2,4DiMeAnil)Cl <sub>2</sub>	19,6(279)	27,0(8303)
Fe(5BrSA-2,4DiMeOAnil)Cl <sub>2</sub>	19,2(207)	26,3(6203)

#### 4.3.2 Conductividad Eléctrica

Para determinar la conductividad a dilución infinita se graficó la conductividad ( $\lambda$ ) en función la raíz cuadrada de la concentración ( $\sqrt{C}$ ), tal como se muestra en la figura 24.

Se puede observar una línea recta con pendiente negativa, pudiéndose inferir que se cumple con la ley de Kohlrausch ( $\lambda = \lambda_0 - b\sqrt{C}$ ) obteniéndose un valor de

conductividad a dilución infinita ( $\lambda_0$ ) de 70,25 para el complejo  $\text{Fe}(\text{5BrSA-2,4DiClAnil})\text{Cl}$ . Este valor se obtuvo extrapolando la recta a concentración <sup>2</sup> cero.

La extrapolación realizada en cada gráfico permite hacer el estudio teórico con la ecuación de Onsayer (90a) y graficar de igual modo la raíz cuadrada de la concentración en función de la conductividad, lo que da información del comportamiento del sustrato dependiendo del tipo de recta que se obtenga en comparación con las trazadas con los valores experimentales.

Esta comparación del gráfico de  $\sqrt{C}$  en función  $\sqrt{C}$  dada por la expresión de Onsayer y los valores obtenidos experimentalmente, véase gráfico 24, nos permiten establecer que los complejos se estarían comportando como electrolito fuerte en el rango de las concentraciones estudiadas, descartándose la posibilidad de formación en solución de pares iónicos, debido a que ambas ecuaciones (Kohlrausch y Onsayer) responden a una linealidad coherente en el intervalo de las concentraciones analizadas en este estudio. Por otra parte, la diferencias observadas en las pendientes de las rectas (véase figura 24) podrían ser atribuidas al tamaño del catión y anión presente en solución el cual no es considerado en la ecuación de Onsayer.

La tabla 14 nos muestra los resultados de este estudio.

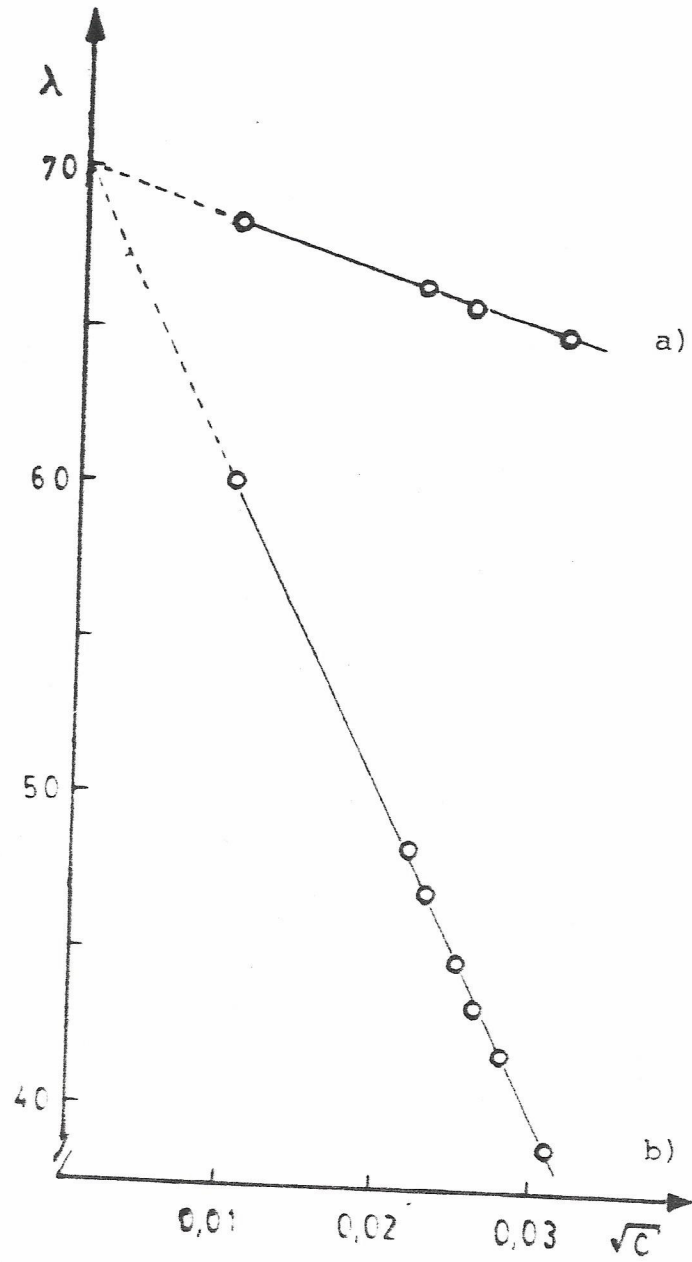


Fig 24. Gráfico de conductividad eléctrica en función de  $\sqrt{C}$  para el complejo  $\text{Fe}(5\text{BrSA-2,4DiClAnil})\text{Cl}$  ;  
 a) Curva teórica b) Curva experimental

Tabla 14.- Datos de conductividad eléctrica para los complejos de hierro(III) en DMF

Complejos	$\lambda/S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$
Fe(5BrSA-2Me,4BrAnil)Cl <sub>2</sub>	86,15
Fe(5BrSA-2,4DiClAnil)Cl <sub>2</sub>	70,25
Fe(5BrSA-2,4DiBrAnil)Cl <sub>2</sub>	67,74
Fe(5BrSA-2,4DiFAnil)Cl <sub>2</sub>	78,40
Fe(5BrSA-2,4DiMeAnil)Cl <sub>2</sub>	67,76
Fe(5BrSA-2,4DiMeOAnil)Cl <sub>2</sub>	63,70

De acuerdo a estos resultados, los valores obtenidos se encuentran en el rango de  $[(63-90)S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}]$ .

Intervalos de conductancia molares para distintos tipos de electrolitos en las mismas condiciones experimentales que los complejos estudiados en esta tesis, se encuentran tabulados en la tabla 15.

Tabla 15.- Intervalos de conductancia molares para distintos electrolitos en DMF a 25 °C

Intervalos de Conductancia Molares	Tipo de electrolito
65-90	1:1
130-170	2:1
200-240	3:1

De acuerdo a esta tabla y comparando estos valores con los resumidos en la tabla 15 (vide supra), se puede concluir que en solución los complejos se comportan como electrolito 1:1, es decir, totalmente disociado (98b). Otros complejos monoméricos de hierro(III) derivados de bases de Schiff presentan un comportamiento similar (79).

La disociación más probable que experimentarían los complejos en solución, se esquematiza en la siguiente reacción química.



#### 4.2.3 Medidas de Magnetoguímica en Solución

La medición de los momentos magnéticos de los complejos se realizó a través del método de Evans.

Los resultados de este estudio se encuentran tabulados a continuación.

Tabla 16.- Susceptibilidades magnéticas y momentos magnéticos para los complejos en solución

Complejos	T/K	$\chi \times 10^3$ M	$\mu_{\text{eff}}/\text{MB}$
Fe(5BrSA-2Me,4BrAnil)Cl <sub>2</sub>	305	1.36	5.78
Fe(5BrSA-2,4DiClAnil)Cl <sub>2</sub>	305	1.38	5.82
Fe(5BrSA-2,4DiBrAnil)Cl <sub>2</sub>	305	1.42	5.88
Fe(5BrSA-2,4DiFAnil)Cl <sub>2</sub>	305	1.35	5.75
Fe(5BrSA-2,4DiMeAnil)Cl <sub>2</sub>	305	1.43	5.90
Fe(5BrSA-2,4DiMeOAnil)Cl <sub>2</sub>	305	1.40	5.85

Los valores de momentos magnéticos que se encuentran entre (5.75-5.90)MB, corresponden a cinco electrones desapareados, lo cual confirmaría la existencia de complejo de hierro(III) alto spin. Estos resultados serían consecuentes con los obtenidos por UV-Visible que señalan especies monoméricas en solución.

#### 4.3.4 Medidas de Peso Molecular en Solución

El peso molecular promedio de los complejos se obtuvo por osmometría de vapor. El resultado de este estudio se encuentra en la tabla 17.

Tabla 17.- Pesos Moleculares Promedio y Teórico para los complejos estudiados, en g/mol

Complejos	PMpromedio	PMteórico
Fe(5BrSA-2Me,4BrAnil)Cl <sub>2</sub>	535	533
Fe(5BrSA-2,4DiClAnil)Cl <sub>2</sub>	515	508
Fe(5BrSA-2,4DiBrAnil)Cl <sub>2</sub>	590	598
Fe(5BrSA-2,4DiFAnil)Cl <sub>2</sub>	480	475
Fe(5BrSA-2,4DiMeAnil)Cl <sub>2</sub>	480	468
Fe(5BrSA-2,4DiMeOAnil)Cl <sub>2</sub>	500	498

Los pesos moleculares teóricos fueron calculados considerando una molécula de solvente.

La tabla 17 muestra que los pesos moleculares obtenidos en solución DMF se encuentran muy cercanos a los calculados para especies monoméricas. Estos valores estarían indicando que no existe la posibilidad de un equilibrio entre especies monoméricas y diméricas o asociación. Además, estos resultados ratifican las

evidencias experimentales analizadas anteriormente para uv-visible, conductividad eléctrica y momentos magnéticos, en relación a la existencia de especies monoméricas presentes en solución.



## V.-CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en este trabajo de tesis es posible inferir que:

- 1.- Los ligantes muestran en solución el predominio del tautómero enol-imino, ya que las señales provenientes del protón hidroxílico y azometino, observadas en los espectros de resonancia magnética nuclear de protones, son singulete. Estos antecedentes se encuentran apoyados por los resultados obtenidos por UV-Visible, puesto que los espectros no presentan bandas en la zona de 430-500 nm típicas de tautómero del ceto-imino.
- 2.- El desplazamiento químico a bajo campo, del hidrógeno fenólico, muestra variaciones significativas por la presencia de los diferentes sustituyentes presentes en la anilina.
- 3.- El análisis elemental (carbono, nitrógeno, hidrógeno, hierro) revela que estamos ante la presencia de nuevos complejos del tipo  $\text{FeLCl}_2$ , diferentes a los ya estudiados hasta aquí que son del tipo  $\text{FeLCl}$ .

- 4.- La ausencia de la frecuencia vibracional  $\nu_{OH}$  en los complejos y el corrimiento observado tanto para la frecuencia  $\nu_{C=N}$ ,  $\nu_{C-O}$  y la frecuencia  $\nu_{Fe-Cl}$  permiten sugerir que la coordinación del ión metálico no se produce a través del centro donador  $N O$ , como es lo usual, sino que presentarían una esfera de coordinación formada por  $N$ ,  $O$  y  $Cl$ .
- 5.- En fase sólida los complejos presentarían una estructura dimérica, sin embargo, en solución los resultados sugieren una estructura monomérica con probable simetría pentacoordinada.
- 6.- Las medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura, indican que estos complejos en fase sólida tendrían un comportamiento antiferromagnético, confirmando la presencia de dímeros en fase sólida.
- 7.- Los valores de las constantes de acoplamiento ( $J$ ) de estos sistemas son todas menores que  $10 \text{ cm}^{-1}$ , indicando que el acoplamiento es débil, por lo cual debería producirse por un mecanismo de superintercambio a través de puente cloro.
- 8.- Todos los complejos a temperatura ambiente presentan un doblete asimétrico por espectroscopía Mossbauer, el cual tiende a desaparecer al bajar la temperatura a  $77 \text{ K}$ , quedando totalmente simétrico, en los derivados 2,4 Dicloro y

- 2,4 Dimetoxi. Esta asimetría presentada por estos sistemas podría deberse a una anisotropía vibracional (efecto Goldankii-Karyagan) y a un efecto de relajación spin-spin.
- 9.- Los valores de desplazamiento químico (isomer Schiff) y momento magnéticos, permiten establecer que los complejos de hierro(III) son de alto-spin.
- 10.- Existe un fenómeno de relajación dependiente de la temperatura el cual es posible seguir por espectroscopía Mossbauer.
- 11.- Las medidas de conductividad en solución indican que los complejos se comportan como electrolito 1:1, ya que cumplen con la ley de Kohlrausch y con la expresión teórica de Onsager descrita para este tipo de comportamiento.
- 12.- En este estudio se ha logrado establecer las características generales para esta nueva serie de complejos y a la vez, se han encontrado fenómenos novedosos (véase punto 8). Sin embargo, el análisis de los resultados obtenidos por : Espectroscopía Infrarroja, UV-Visible, Mossbauer y Magnetoquímica; en los sistemas estudiados, no permite establecer una sistematización del efecto que estarían jugando los sustituyentes en el empaquetamiento y la microsimetría que presenta el hierro, ya que existe cierta discrepancia entre los resultados obtenidos por

estas técnicas y es difícil conciliar estos hechos con los efectos de resonancia, inductivo y de tamaño, que podrían presentar dichos sustituyentes.

### APENDICE

La probabilidad de que exista emisión gama sin retroceso esta dada por la siguiente expresión

$$f = \exp - \left[ E_{\gamma}^2 \frac{\langle X^2 \rangle}{\hbar^2 c^2} \right] = - \left[ \frac{\langle X^2 \rangle}{\lambda^2} \right] \quad (1)$$

donde  $\langle X^2 \rangle =$  desplazamiento cuadrático medio

Cuando existe simetría axial, en el caso de cualquier compuesto químico no amorfo y hay movimientos diferentes a lo largo de un eje o plano (Anisotropía) respecto a los otros, es posible definir un eje z, a lo largo del eje principal del gradiente de campo eléctrico, de tal manera que el movimiento promedio sea tal que:

$$\langle X_x^2 \rangle = \langle X_y^2 \rangle = \langle X_{\perp}^2 \rangle \quad \text{y} \quad \langle X_z^2 \rangle = \langle X_{\parallel}^2 \rangle \quad (2)$$

Sea  $\theta$  el ángulo entre la dirección del gradiente de campo eléctrico (z) y la dirección del fotón incidente y X la amplitud de todas vibraciones del núcleo. Si i es el vector unitario en la dirección del fotón gama incidente, entonces es posible demostrar:

$$\langle (iX)^2 \rangle = \left[ \langle Xx^2 \rangle \cos^2 \Phi + \langle Xy^2 \rangle \sin^2 \Phi \right] \sin^2 \theta + \langle Xx^2 \rangle \cos^2 \theta \quad (3)$$

$$\text{por (2)} \quad \langle (iX)^2 \rangle = \langle X_{\perp}^2 \rangle + \left[ \langle X_{\parallel}^2 \rangle - \langle X_{\perp}^2 \rangle \right] \cos^2 \theta$$

Entonces, la fracción efectiva de absorción  $f'(\theta)$  debe ser de acuerdo a (1)

$$f'(\theta) = \exp - \left[ \frac{\langle X_{\perp}^2 \rangle}{\chi^2} \right] \exp - \left[ \frac{\langle X_{\perp}^2 \rangle - \langle X_{\parallel}^2 \rangle}{\chi^2} \cos^2 \theta \right] \quad (4)$$

Si, por otra parte, la relación de intensidades de las bandas espectrales, debido al gradiente de campo eléctrico, sigue la ley

$$\frac{I_{\pi}}{I_{\sigma}} = \frac{3(1+\cos^2 \theta)}{5-3\cos^2 \theta} = \frac{I_{\pi}(\theta)}{I_{\sigma}(\theta)} = A' \quad (5)$$

en donde  $A'$  es unitario en el caso de una muestra policristalina.

Entonces la probabilidad de las transiciones viene dada por la integración de los términos de las ecuaciones (4) y (5).

$$A = \frac{i\pi}{i\sigma} = \frac{\int_{\theta}^{\pi} I_{\pi}(\theta) f'(\theta) \operatorname{sen}(\theta) d\theta}{\int_{\theta}^{\pi} I_{\sigma}(\theta) f'(\theta) \operatorname{sen}(\theta) d\theta} = 1$$

si  $\langle X_{\perp} \rangle = \langle X_{\parallel} \rangle$  entonces A toma el valor unitario (isotropía) y si  $A \neq 1$  existe anisotropía vibracional (efecto Goldankii-Karyagan).

BIBLIOGRAFIA

1. R.D. Jones, D.A. Summerville, F. Basolo. *Coord. Chem. Rev.*, 79, 166(1979)
2. J.H. Weber, D. Busch. *Inorg. Chem.*, 4, 469(1965)
3. J.E. Baldwin, J. Huff. *J.A.C.S.*, 95, 5757(1973)
4. J.P. Collman, R.R. Gagne, C.A. Reed, T.T. Halbert, G. Long, W.T. Robinson. *J.A.C.S.*, 97, 1427(1975)
5. P. Wilkins, R. Wilkins. *Coord. Chem Rev.*, 79, 195(1987)
6. R.B. Lauffer, R.H. Heistand, L. Qué. Jr. *Inorg. Chem.*, 22, 50(1983)
7. J.C. Davis, W.J. Kung, B.A. Averill. *Inorg. Chem.*, 25, 394(1986)
8. M. Haddad, W. Federer, M.W. Linch. D. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, 20, 1, 123(1981)
9. R.H. Petty, D.V. Dose, M.F. Tweedle, L.I. Wilson. *Inorg. Chem.*, 17, 1064(1978)
10. M.F. Tweedle, L.I. Wilson. *J.A.C.S.*, 98, 4824(1976)
11. A. Van der Bergen, K.S. Murray, B.O. West. *J.Chem.Soc(A)*., 2051(1961)
12. J.A. Bertrand, D.G. Eller. *Inorg. Chem.*, 13, 4(1974)
13. W.M. Reiff, R.B. Frankel, B.F. Little, G.J. Lond. *Inorg.Chem.*, 20, 1, 31(1981)



14. M. Haddad, W. Federer, M.W. Lynh, D.N. Hendrickson. *Inorg. Chem.*, 20, 1, 131(1981)
15. L. Araya, R. Latorre, J. Costamagna., XXIII International Conference Coordination Chemistry Boulder, Colorado, U.S.A(July, 1984)
16. R. Dietz, H. Lund, "Organic Electrochemistry"., Ed. M.M. Beizer(1973), p. 851
17. T. Sakura, J. Hongo, A. Nakaltara. *Inorg. Chim. Acta.*, 46, 205(1980)
18. G.S. Patterson, R.H. Holm. *Bionorg. Chem.*, 4, 257(1975)
19. N. Barrios. Estudios Comparativos de los Derivados de Cobre de Algunos Azometino Sustituídos. Tesis de maestría U. Autónoma de México. 1971.
20. F. Lovechio, E. Gore, D. Busch. *J.A.C.S.*, 96, 3109(1974)
21. J. Dabrowiak, D. Fischer, F.Mc Elroy, D. Macero. *Inorg. Chem.*, 18, 8(1979)
22. M. Gerloch, F.E. Mabbs. *J. Chem. Soc(A).*, 1958(1967)
23. M. Gerloch, F.E. Mabbs. *J. Chem. Soc(A).*, 1900(1967)
24. M. Gullioti, L. Casella, A. Pasini, R. Ugo. *J.C.S.Dalton.*, 339(1977)
25. J.A. Bertrand, P.G. Eller. *Inorg. Chem.*, 13, 927(1974)
26. Y. Nishida, S. Oshio, S. Kida. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 50, 119(1985)

27. N. Mastumoto. S. Ohta, Ch. Yoshimura, A. Ohyoshi, H. Okawa, Y. Maeda. J. Chem. Soc. Dalton. Trans., 2575(1985).
28. S. Ohta, C. Yoshimura, N. Matsumoto, H. Okawa. Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, 155(1986)
29. L. Néel, Ann The Phys., 3, 137(1948)
30. B. D. Cullity " Introduccion to Magnetic Materials", Addison Wessley. New York, 1978 cap. 4 y 6
31. a) V.I. Goldanskii, R.H. Herber " Chemical Aplications of Mossbauer Spectroscopy ", Academic Press New York 1968 cap. 2.  
b) R. Latorre . Comunicación Priváda.
32. D.M. Adams, J.R. Raynor. "Química Inorgánica Práctica Avanzada " Ed. Reverte, 1966 pág 142.
33. L. Araya H. " Complejos de Hierro(III), Cu(II) y Ni(II) con Bases de Schiff Derivados dd Salicildehído y Anilina Sustutuídas". Tesis para obter al grado de Magister en Ciencias Químicas, Fac. Cs. U. de Chile(1986).
34. a) D.F. Evans. J. Chem. Soc., 2003(1959)  
b) D.F. Evans. T.A. James. J.C.S. Dalton., 723(1979)
35. P.J. Mc Carty, R.J. Hovey, K. Ueno, A.E. Martell. J.A.C.S., 77,5820(1975)
36. K.S. Murray. Coord. Chem. Rev., 12, 1(1974)

37. A. Earnshaw, E.A. King, L.F. Larkworthy. *J. Chem. Soc(A).*, 1048(1968)
38. B. Ehrenberg, A. Lewis, T.K. Porta, J.F. Nagle, W. Stoeckenius. *Proc. Natl. Acad. Sci. Usa.*, 77, 6571(1980)
39. R.W. Layer. *Chem. Rev.*, 63, 489(1963)
40. J.J. Charrette. *Spectrochim. Acta.*, 19, 1275(1963)
41. R.H. Holm, G.W. Everett. *Prog. Inorg. Chem.*, 7, 83(1966)
42. G.O. Dudek, E.P. Dudek. *J.A.C.S.*, 86, 4283(1964)
43. G.O. Dudek, E.P. Dudek. *J.A.C.S.*, 88, 2407(1966)
44. G.C. Percy, D. Thorton. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34, 3357(1972); *ibid*, 34, 3369(1972)
45. J.R. Dyer. "Aplicaciones de Espectroscopía de Absorción en Compuestos Orgánicos" Ed. Prentice Hall International 1973. cap 3 pág 22.
46. I. Fleming, D.H. Villians. "Spectroscopic Methods in Organic Chemistry " Ed. Mc Graw Hill 1966. cap 3 pág 49
47. E. Prestsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon. "Tablas para la Elucidación Estructural de Compuestos Orgánicos por Métodos Espectroscópicos" Ed. Alambra 1980. cap 15 pág 178
48. A.E. Martell, K. Ueno. *J. Phys. Chem.*, 59, 998(1955)

49. A. Kirman, P. Laurent. *Bull. Soc. Chim. France.*, 6, 1657(1939)
50. L. Clougherty, J. Sousa. *J. Org. Chem.*, 22, 462(1957)
51. J. Balog, J. Császár. *Acta. Chimica. Acadamiae. Scientiarum. Hungarie.*, 78, 4905(1975)
52. P. Glouchinsky, G. Mockler. *Spectrochim.*, 33A, 1073(1977)
53. J.E. Kovacevic. *Spectrochimica.*, 32A, 183(1967)
54. P. Teyssie, J. Charrete. *J. Phys. Chem.*, 65, 7351(1961)
55. S. Gruber, C. Harris, E. Sinn. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30, 1805(1968)
56. A.E. Martell, K. Ueno. *J. Phys. Chem.*, 60, 1270(1956)
57. J. Császár, L. Kiss. *Acta. Chimica. Academie. Scientiarum Hungarie.*, 17, 17(1973)
58. V.I. Minkin, O.H. Osipov, V.A. Kogan, R.R. Shagidullin, R.L. Terent'ev, O.A. Raevskii. *J. Phys. Chem.*, 38, 938(1964)
59. M.J. Kantel, L.A. Kaplan. *J. Org. Chem.*, 22, 576(1957)
60. J. Charrete, P. Tersie, G. Faltransi., *Spectroc. Chim. Acta.*, 20, 597(1964)
61. L.N. Ferguson, J. Kelly, *J.A.C.S.*, 73, 3707(1951)
62. L. Araya, C. Aballay, M. Otero, M. Villagrán, J. Vargas, G. Mena, A. Alvarado, J. Costagmana, R. Latorre. "Contribuciones Cientificas y Tecnologicas" 1987 pág 5

63. L. Araya, R. Latorre, J. Costagmana. *Bol. Soc. Chim. Quim.*, 28, 270(1983)
64. G.C. Percy. *Spectrochimica.*, 32A, 2287(1975)
65. J.A. Faniran, K.S. Patel. *J.C. Bailar. J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36, 1547(1974)
66. R. Condrate, K. Nakamoto. *J. Phys. Chem.*, 42, 2596(1965)
67. T. Behnke, K. Nakamoto., *Inorg. Chem.*, 6, 433(1967)
68. B.C. Sharma, C.C. Patel. *Indian. J. Chem.*, 8, 747(1970)
69. C. Djordjevic. *Spectrochim. Acta.*, 17, 448(1961)
70. D.E. Billing, D.E. Underhill. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30, 2174(1968)
71. V. Katovic, S.C. Verges, D.H. Busch. *Inorg. Chem.*, 16, 1716(1977)
72. J.J. López-Garriga, G.T. Babcock, J.F. Harrison. *J.A.C.S.*, 108, 7131(1986); *ibid*, 108, 7241(1986); *ibid*, 108, 7251(1986)
73. Y. Nishida, S. Oshio, S. Kida. *Bull. Chem. Soc. jpn.*, 50, 119(1977)
74. W.M. Reiff, W.A. Baker, N.E. Erickson. *J.A.C.S.*, 90, 4794(1968)
75. H.J. Schugar, G.R. Rossman, C.G. Barrac, H.B. Gray. *J.A.C.S.*, 94, 2683(1972)

76. K.T. Mc Gregor, D.B. Losse, A.S. Hogson, W.E. Haitfield. *Inorg. Chem.*, 13, 756(1974)
77. A.P. Ginsberg, R.L. Martin, R.W. Brookes. *Inorg. Chem.*, 11, 2884(1974)
78. E.J. Laskowrki, T.R. Felthuose, D.N. Hendrickson, J.G. Long. *Inorg. Chem.*, 15, 2908(1976)
79. N. Matsumoto, C. Yoshimura, T. Maeda, H. Okawa, A. Ohyoshi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 58, 3621(1985)
80. R.R. Barret, B.W. Fitzsimmons, A.A. Owusu. *J. Chem. Soc(A).*, 1575(1968)
81. W. Wojciechowski., *Inorg. Chim. Acta.*, 1, 319(1967)
82. J.R. Dorfman, J.J. Girerd, E.D. Simhon, T.D. Stack, R.H. Holm. *Inorg. Chem.*, 23, 4407(1984)
83. L. Borer, L. Thalken, C. Cecarelli, M. Glich, J.H. Zhang, W.M. Reiff. *Inorg. Chem.*, 22, 1719(1983)
84. J.A. Thich, C.C. Ou, D. Powers, B. Vasilou, D. Mastropolo, J.A. Potenza, H.J. Schugar. *J.A.C.S.*, 98, 1425(1976)
85. H. Schugar, G.R. Rossman, H.B. Gray. *J.A.C.S.*, 91, 4564(1969)
86. J.T. Wrobleski, D.B. Brown. *Inorg. Chim. Acta.*, 35, 1825(1967)
87. M. Gerloch, F.E. Mabbs, A. Richards. *J. Chem. soc(A).*, 112(1968)
88. R.N. Pure, R.O. Asplund. *J. Coord. Chem.*, 11, 73(1981)

89. C.S. Wu, G.R. Rossman, H.B. Gray, G.S. Hammond, H.J. Shugar. *Inorg. Chem.*, 11, 990(1972)
90. L.S. Kessel, D.N. Hendrickson. *Inorg. Chem.*, 17, 2630(1973)
91. W.M. Reiff, G. Long, W.J. baker. *J.A.C.S.*, 90, 6347(1968)
92. A.N. Buckley, G.V. Wilson, K.S. Murray. *Solid. State. Communications.*, 7, 471(1969)
93. V.I. Goldanskii, E.F. Makarov, Khrapov. *Physics. Letters.*, 6, 334(1963)
94. S.G. Cohen, P. Gielen, R. Kaplow. *Phys. Rev.*, 141, 423(1966)
95. L. May. "An Introduction to Moosbauer Spectroscopy" Plenum Press, New York 1971 Cap 4
96. M. Blume. *Phys. Rev.*, 18, 305(1967)
97. M. Blume. *J.A. Tjon. Phys. Rev.*, 165, 446(1968)
98. a) R.A. Robinson, R.H. Stokes. " Electrolyte Solutions". London, Butter Worths. 1959 pág 143.  
b) W.J. Geary. *Coord. Chem.*, 7, 81(1971)