

COMPLEJOS DE COBRE (II) CON BASES DE SCHIFF DERIVADAS DE SALICILALDEHIDO Y 2-AMINOPIRIDINA

A.M. ATRIA, E. SPODINE, O. PEÑA*, M.T. GARLAND*, H. L'HELGOUACH*

Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas,
Universidad de Chile. Casilla 233, Santiago, Chile

*Laboratoire du Chimie Du Solide et Inorganique Moleculaire.
Campus de Beaulieu, Université de Rennes I. 35042 Cedex Rennes, France

RESUMEN

Se han determinado las propiedades magnéticas y espectroscópicas de los complejos de cobre (II) con bases de Schiff, $[\text{Cu}(\text{BS})\text{Cl}_2]$. Las bases de Schiff son: N-R-Salicilaldimina, donde R es 2-piridina: 4-metil-2-piridina; o 4,6-dimetil-2-piridina. El hecho que a bajas temperaturas se manifiesten propiedades anti-ferromagnéticas ($T_N \approx 10 \text{ K}$) permite postular la presencia de especies diméricas en fase sólida. La existencia de absorciones en el espectro infrarrojo correspondientes a vibraciones de enlaces Cu-Cl terminal y puente están de acuerdo con dicha proposición.

ABSTRACT

Magnetic and spectroscopic properties of copper (II) Schiff base complexes, $[\text{Cu}(\text{BS})\text{Cl}_2]$ have been determined. The Schiff base is N-R-salicylalimine, where R is a 2-pyridyl, 4-methyl-2-pyridyl or 4,6-dimethyl-2-pyridyl group. Antiferromagnetic interactions observed at low temperatures ($T_N = 10\text{K}$), permit to postulate dimeric species in solid state. The infra-red spectra of the complexes present frequencies corresponding to terminal and bridging Cu-Cl vibrations. These data also indicate the presence of possible dimeric units.

INTRODUCCION

La síntesis de complejos con fórmula $[\text{Cu}(\text{BS})\text{Cl}_2]$ (donde BS es la molécula neutra de la base de Schiff derivada de salicilaldehído y 2-aminopiridina (salapy), 2-amino-4-metilpiridina (salampy), o 2-amino-4,6-dimetilpiridina (saladimpy) fue informada por Mahmoud y El-Haty en 1980 (1). Estos autores sugieren que el ión metálico está coordinado por el ligando neutro en forma bidentada, a través de los grupos OH y nitrógeno imínico y postulan a los complejos como especies monoméricas.

Sin embargo, hay numerosas citas bibliográficas que demuestran que complejos de fórmula CuLX_2 , donde L es un ligando bidentado y X es un haluro, también pueden tener estructuras diméricas o poliméricas, con puentes de halógeno. Así, los complejos $\text{Cu}(\text{AEP})\text{Cl}_2$ y $\text{Cu}(\text{AEP})\text{Br}_2$ pueden ser descritos como especies hexacoordi-

Al comparar el espectro infra-rojo del ligando, salapy, con el correspondiente del complejo $[\text{Cu}(\text{salapy})\text{Cl}_2]$ se puede observar que la frecuencia de vibración de C-O fenólico del ligando, originalmente en 1280 cm^{-1} sufre un desplazamiento a una frecuencia mayor de 1300 cm^{-1} en el complejo. La frecuencia de estiramiento del enlace imínico, $\nu_{\text{C}=\text{N}} = 1605\text{ cm}^{-1}$, no sufre mayor variación (Figura 1). En la figura se da como ejemplo el ligando sin sustituir y el respectivo complejo

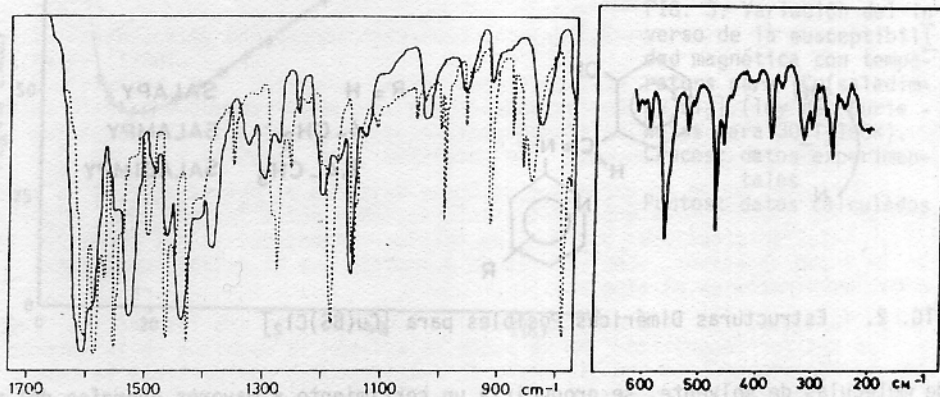


FIG. 1. Espectro Infrarojo.
 Ligando Salapy
 ————— Complejo $[\text{Cu}(\text{salapy})\text{Cl}_2]$

de cobre (II), ya que los otros dos complejos presentan las mismas características. En la zona de bajas frecuencias, el espectro infra-rojo de estos complejos presenta varias bandas agudas alrededor de 300 cm^{-1} , lo que indica que existen enlaces Cu-Cl terminales y puente (10). Compuestos con enlaces Cu-Cl terminal presentan una sola banda ancha centrada en 285 cm^{-1} (11). Con la evidencia de enlaces Cu-Cl terminal y puente, y considerando la estequiometría se propone una especie dimérica pentacoordinada en fase sólida (Figura 2). La baja solubilidad de estos complejos y su tendencia a hidrolizarse impidieron obtener monocristales aptos para la determinación de estructura por difracción de rayos-X, que permitiera corroborar dicha proposición. Por lo tanto, queda sin aclarar si las especies son pentacoordinadas, y su geometría es bipirámide trigonal o pirámide de base cuadrada.

El espectro visible también permite postular la existencia de especies pentacoordinadas. La baja solubilidad de estos complejos impidió determinar los valores de absorbilidad molar, ya que se trabajó con soluciones saturadas. Sin embargo, se pudo determinar que los espectros electrónicos de estos complejos en acetónitrilo presentan todos una banda de absorción ancha alrededor de $13,9\text{ kK}$. Si el complejo fuera monomérico, con una esteoquímica cuadrada planar, presentaría una banda de absorción a mayor energía, en aproximadamente 15 kK . Mientras que un complejo tetraédrico absorbería a una energía menor, más próxima a la zona roja del espectro visible (12). Los espectros de reflectancia de estos complejos son iguales a los registrados en solución de acetónitrilo con lo cual se puede sugerir una geometría similar para el complejo en solución como en fase sólida. Si se produjera la ruptura de la especie dimérica en solución con entrada

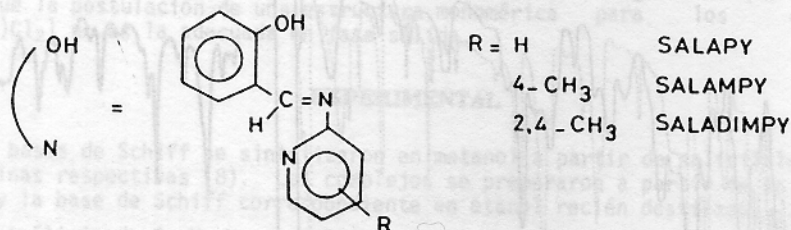
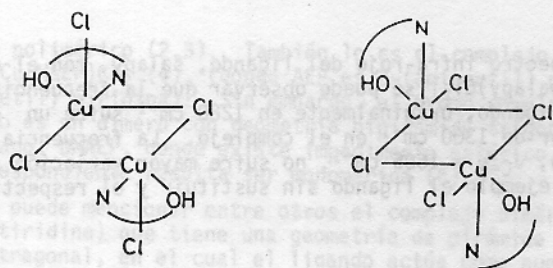


FIG. 2. Estructuras Diméricas Posibles para $[Cu(BS)Cl_2]$

de moléculas de solvente, se produciría un corrimiento a mayores energías del máximo de absorción, por ser el acetonitrilo un ligando con mayor campo cristalino que el ligando cloruro (13).

Los datos de susceptibilidad magnética sugieren fuertemente la presencia de complejos diméricos en fase sólida. Aún cuando en el rango de temperatura $30 \leq T \leq 100$ K los complejos $[Cu(BS)Cl_2]$ presentan un comportamiento paramagnético simple con $\mu = 1,9$ M.B. y obedecen la ley de Curie-Weiss (Tabla 2), el momento magnético varía a bajas temperaturas. Los valores del recíproco de susceptibilidad magnética presentan un mínimo a valores menores de 15 K.

TABLA 2. Parámetros magnéticos para los complejos.

Complejo	μ eff (M.B.) ($30 \leq T \leq 100K$)	θ (K)	J (cm^{-1})	g
$[Cu(salapy)Cl_2]$	1.85	- 9.64	-3.40	2.16
$[Cu(salampy)Cl_2]$	2.01	-14.29	-3.40	2.40
$[Cu(saladimpy)Cl_2]$	1.95	- 5.29	-3.35	2.24

Como ejemplo del comportamiento magnético se da en la Figura 3 la dependencia del recíproco de la susceptibilidad magnética con la temperatura para el complejo de cobre (II) con el ligando dimetilado. Si los complejos estudiados fueran especies monoméricas cuadrado planares o tetrahédricas presentarían un paramagnetismo correspondiente a un electrón desapareado en todo el rango de temperatura estudiado (14).

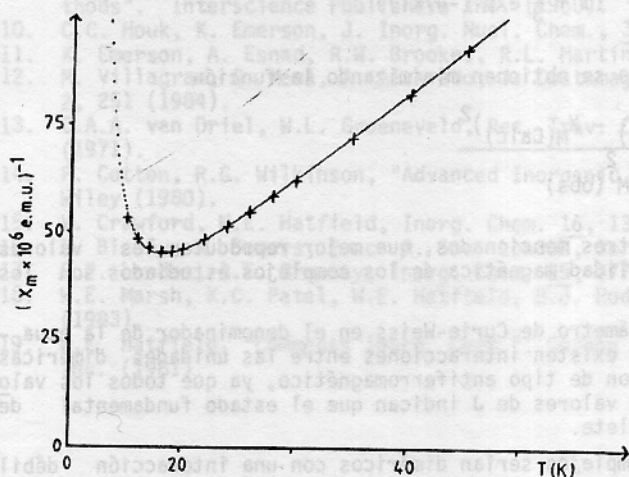


FIG. 3. Variación del in verso de la susceptibili dad magnética con tempe ratura para [Cu(salalim py)Cl₂] (ley de Curie - Weiss para 30 < T < 100K). Cruces: datos experimen tales Puntos: datos calculados

La forma de la curva de X_M versus T con un máximo agudo (Figura 4), indica que es poco probable que se trate de compuestos de tipo polimérico, con geometría octaédrica distorsionada. Cuando los valores de la susceptibilidad magnética a bajas temperaturas no tienden a cero y el máximo de la curva de X_M versus T es ancho y poco definido se deduce un comportamiento magnético de tipo cadena infinita (modelo Heisenberg para especies poliméricas) (15).

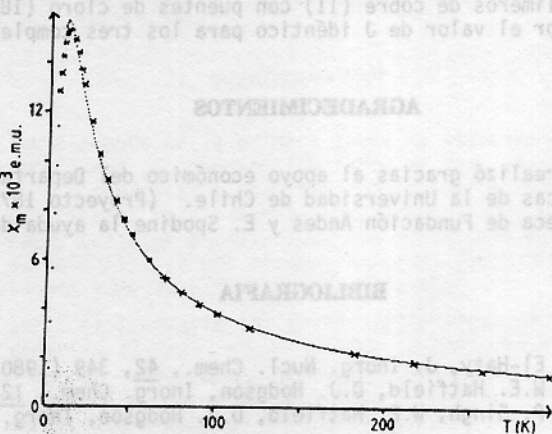


FIG. 4. Variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura para [Cu(salapy)Cl₂] con un valor $T_N = 10,7$ K. Cruces: datos experimentales; Puntos: datos calculados.

La variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura para un complejo dimérico viene dado por la ecuación de Van Vleck (16):

$$\chi_M = \frac{Ng^2 \mu_B^2}{3k(T-\theta)} \left\{ 1 + \frac{1}{3} \exp(-J/kT) \right\}^{-1}$$

donde los parámetros g , J y θ se obtienen minimizando la función

$$R = \sum \frac{(X_M(\text{obs}) - X_M(\text{Calc}))^2}{X_M^2(\text{obs})}$$

Los valores de los parámetros mencionados, que mejor reproducen los valores experimentales de susceptibilidad magnética de los complejos estudiados son los indicados en la Tabla 2.

La introducción de un parámetro de Curie-Weiss en el denominador de la ecuación de Van Vleck indica que existen interacciones entre las unidades diméricas (17). Estas interacciones son de tipo antiferromagnético, ya que todos los valores de θ son negativos. Los valores de J indican que el estado fundamental de todos los dímeros es el singlete.

Por lo tanto, los tres complejos serían diméricos con una interacción débil de tipo antiferromagnético. No se puede relacionar la magnitud de la interacción antiferromagnética con el número de sustituyentes que presenta la base de Schiff. Mientras los complejos $[\text{Cu}(\text{salapy})\text{Cl}_2]$ y $[\text{Cu}(\text{salampy})\text{Cl}_2]$ tienen el máximo de susceptibilidad magnética a valores de temperatura cercanos, $T_N = 10,7$ y $11,6$ K respectivamente, el complejo $[\text{Cu}(\text{saladimpy})\text{Cl}_2]$ lo presenta a un valor más bajo de $T_N = 8,3$ K. No se dispone de datos estructurales, pero la posición de los sustituyentes metilo está lo suficientemente alejada de los centros de enlace, oxígeno y nitrógeno imínico, como para descartar su influencia sobre la distancia Cu-Cu o sobre el ángulo Cu-Cl-Cu. Se ha encontrado que estos dos parámetros influyen sobre la interacción antiferromagnética intramolecular presente en los dímeros y polímeros de cobre (II) con puentes de cloro (18, 19). Esto queda corroborado por el valor de J idéntico para los tres complejos, $J = 3,4$ cm^{-1} .

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se realizó gracias al apoyo económico del Departamento de Investigación y Bibliotecas de la Universidad de Chile. (Proyecto 1872-8744). A.M. Atría agradece la beca de Fundación Andes y E. Spodine la ayuda de viaje de la misma institución.

BIBLIOGRAFIA

1. M. Mahmoud, M. El-Haty, J. Inorg. Nucl. Chem., 42, 349 (1980).
2. V.C. Copeland, W.E. Hatfield, D.J. Hodgson, Inorg. Chem., 12, 1340 (1973).
3. V.C. Copeland, P. Singh, W.E. Hatfield, D.J. Hodgson, Inorg. Chem., 11, 1826 (1972).
4. R.A. Bream, E. Dixon Estes, D.J. Hodgson, Inorg. Chem., 14, 1672 (1975).
5. R.B. Wilson, W.E. Hatfield, D.J. Hodgson, Inorg. Chem., 15, 1712 (1976).
6. R.B. Wilson, J.R. Wasson, W.E. Hatfield, D.J. Hodgson, Inorg. Chem., 17, 641 (1978).

7. C. Mealli, F. Zanabini, J.C.S. Chem. Commun., 97 (1982).
8. A.C. Dash, B. Dash, R.K. Mahapatra, M. Patra, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1503 (1983).
9. J. Lewis, R.G. Wilkins, "Modern Coordination Chemistry, Principles and Methods". Interscience Publishers Inc. (1960).
10. C.C. Houk, K. Emerson, J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 1493 (1968).
11. K. Emerson, A. Esnad, R.W. Brookes, R.L. Martin, Inorg. Chem. 12, 978 (1973).
12. M. Villagran, G. Mena, A. Alvarado, J. Costamagna, Bol. Soc. Chil. Quim., 29, 2, 251 (1984).
13. C.A.A. van Driel, W.L. Groeneveld, Rec. Trav. Chim. des Pays-Bas 90, 389 (1971).
14. F. Cotton, R.G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", 4^a Edición. John Wiley (1980).
15. V. Crawford, W.E. Hatfield, Inorg. Chem. 16, 1336 (1977).
16. B. Bleay, K. Bowers, Proc. R. Soc. London, Ser. A. 214, 451 (1952).
17. C.P. Landee, R.E. Greeney, Inorg. Chem. 25, 3771 (1986).
18. W.E. Marsh, K.C. Patel, W.E. Hatfield, D.J. Hodgson, Inorg. Chem., 22, 511 (1983).
19. W.E. Hatfield, "Comments Inorg. Chem.", Gordon & Breach Science Publishers, Inc. (1981).

salicilaldehidos bromados y aminas alifáticas. Datos espectroscópicos ultravioleta-visible y magnéticos permitieron concluir la presencia de una simetría pseudotetraédrica en los complejos. Los parámetros de campo cristalino están dentro del rango de los obtenidos por otros autores.

ABSTRACT

In the present work, the synthesis and characterization of four new complexes of nickel (II) with Schiff bases derived from brominated salicylaldehydes and aliphatic amines is reported. The presence of pseudotetrahedral symmetry in the complexes from UV spectroscopic and magnetic data is concluded. The crystal field parameters are within the range of those obtained for other authors.

INTRODUCCION

El níquel es un elemento de la primera serie de transición que presenta una diversidad de estructuras de coordinación tanto en fase sólida como en solución. Las más comunes son octaédrica, planar cuadrada y tetraédrica. En algunos casos, equilibrios relativamente complicados entre estas tres formas de estructuras y posibles equilibrios, que se ha dado en llamar "equilibrio de coordinación del níquel" (1) por algunos autores. Dependiendo del agente quelante, tipo de solvente y de la estructura del ligando.

Venzani (2) sintetizó el complejo $[Ni(Ph_2P)_2]_2$ [1] que es considerado el primero que presenta al metal en un entorno tetraédrico. A partir de la década de 60 se han obtenido los primeros complejos de níquel en estructura para ligandos tipo-bases de Schiff (3). En la actualidad este género de complejos ha dejado de ser un subgénero para estar el mundo (4).

En el presente trabajo se han sintetizado y caracterizado mediante espectroscopia de resonancia magnética de protones, infrarroja y ultravioleta-visible y por magnetopulsada, cuatro nuevos complejos de níquel (II) con bases de Schiff.