

H-FC
1A6-Q
29f
1

SINTESIS, PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y ELECTROQUIMICAS DE COMPUESTOS DE COORDINACION DE Ni(II) Y Cu(II) CON BASES DE SCHIFF HALOGENO SUSTITUIDAS.

TESIS
ENTREGADA A LA
FACULTAD DE CIENCIAS BASICAS Y FARMACEUTICAS
UNIVERSIDAD DE CHILE
EN CUMPLIMIENTO PARCIAL DE LOS REQUISITOS
PARA OPTAR AL GRADO DE
MAGISTER EN CIENCIAS QUIMICAS
CON MENCION EN QUIMICA INORGANICA

POR

JUAN ALFONSO VARGAS MARIN



PATROCINANTE DE TESIS : DR. JUAN A. COSTAMAGNA M.

FACULTAD DE CIENCIAS BASICAS Y FARMACEUTICAS
UNIVERSIDAD DE CHILE

INFORME DE APROBACION
TESIS DE MAGISTER

Se informa a la Comisión de Postgrado de la Facultad de Ciencias Básicas y Farmacéuticas que la Tesis de Magister presentada por el candidato

JUAN ALFONSO VARGAS MARIN

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

Director de Tesis :

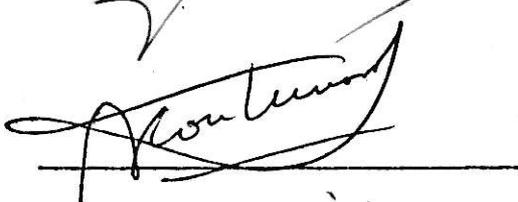
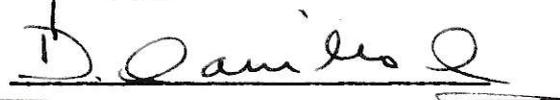
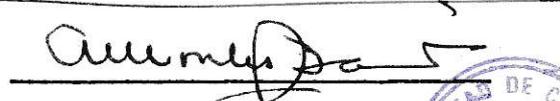
DR. JUAN COSTAMAGNA M.

Comisión informante de Tesis :

DR. MARTIN CONTRERAS S.

DR. DAVID CARRILLO C.

DR. ALFONSO MORALES B.



AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mis sinceros agradecimientos al Dr. Juan Costamagna M. por su dirección, abnegada preocupación y constante estímulo en la culminación de esta Tesis.

- Al Dr. Ramón Latorre de la C. por sus valiosas sugerencias.
- A los Profesores Armando Alvarado R. y Germán Mena R. por su incondicional apoyo.
- A la Universidad de Chile, Sede Antofagasta por el financiamiento de mi estadía en el Grupo de Compuestos de Coordinación de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile.
- A los Profesores del Departamento de Química de la Facultad de Ciencias por la formación recibida.
- A la Profesora Gabriela Stranger por su disposición en la discusión de los resultados de electroquímica.
- Al Dr. Roberto Rozas y Dr. José Zagal por el apoyo en la parte experimental.
- A los Sres. Miguel Ortega, Sergio Alegría y Rudecindo Clavijo por su paciencia en los registros de los espectros electrónicos, resonancia magnética nuclear e infrarrojos.
- A DYCID, Dirección de Investigaciones Científicas y Tecnológicas, U. de Santiago y al Servicio de Desarrollo Científico, Creación Artística y Cooperación Internacional de la Universidad de Chile, por el apoyo financiero.
- A la A.S.C.P.S., Academia Superior de Ciencias Pedagógicas de Santiago.
- Finalmente deseo agradecer a todos mis compañeros de trabajo del Grupo de Compuestos de Coordinación, especialmente a la Srta. Margarita Otero C. y al Sr. Luis Araya H. por el apoyo recibido.



Dedico esta Tesis a la memoria
de mi señora madre.



Parte de los resultados descritos en esta Tesis han sido presentados :

- XI Jornadas Chilenas de Química, organizada por la Universidad de Concepción y auspiciada por la Sociedad Chilena de Química.
Vol. XXIV, Nº 2, QI-19, 1979.

- XII Jornadas Chilenas de Química, organizada por la Pontificia Universidad Católica de Chile y auspiciada por la Sociedad Chilena de Química.
Vol. XXV, Nº 4, 28 y 31. 1980.

- XIV Congreso Latinoamericano de Química. Memoria II, 3821, 383 i, 1981.
San José de Costa Rica.

- Acta Sud Americana de Química, Vol. 2, 1982.

- "Contribuciones", Vol. 55, 75 (1982).

INDICE

pág.

RESUMEN

INTRODUCCION

CAPITULO PRIMERO

ANTECEDENTES

1.0.	Síntesis de ligantes y complejos metálicos.	7
1.1.	Síntesis de ligantes.	7
1.2.	Síntesis de complejos metálicos con bases de Schiff.	11
2.0.	Espectroscopía infrarroja de ligantes y complejos.	28
2.1.	Asignación de la banda de estiramiento $\nu_{C=N}$.	29
2.2.	Asignación de las bandas de estiramientos ν_{OH} y ν_{C-O} .	33
2.3.	Bandas de estiramientos metal ligante.	39
3.0.	Espectroscopía ultravioleta-visible y propiedades magnéticas de los complejos.	43
3.1.	Complejos de Ni(II).	43
3.1.1.	Complejos de Ni(II) hexacoordinados octaédricos.	43
3.1.2.	Complejos de Ni(II) tetracoordinados.	48
3.1.2.1.	Tetraédricos.	48
3.1.2.2.	Planares.	53
3.2.	Complejos de Cu(II).	58
3.2.1.	Complejos hexacoordinados.	59
3.2.2.	Complejos tetracoordinados.	62
3.2.2.1.	Plano-cuadrados.	62
3.2.2.2.	Tetraédricos.	66
4.0.	Resonancia magnética de protones en complejos paramagnéticos Ni(II).	72



	pág.
5.0. Propiedades electroquímicas de complejos.	86
CAPITULO SEGUNDO	95
Experimental	
2.0. Materiales y métodos.	95
2.1. Materiales.	95
2.2. Métodos.	97
2.2.1. Síntesis de aldehídos bromados.	97
2.2.2. Síntesis de ligantes.	98
2.2.3. Síntesis de complejos.	98
CAPITULO TERCERO	100
Resultados	
3.0. Síntesis de aldehídos bromados.	100
3.1. Síntesis de ligantes.	103
3.1.1. Propiedades físicas.	103
3.1.2. Propiedades espectroscópicas.	109
3.2. Síntesis de complejos.	111
3.2.1. Propiedades físicas.	111
3.2.2. Propiedades espectroscópicas y magnéticas.	115
CAPITULO CUARTO	133
Discusión de Resultados	
4.0. Ligantes y complejos.	133
4.1. Propiedades físicas de ligantes y complejos.	133
4.2. Espectros RMN- H^1 de ligantes.	133
4.3. Infrarrojos de ligantes y complejos.	143

	pág
4.4. Espectros electrónicos y medidas de magnetoquímica en fase sólida.	161
4.4.1. Influencia de la naturaleza del grupo <u>R</u> .	161
4.4.2. Tipo de sustitución en el anillo del salicilaldehído.	169
4.4.3. Naturaleza de la cadena puente de la diamina.	169
4.5. Estudio físico-químico en solución de algunos complejos.	170
4.5.1. Propiedades espectrales y magnéticas en solución.	170
4.5.2. Propiedades espectrales y electroquímicas en solución.	189
CONCLUSIONES	209
INDICE DE TABLAS	220
INDICE DE FIGURAS	223
REFERENCIAS	232
APENDICE I	242
APENDICE II	249
APENDICE III	248
APENDICE IV	250
APENDICE V	252

RESUMEN

Dos tipos de ligantes y sus respectivos complejos de Níquel(II) y Cobre(II) han sido sintetizados y caracterizados: bases de Schiff bidentadas derivadas de salicilaldehídos bromados con aminas alifáticas y bases de Schiff tetradentadas con salicilaldehídos bromados y diaminas alifáticas. Los espectros RMN- H^1 de ligantes en solución de $CDCl_3$, muestran los efectos de la naturaleza del grupo R unido al nitrógeno azometino y de la sustitución de átomos de bromo en el anillo del salicilaldehído, observándose, diferentes desplazamientos y forma de las señales para el protón azometino y protón hidroxílico, que dan cuenta de la existencia del equilibrio tautomérico enol-imino. Los espectros electrónicos de complejos de Níquel(II) obtenidos a partir de las bases de Schiff bidentadas, muestran ser sensibles a la naturaleza del grupo R unido al nitrógeno azometino, observándose diferentes estereoquímicas, tanto en fase sólida como en solución; en este último caso, cuando R es un alquilo primario las estructuras son planares; con alquilos secundarios y terciarios las estructuras son seudotetraédricas y en solución de $CDCl_3$ muestran propiedades magnéticas interesantes, observándose en los espectros RMN- H^1 desplazamientos de las señales en el rango de -40 a 40 ppm, que es atribuible a un fenómeno de interacción de contacto de Fermi, pudiéndose evaluar parámetros estructurales y termodinámicos. Los resultados anteriores son correlacionados con medidas de magnetoquímica y parámetros de campo cristalino. En sólido, los resultados sugieren la existencia de equilibrios entre diferentes estructuras como las propuestas en solución.

Complejos de Cobre(II) muestran en general estructuras planares sin dimerización; cuando R es un grupo isopropilo o terbutilo, en sólido como en solución de cloroformo muestran espectros característicos de especies pseudotetraédricas. Complejos de Niquel(II) con bases de Schiff tetradentadas muestran tanto en fase sólida como en solución diferentes estereoisomerías, siendo interpretadas como debidas al efecto de sustitución de átomos de bromo en el anillo del salicilaldehído o alargamiento de la cadena metilénica. Complejos de Cobre(II) derivados de estos mismos ligandos muestran en general estructura planar. Medidas de voltametría cíclica y coulométricas en los dos últimos tipos de complejos señalados, indicarían la capacidad de estos sistemas en la estabilización de estados de oxidación altos y bajos del ión metálico central.

INTRODUCCION

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

Una gran variedad de especies químicamente estables han sido sintetizadas con sistemas variados de ligantes, conteniendo principalmente metales de transición. La factibilidad de síntesis como sus propiedades, se encuentran muy relacionadas con el ión metálico coordinado a la estructura¹.

La química de complejos metálicos con algunas bases de Schiff han sido de interés, destacándose los estudios sobre su posible utilización como modelos en sistemas biológicos, así por ejemplo entre otros tenemos: pigmentos respiratorios, coenzima vitamina B-12, enzimas como nitrogenasa, aldehído oxidasa, etc.; la mayoría de ellos se refieren a complejos de Co(II), Fe(II), Fe(III), Ni(II), Cu(II), Mo(IV), etc.^{2,3,4}.

Por otra parte, la posibilidad de síntesis de nuevos complejos macrociclos utilizando como precursores bases de Schiff, permite ampliar el estudio de modelos inorgánicos de interés biológico, particularmente de metaloproteínas, lo cual permite la posibilidad de encontrar las variables que es necesario controlar para obtener los compuestos sintéticos con las características de los compuestos naturales⁵.

El estudio del comportamiento electroquímico por técnicas como la polarografía y voltametría cíclica permite 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 transferencia de electrones^{6,7}.

En la actualidad, las bases de Schiff, como sus derivados metálicos, también se utilizan en el campo industrial, entre otros, se han informado los siguientes usos:

- a. Diseño de sistemas analíticos en base a las constantes de estabilidad y solubilidad.
- b. Utilización como colorantes⁸.
- c. Como agentes catalíticos y antioxidantes.
- d. Como agentes secuestrantes de iones metálicos en aceites y gasolinas².

De acuerdo a lo señalado, el interés en los últimos años, en este campo de investigación, se encuentra orientado al diseño de nuevos ligantes y la obtención de los complejos metálicos correspondientes. 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.

Los diseños examinados se basan en :

- a. Síntesis, caracterización y propiedades de una serie de complejos, modificando el ligante y manteniendo el ión metálico.

b) Síntesis, caracterización y propiedades de una serie de complejos, manteniendo el diseño del ligante y variando el ión metálico⁹.

Como un esfuerzo en incrementar la información sobre la química de coordinación de Ni(II) y Cu(II) en este campo, en este trabajo, se presenta la síntesis y caracterización de dos nuevas series de complejos con bases de Schiff bidentadas y tetradentadas, utilizando los diseños mencionados anteriormente, con la finalidad de estudiar los efectos de la naturaleza del grupo R unido al enlace azometino, sustitución de átomos de bromo en el anillo del salicilaldehído y naturaleza de la cadena metilénica puente en el caso de diaminas precursoras, en las propiedades estructurales y electroquímicas de los complejos.

Los productos de condensación o bases de bases de Schiff, se obtienen utilizando derivados halogenados de salicilaldehídos con aminas del tipo $R-NH_2$ y $NH_2-(CH_2)_n-NH_2$, siendo R : hidrógeno, metilo, etilo, isopropilo, terbutilo y bencilo; n : 2 y 3. La formulación general de los complejos se muestra en la Figura 1.

Con los resultados obtenidos, se tratará de establecer y sistematizar algunas propiedades como función del ligante y del metal coordinado, tanto en fase sólida como en solución.

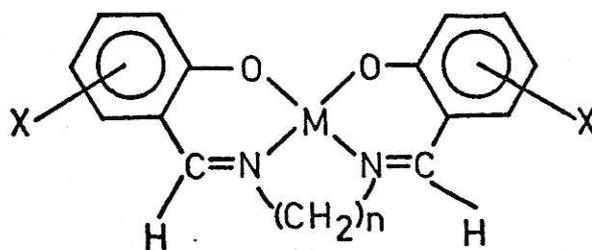
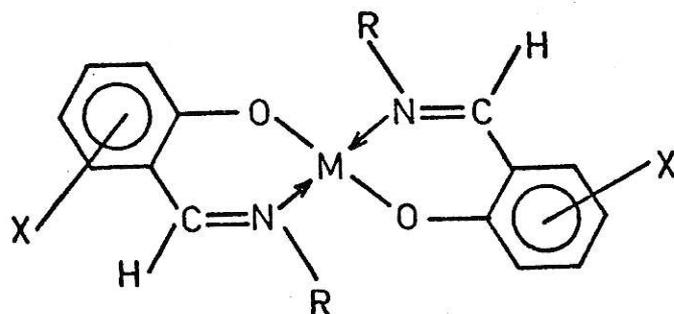


Fig. 1. Complejos derivados de bases de Schiff : M : Cu, Ni(II); X : 5 Br, 3,5 diBr; R : H-Metilo, etilo, isopropilo, terbutilo, bencilo; n : 2,3.

C A P I T U L O I

ANTECEDENTES

Generalidades :

Complejos metálicos con bases de Schiff han sido conocido por más de cien años. Antecediendo a los trabajos de Jorgensen y Werner, Ettling¹⁰ en 1840 aisló un producto verde oscuro a partir de la reacción de acetato cúprico, salicilaldehído y amoníaco. Este producto resultó ser el bis (salicilaldimina) Cu(II). Los complejos aril-derivados de estos sistemas fueron aislados en 1869 por H. Schiff¹¹ quien estableció una estequiometría 1:2 metal-ligando. Este trabajo tiene el mérito de haber descubierto la técnica sintética para preparar complejos metálicos de salicilaldiminas a partir del aldehydato metálico (reacción entre el ion metálico y el aldehído) con la amina primaria correspondiente.

Delépine en el año 1889¹², logró sintetizar los complejos de Cu(II) utilizando salicilaldehído y aminas primarias con R: metilo y bencilo en etanol, demostrando una estequiometría 1:2.

Luego de un período de relativa inactividad en la investigación en este campo, el estudio sintético sistemático de complejos con bases de Schiff, fue iniciado en 1931 por Pfeiffer y colaboradores¹³ quienes observaron que bases de Schiff derivadas de salicilaldehídos sustituidos se caracterizaban por dar productos coloreados por reacción con diferentes metales de transición.

Dubský y Sokol¹⁴ en 1931 aislaron los complejos N,N' bis (saliciliden), etilendiamina de Ni(II) y Cu(II) y formularon correcta-

mente su estructura.

En el período de 1931-1942, existen una serie de publicaciones de complejos metálicos con bases de Schiff derivadas de salicilaldehídos sustituidos y 2-pirrolaldehídos con aminas primarias tanto alifáticas y aromáticas, destacan los trabajos de Pfeiffer y colaboradores¹⁵.

Gran parte de la química de complejos tetradentados han sido resumidos hasta 1950 por Martell y Calvin¹⁶, hasta este período el énfasis se encuentra en la síntesis de complejos y determinación de sus estructuras por medidas de sus momentos dipolares y momentos magnéticos.

En el período entre 1955-1964 se empieza a desarrollar el estudio por métodos de difracción de rayos X. En 1958 se informa la preparación de los primeros complejos tetraédricos del tipo MX_4^- por Gil y Nyholm¹⁷ y $Ni(Ph_3P)_2X_2$ por Venanzi¹⁸ siendo ambas estructuras confirmadas por estudios de difracción de rayos X; a partir de este momento se inicia el estudio en este campo en compuestos de coordinación derivados de bases de Schiff.

Entre los años 1947-1957, se discute el comportamiento anómalo de Ni(II). A partir de 1960, se publican varios trabajos que tratan de dilucidar este problema, destacando los de la escuela de Holm y Sacconi; el comportamiento observado en fase sólida y en solución, es interpretado en términos de un equilibrio entre especies planares y tetraédricas, además de la existencia de asociación molecular en estos sistemas.

A partir de 1959 utilizando resultados de espectroscopía electrónica se hace el primer cálculo completo de los niveles de energías en sistemas tetraédricos incluyendo el acoplamiento spin-órbita, hasta la fecha un gran número de trabajos han sido publicados incluyendo correlaciones entre propiedades espectrales y magnéticas.

En el año 1958 se publica el primer trabajo sobre ESR por Maki y Mc Garvey¹⁹ en el complejo bis (salicilaldimina) Cu(II), sintetizado en el año 1840, lo cual condujo a aclarar la naturaleza del enlace metal - ligante.

A partir del año 1962 hasta la fecha, los trabajos de investigación en complejos obtenidos a partir de bases de Schiff se encuentran orientados al diseño de nuevos ligantes y complejos, y al estudio de sus propiedades aplicando técnicas tales como: difracción de rayos X; ESR ; espectroscopía fotoelectrónica de rayos X; polarografía y voltametría cíclica; electro-síntesis; espectroscopía Raman; estudio de paramagnetismo a través de resonancia magnética nuclear; espectroscopía Mossbauer; espectroscopía ultravioleta visible; fotoquímica; y cinética; en el campo teórico, análisis de coordenadas normales.

Los antecedentes bibliográficos en particular del tema que se pretende abordar pueden ser resumidos:

1. Síntesis de ligantes y complejos metálicos.
2. Espectroscopía infrarroja de ligantes y complejos.
3. Espectroscopía electrónica y propiedades magnéticas de complejos.
4. Resonancia magnética de protones en complejos paramagnéticos Ni(II).
5. Propiedades electroquímicas de complejos.

1. Síntesis de ligantes y complejos metálicos:

1.1. Síntesis de ligantes.

La secuencia de reacción para la obtención del ligante libre se muestra en la figura 2; corresponde a una reacción de condensación entre una amina primaria y un compuesto carbonílico, para dar como producto la base de Schiff.



Fig. 2. Reacción de condensación para la obtención de la base de Schiff.

Estudios cinéticos han demostrado dos hechos:

- i. Que la condensación ocurre por un mecanismo de dos etapas e implica la formación de un intermediario de adición que corresponde a la carbinolamina, tal como se muestra en la Figura 3.

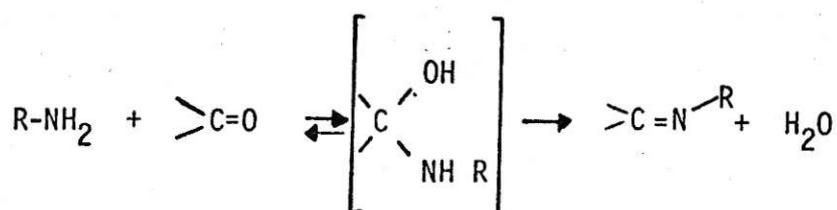


Fig. 3. Mecanismo de formación de la base de Schiff.

- ii. Que la etapa determinante de la velocidad de reacción, es dependiente del pH. En soluciones neutras la etapa determinante de la velocidad es la deshidratación del intermediario de adición, la cual es muy rápida a pH ácido. Si el pH es muy bajo, se produce la disminución en la concentración de amina libre por lo que el ataque nucleofílico sobre el grupo carbonílico polarizado constituye la etapa lenta de la reacción.

Se ha obtenido evidencia del mecanismo en dos etapas, por el estudio de la absorción en el ultravioleta del compuesto carbonílico antes e inmediatamente después de agregar la base nitrogenada. Se ha observado que la reacción entre furfural con hidroxilamina o metoxiamina a pH 7, la absorción del furfural se reduce a un tercio del valor

original en el primer minuto de la reacción; esta disminución no es atribuible a la formación del producto de condensación, debido a que se presenta un coeficiente de extinción mayor a la longitud de onda estudiada. La lenta reaparición del pico de absorción se explica por la formación del producto de condensación; el mecanismo propuesto se encuentra apoyado porque ha sido posible aislar carbinolaminas estables.

Trabajos cinéticos sobre reacción de compuestos carbonílicos con aminas primarias, han mostrado que la velocidad de reacción presenta un máximo a un determinado valor de pH, cuya posición depende de la naturaleza del grupo R de la amina. La dependencia se muestra en la figura 4.

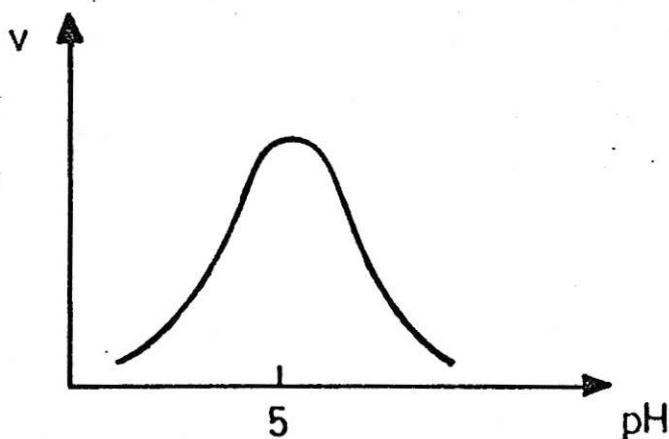
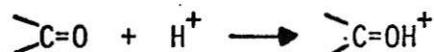
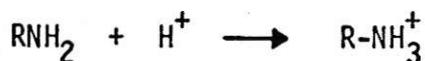


Fig. 4. Velocidad de reacción versus pH para la condensación de la base de Schiff.

El máximo observado en la curva puede interpretarse considerando los siguientes equilibrios a pH ácido:



Si la amina se encuentra protonada no resulta muy efectiva para el ataque al carbono polarizado del grupo carbonílico. Por otro lado, la protonación del grupo carbonílico favorece su reactividad el cual es más fácilmente atacado por reactivos nucleofílicos. La situación más favorable es aquella en que la amina no se encuentre protonada y disponer del compuesto carbonílico protonado, tal como se muestra en la figura 5.

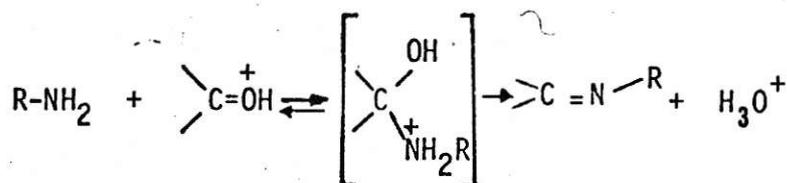


Fig. 5. Reacción más favorable para la formación de la base Schiff.

Suponiendo que el mecanismo de reacción que se muestra en la Fig. 5 sea el más probable, la velocidad máxima ocurrirá cuando las concentraciones del carbonilo protonado y la amina desprotonada sean máximas. Dado que las concentraciones son afectadas independientemente por el pH, el óptimo estará en la región donde se encuentre la máxima concentración de amina no protonada y suficiente concentración del ácido

conjugado del compuesto carbonílico. El pH óptimo se encuentra disponiendo de curvas de titulación para ambas especies y el cual estará dada por la intersección de ambas curvas, tal como se muestra en la figura 6.

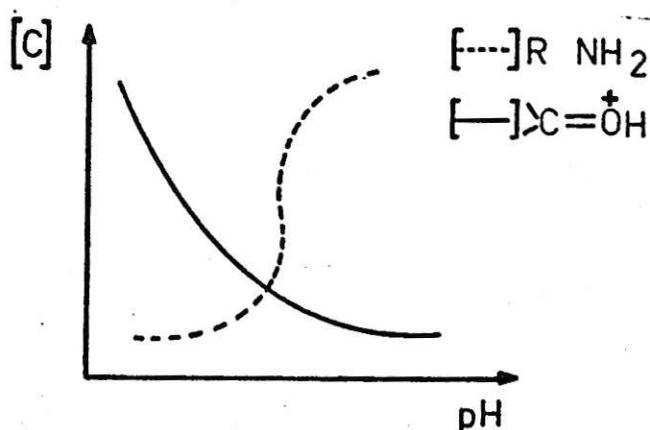


Fig. 6. Variación de la concentración de $R-NH_2$ y $>C=OH^+$ en función del pH.

Las curvas anteriores son válidas para cinéticas de primer orden, presentes en sistemas tales como : oximas, semicarbazonas y bases de Schiff. Varios trabajos publicados en la obtención de bases de Schiff derivadas de salicilaldehídos y diversas aminas primarias apoyan los resultados que se han discutido²⁰.

1.2. Síntesis de Complejos metálicos con Bases Schiff:

De acuerdo al número de centros de coordinación las bases de Schiff que actúan como ligantes pueden ser clasificadas en dos tipos : monodentadas y polidentadas.

Las bases de Schiff que intervienen en la formación de

compuestos de coordinación, corresponden a ligantes polidentados y se caracterizan por enlazarse al ión metálico simultáneamente a través de los centros de coordinación, sea por enlace covalente o covalente coordinado, cerrando uno o más anillos, originando de esta forma, estructuras quelatadas. La gran estabilidad de estos complejos metálicos, hace que la quelación sea muy favorable entre la base de Schiff y el ión metálico correspondiente.

En la figura 7, se muestran estructuras de complejos metálicos donde intervienen bases de Schiff tanto como ligante polidentado no-cíclico y cíclico:

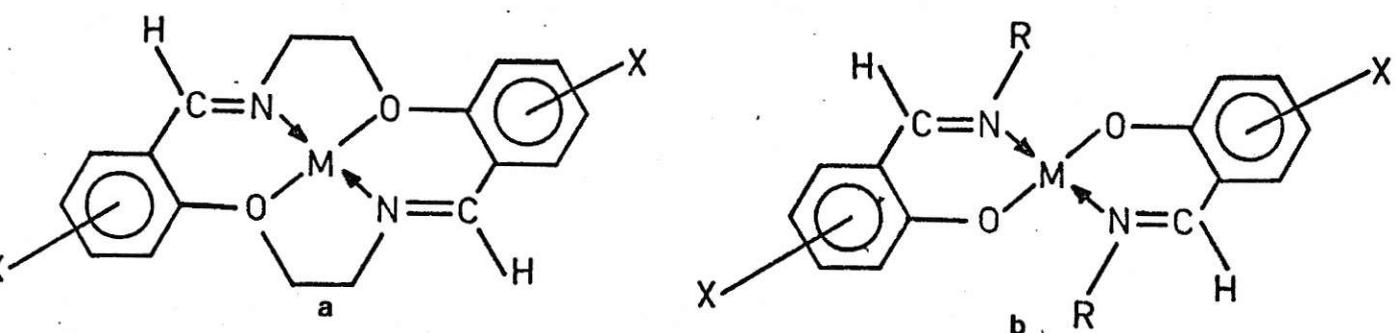


Fig. 7. Complejos metálicos con ligantes cíclicos(a) y no-cíclicos(b).

Datos termodinámicos han confirmado que los complejos donde participan ligantes polidentados no-cíclicos son más estables que aquellos donde participan ligantes modentados análogos, ambos con el mismo número de coordinación.

La constante de estabilidad para complejos donde participan

bases de Schiff polidentadas no-cíclicas es mayor por unidad de desplazamiento de n ligandos monodentados por m ligandos polidentados, este efecto se ha llamado Efecto Quelato y es considerado por algunos autores, que es debido a un cambio entrópico favorable de la reacción²¹.

Por otro lado los complejos donde intervienen ligantes cíclicos llamados complejos macrocíclicos, presentan una constante de estabilidad que va más allá comparada con el complejo no-cíclico más estable análogo; este gran aumento de estabilidad no puede ser atribuido al efecto quelato usual, en términos de entropía traslacional, puesto que añade un valor de estabilidad que va más allá de la estimada para la quelación, en algunos casos 10^5 veces más grande, este efecto ha sido llamado Efecto Macro-cíclico. La mayor estabilidad termodinámica observada para los compuestos macrocíclicos, se encuentra relacionada con las funciones termodinámicas asociada a la constante de formación del complejo (ΔG ; ΔS ; ΔH). Se ha señalado que es el cambio entálpico quien juega un rol importante en la mayor estabilidad del complejo, en comparación con lo de análogos de cadena abierta²²; también se ha informado que el factor de la mayor estabilidad es debido a un cambio entrópico favorable en la formación del complejo²³.

En el caso de bases de Schiff polidentadas no-cíclicas, la quelación estará más o menos favorecida, dependiendo de la posición de los centros de coordinación; bases de Schiff como la del tipo que muestra la figura 8-A no forma quelatos con los iones metálicos, en cambio son muy efectivas como agentes quelantes, cuando llevan un grupo ácido o un grupo hidroxílico fenólico u otro grupo donador de electrones como se muestra en la figura 8-B.

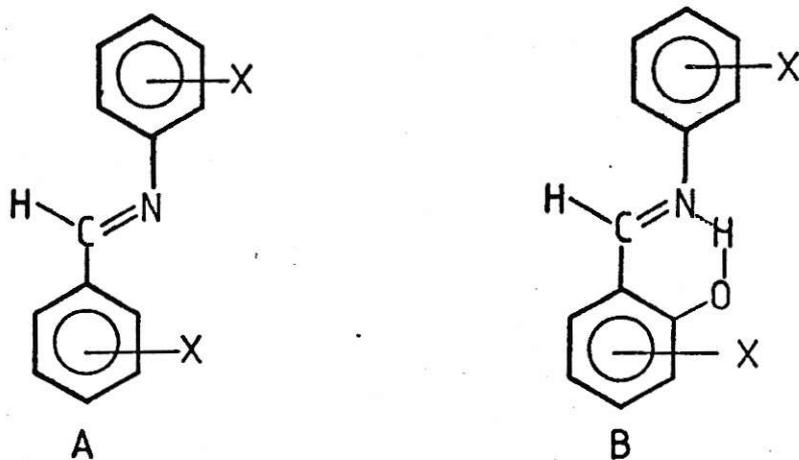


Fig. 8. Tipos de bases de Schiff como agentes quelantes.

La quelación en general se encuentra favorecida por anillos quelatos de cinco a seis miembros, los cuales contribuyen a una mayor estabilización del complejo metálico.

Métodos de síntesis de complejos metálicos:

Los métodos de síntesis utilizados en la formación de complejos metálicos principalmente han sido dos:

- i. Reacción directa del ión metálico con la base de Schiff actuando como ligante libre.
- ii. Reacción del aldehidato del ión metálico correspondiente con la amina primaria para obtener el complejo correspondiente.

El primer método, implica la preparación, separación y caracterización del ligante libre para su posterior reacción con el ión metálico. Este método ha sido el más tradicional y más común para obtener los complejos, sin embargo, no resulta adecuado cuando no

es posible aislar la base de Schiff o cuando se hidroliza total o parcialmente en la formación del complejo, cuando ocurre este último, se obtienen productos colaterales, debido a que los precursores que forman el ligante son excelentes coordinantes y son difíciles de remover al utilizar técnicas de purificación. También en este caso, es importante el tipo de solvente, de manera que en el medio se encuentre presente la forma enol-imina y no de lugar a la formación de otros tautómeros que podrían impedir su formación u obtener bajos rendimientos. En este método, además es importante el pH del medio, de manera que permita la existencia de la forma aniónica de la base de Schiff, la que es más favorable para la formación del complejo. El pH debe ser controlado para evitar que el ión metálico origine productos laterales de contaminación (óxidos, hidróxidos, etc.).

El segundo método es la síntesis llamada "in situ". En este caso la formación de la base de Schiff ocurre en la presencia del ion metálico para dar el complejo directamente. Si la presencia del ión metálico controla la formación de la base de Schiff como complejo metálico, se dice que un "efecto template" o "efecto controlado" está operando en la reacción.

Dos efectos templates han sido informados:

- i. Efecto controlado cinéticamente.
- ii. Efecto controlado termodinámicamente.
- i. Efecto controlado cinéticamente :

Cuando el papel del ión metálico es organizar y orientar las especies reactantes de modo que el producto requerido se forma en alto rendimiento, se dice que un efecto controlado cinéticamente está operando

en la reacción. El mecanismo de formación del complejo no ha sido bien establecido, se piensa que sigue un curso semejante a la formación de la base de Schiff, tal como se muestra en la Figura 9.

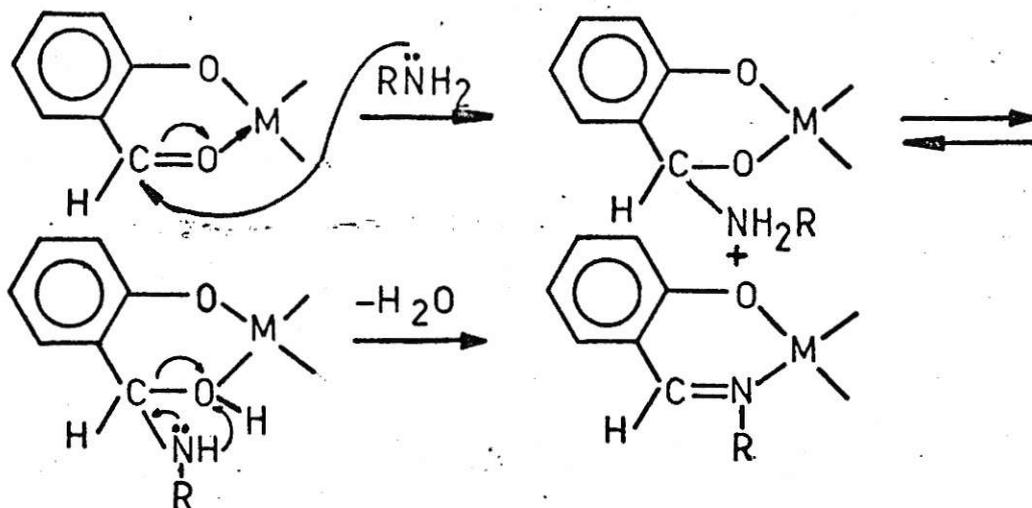


Fig. 9. Probable mecanismo de formación del complejo metálico.

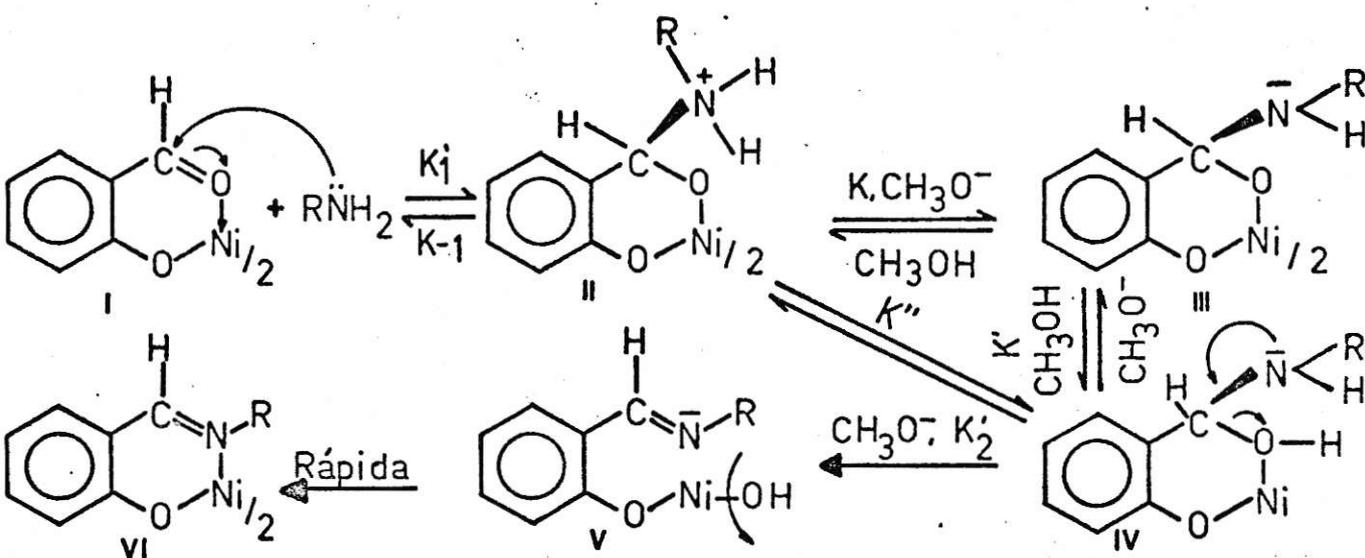
Se produce primero un ataque nucleofílico al carbono carbonílico por parte de la amina, seguida de una etapa lenta correspondiente a la deshidratación del intermediario para dar el complejo; probablemente el ión metálico favorece la polarización del grupo carbonílico, facilitando el ataque nucleofílico de la amina.

Rotondo y colaboradores²⁴, han informado el mecanismo de formación de complejos con bases de Schiff; el estudio cinético se ha realizado con el complejo bis (salicilaldehidato) Ni(II) con aminas primarias del tipo R-NH_2 . Dos etapas han sido observadas, teniendo la siguiente ley cinética:

$$K_{\text{obs}} = \frac{a[\text{RNH}_2][\text{CH}_3\text{O}^-]}{b + c[\text{CH}_3\text{O}^-]}$$

Se produce una catálisis básica durante el transcurso de la reacción. Dos mecanismos alternativos consistentes con la ley cinética anterior han sido propuestos:

Mecanismo A :



Aplicando la aproximación del estado estacionario para la especie II, la siguiente expresión cinética es deducida para el mecanismo:

$$K_{obs} = \frac{K_1' K_2' K K' [RNH_2][CH_3O^-]}{K_{-1}' + K_2' K K' [CH_3O^-]}$$

Esta expresión puede ser reducida a la anterior haciendo:

$$a = K_1' K_2' K K'$$

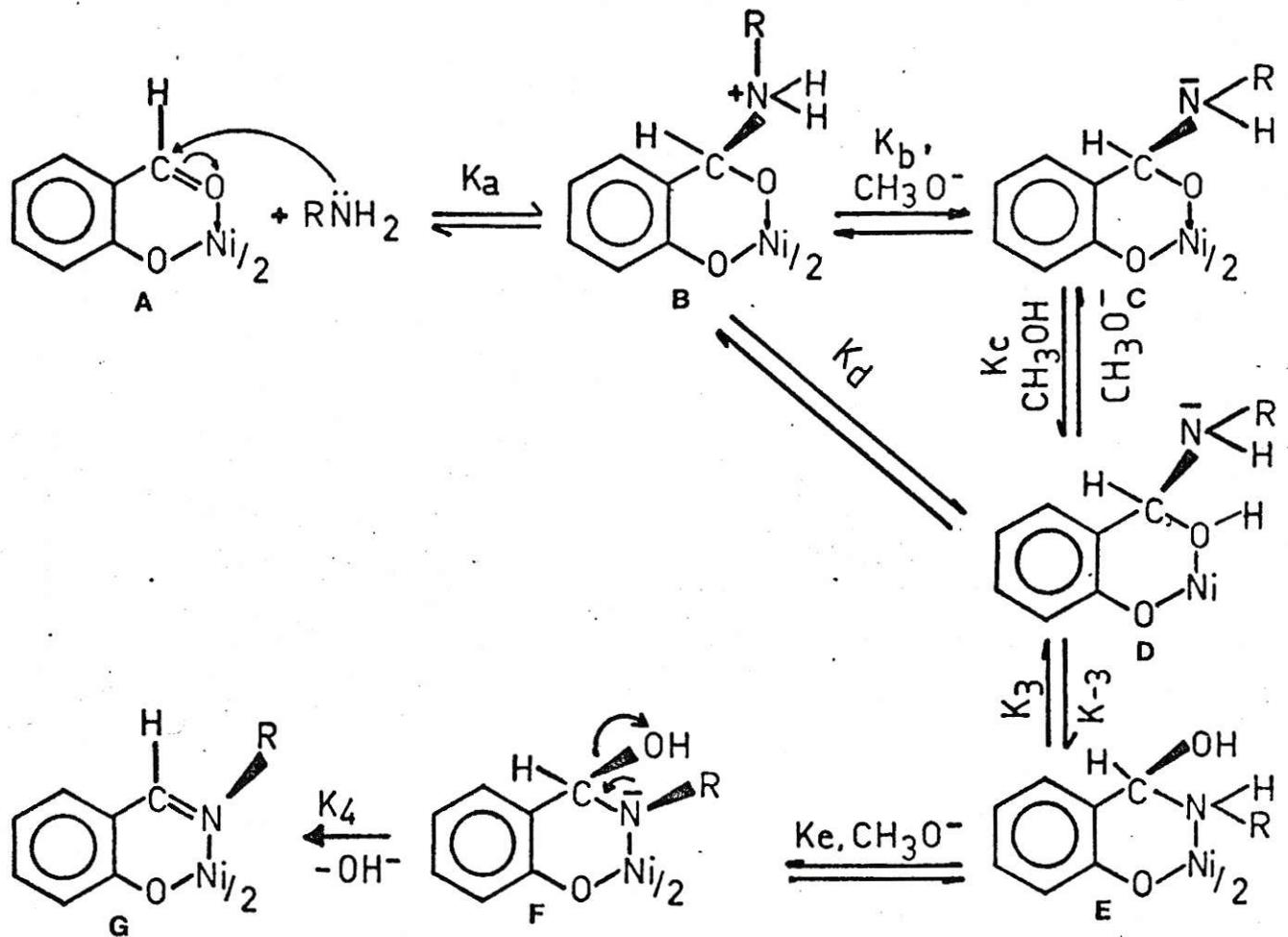
$$b = K_{-1}'$$

$$c = K_2' K K'$$

El mecanismo A, involucra una secuencia de reacciones en etapas, empezando con un ataque nucleofílico de la amina primaria sobre el carbono carbonílico del complejo Ni(II) (aldehidato de Ni(II)), dejando un intermediario II. La transferencia de un protón desde el átomo de nitrógeno al oxígeno coordinado puede ocurrir en un equilibrio rápido con participación del metóxido a través del intermediario III o por una vía de transferencia intramolecular de II a IV; ya que el enlace C-OH en IV es debilitado por coordinación del oxígeno al níquel, la formación de un doble enlace C=N puede ocurrir en esta etapa y puede ser favorecido por un ataque del metóxido sobre el protón enlazado al nitrógeno. Una rápida quelación del nitrógeno al níquel, lleva finalmente al complejo salicilaldiminato de Ni(II). De acuerdo al mecanismo, la catálisis básica es debida a una interacción del grupo metóxido con el protón enlazado al nitrógeno en IV y es favorecido por el efecto inductivo ejercido por el grupo OH coordinado.

Una segunda alternativa es el mecanismo B:

Mecanismo B :



Aplicando la aproximación del estado estacionario a la especie E se llega a la siguiente expresión cinética:

$$K_{\text{obs}} = \frac{K_a K_b K_c K_3 K_4 [\text{RNH}_2] [\text{CH}_3\text{O}^-]}{K_4 K_e [\text{CH}_3\text{O}^-] + K_{-3}}$$

la cual puede ser reducida a la ley cinética inicialmente propuesta,

haciendo :

$$a = K_a K_b K_c K_3 K_4$$

$$b = K_{-3}$$

$$c = K_4 K_e$$

El mecanismo B muestra una secuencia de etapas de equilibrios rápidos desde A a D. Un rearrreglo del intermediario D implica el rompimiento del enlace Ni-O y formación de un enlace Ni-N, correspondiendo a la etapa lenta de la reacción. La coordinación del nitrógeno al níquel hace al protón enlazado más ácido y una interacción del metóxido puede ocurrir en esta etapa de la reacción, llevando a un intermediario F. Un rearrreglo electrónico concertado implica la formación del doble enlace C = N y eliminación del grupo OH, formando finalmente el complejo salicilaldiiminato de Ni (II). De acuerdo a este mecanismo, la catálisis básica es solamente debida al desplazamiento del equilibrio desde E a F por el ión metóxido.

ii. Efecto controlado termodinámicamente:

Si el rol del ión metálico es secuestrar a la base de Schiff desde un equilibrio (ej. equilibrio tautomérico) e induce la formación del complejo metálico en alto rendimiento se habla de un efecto controlado termodinámicamente.

Muchas 2-hidroxi o tiol aminas reaccionan con aldehídos o cetonas para producir compuestos heterocíclicos como producto principal de la reacción, obteniéndose la base de Schiff en muy bajo rendimiento; así por ejemplo, el producto principal de la reacción de biacetil y 2-tioetilamina en razón 1:2 molar es la ditiiazolidina²⁵ la cual se

muestra en la figura 10.

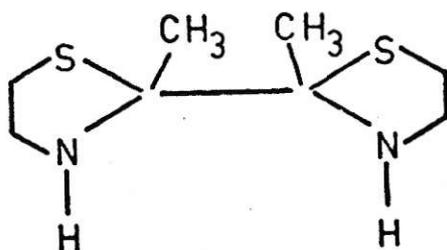


Fig. 10. Ditiazolidina.

En forma análoga, la 2-tiolanilina²⁶ produce la correspondiente dibenzotiazolidina, tal como se muestra en la figura 11.

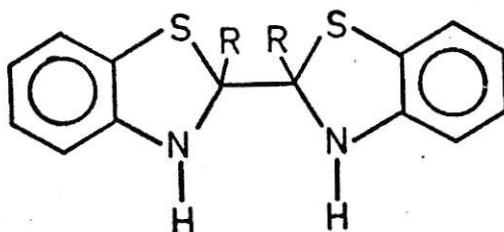


Fig. 11. Dibenzotiazolidina.

La adición de iones metálicos a las soluciones de ambos compuestos anteriores da como resultado la separación de un producto en alto rendimiento e intensamente coloreado correspondiente al complejo metálico, en los cuales, hay participación de las formas dianiónicas de los

ligantes que se muestran en la figura 12.

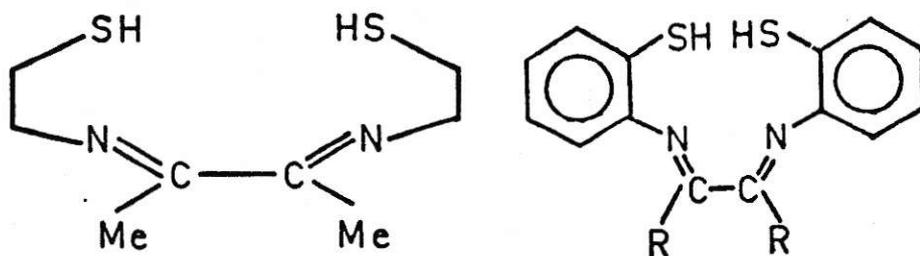


Fig. 12. Bases de Schiff, formadas en presencia de ion metálico.

Se postula que el ión metálico desplaza a la base de Schiff desde un equilibrio tautomérico, tal como se muestra en la figura 13.

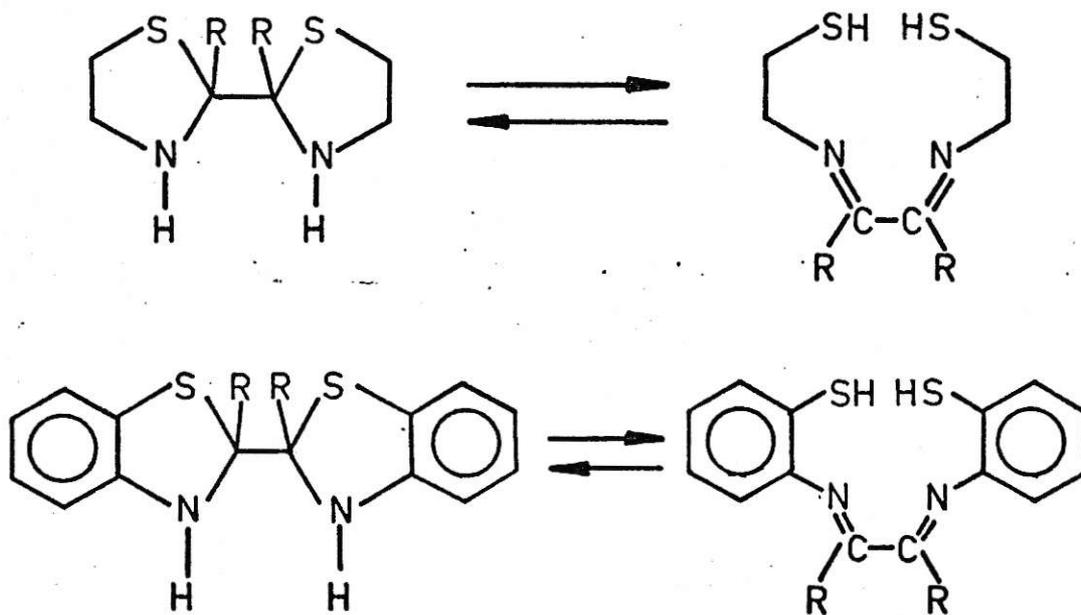


Fig. 13. Equilibrios tautoméricos para la ditiazolidina y la dibenzotiazolidina.

Un equilibrio competitivo está implicado en las reacciones y la separación del producto requerido, depende de varios factores : pH del medio, naturaleza del solvente, solubilidad de las especies presentes, etc.

Condiciones básicas favorecen la formación del tautómero base de Schiff.

Un rearrreglo inducido por el ión metálico también se ha informado para la 2,2'-bisbenzoxazolidina el ión metálico produce el complejo con el correspondiente tautómero base de Schiff, tal como muestra la figura 14.

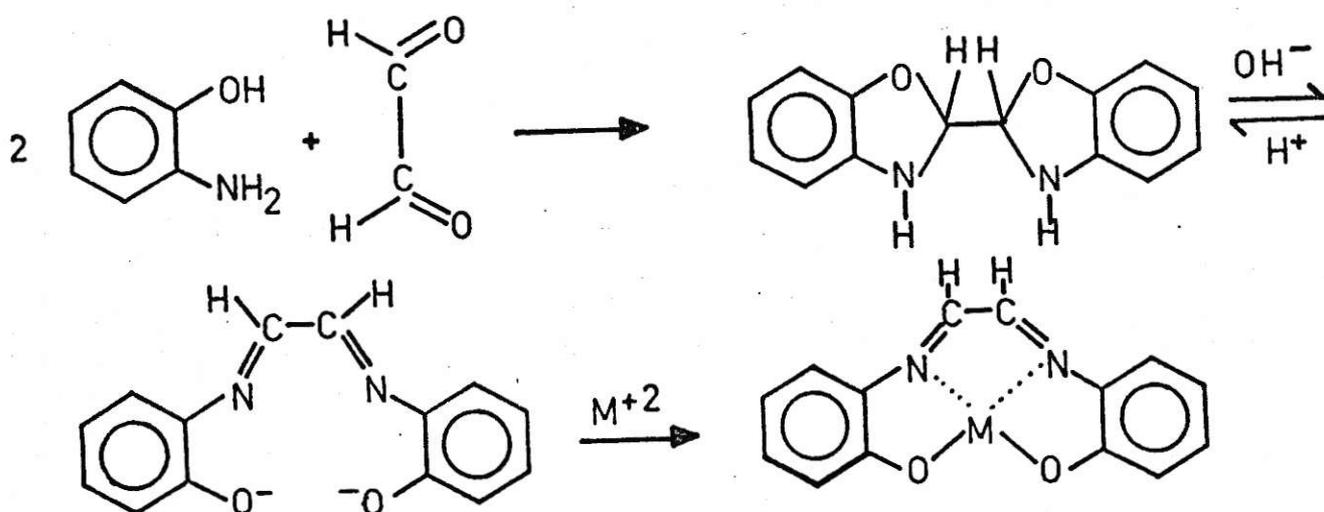


Fig. 14. Equilibrio tautomérico para la 2,2'-bisbenzoxazolidina.

La reacción de condensación entre grupos carbonílicos y aminas primarias en ausencia del ión metálico también puede conducir a estructuras poliméricas; así por ejemplo, la reacción de condensación de 4,7-diaza-2,3,8,9 dibenzodecano, 1,10 diona con diaminas del tipo

$\text{NH}_2\text{-R-NH}_2$, donde $\text{R} = (\text{CH}_2)_n$ siendo n de 2 a 4, en presencia de iones metálicos tales como Ni(II) , Co(II) lleva a la formación del complejo metálico cíclico que se muestra en la figura 15.

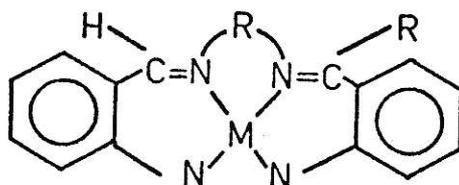


Fig. 15. Complejo metálico cíclico.

Cuando la reacción se realiza en ausencia del ión metálico bajo condiciones análogas, se obtiene un producto blanco el cual presenta un punto de fusión más alto que el ligando libre, además, la ausencia de un pico de masa $m/e = 292$ presente en el ligante y el registro de frecuencias infrarrojo de grupos carbonilos y aminas, lleva a postular la formación del polímero que se muestra en la figura 16.

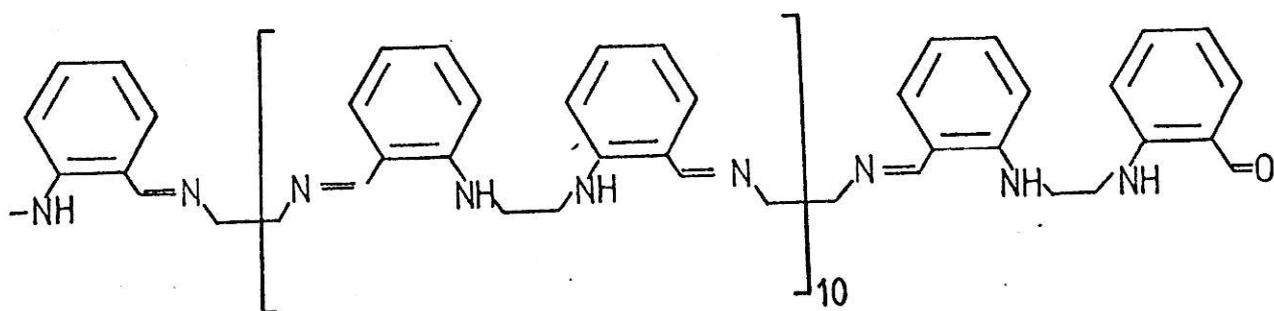


Fig. 16. Estructura polimérica.

Otras vías para obtener complejos metálicos con bases de Schiff :

i. La formación de nuevos complejos con bases de Schiff, mediante reacciones de intercambio de aminas, manteniendo el complejo , ha sido usado en pocas ocasiones y está relacionado con reacciones de transaminación de sistemas biológicos. La reacción general se muestra en la figura 17.

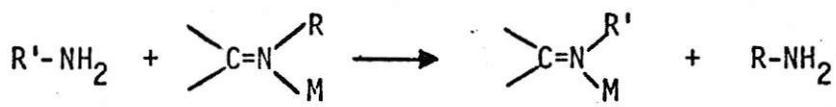
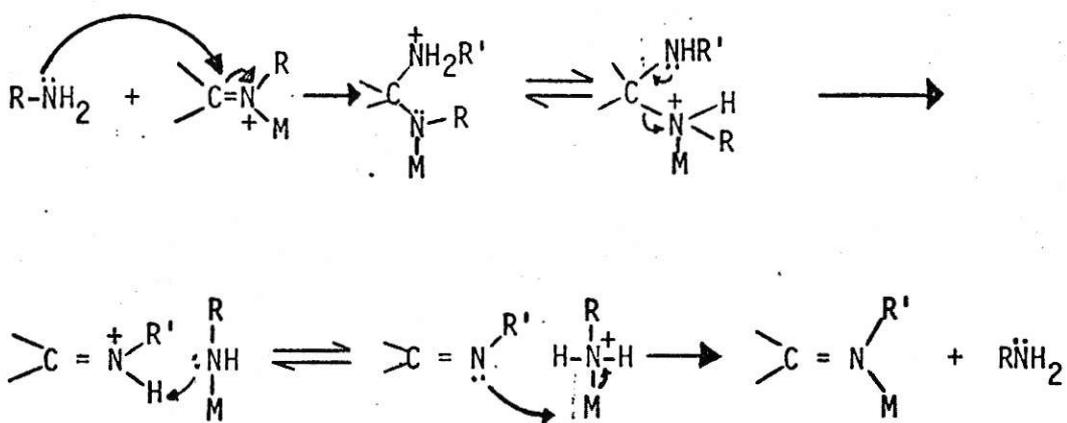


Fig. 17. Reacción de transaminación.

Complejos metálicos de bis-salicilaldiminas²⁷ y en menor grado bis-cetoiminas²⁸ han sido utilizadas como reactivos para tales reacciones. La reacción se inicia por un ataque de la amina intercambiante sobre el carbono de la imina polarizada; un mecanismo probable es el que se ilustra en la siguiente secuencia de reacciones:



La amina intercambiante se hace reaccionar en gran exceso y generalmente es utilizada como solvente de la reacción; un alto rendimiento es obtenido cuando el reactante $R'-NH_2$ es significativamente más básico que la amina desplazada.

ii. Otro camino para preparar complejos metálicos es por deshidrogenación oxidativa de grupos aminos secundarios. Esta deshidrogenación puede ser llevada a cabo en presencia de iones metálicos²⁹, de manera que el complejo de la base de Schiff sea obtenido directamente, lo cual se muestra en la figura 18.

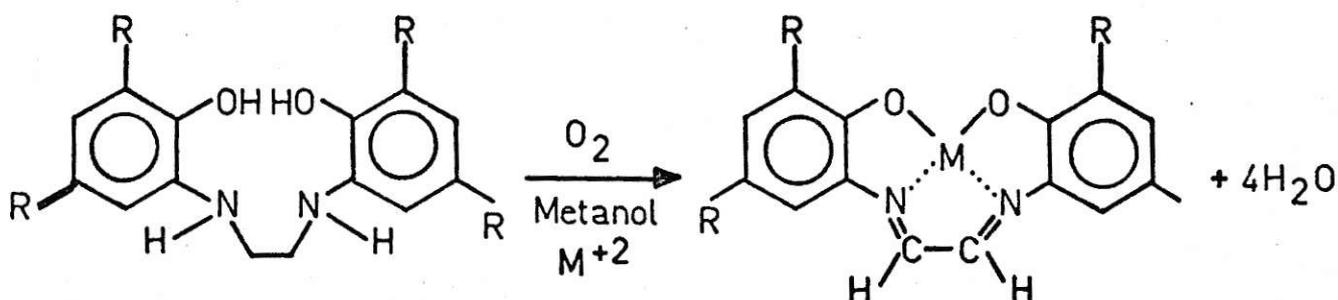


Fig. 18. Obtención del complejo metálico por deshidrogenación oxidativa.

El uso de reacciones redox para generar uniones iminas "in situ" provee una reacción de gran versatilidad ya que hay varios agentes oxidantes cuyo modo de accionar dependerá por un lado de las condiciones de la reacción, como también, del particular ión metálico presente; de acuerdo con lo anterior, oxidaciones electroquímicas también son posibles de utilizar para la obtención de complejos.

iii. Otra alternativa para la síntesis de complejos metálicos con bases de Schiff, son reacciones de intercambio de metal. Hay pocas publicaciones de complejos de bases de Schiff conteniendo un ión metálico lábil para ser utilizado en reacciones de intercambio; complejos de salicilaldiminas y β -cetoiminas han sido utilizadas para tales reacciones³⁰

El intercambio metálico como método sintético, tiene la ventaja sobre los métodos descritos anteriormente que tiende a minimizar reacciones laterales que en muchos casos pueden ser fastidiosas. Las reacciones de intercambio de varios complejos de N-salicildiminas sustituidas de Tl(I) ilustra este tipo de síntesis, tal como se muestra en la figura 19.

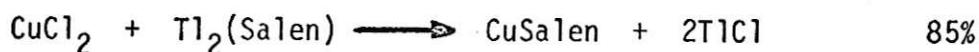


Fig. 19. Reacción de intercambio metálico.

Este método ha sido utilizado para la obtención de complejos con bases de Schiff para metales de la segunda y tercera serie de transición, difícil de obtener por otras vías.

2. Espectroscopía Infrarroja de ligantes y complejos:

Los espectros infrarrojos de bases de Schiff y sus complejos proporcionan una información bastante amplia de la estructura y la literatura muestra muchos ejemplos al respecto.

El espectro infrarrojo de las bases de Schiff libres y en forma de quelatos, presentan dos absorciones características que corresponden a las frecuencias de estiramiento de los enlaces $-C=N$ del grupo imino y $-C-O$ fenólico.

Los primeros trabajos en asignación de frecuencias vibracionales a estos sistemas es bastante controvertida y sólo se empieza a manejar una información concordante en la última década, al introducirse métodos analíticos más complejos y el manejo de un instrumento teórico espectroscópico conducente a justificar los resultados experimentales.

El primer problema que se planteó en este estudio, fue conocer la forma tautomérica exacta bajo la cual se encontraba la base Schiff libre. Los primeros trabajos y resultados, provienen de bases derivadas de acetilacetatos, al respecto, han sido propuestos tres tautómeros: ceto-imino; ceto-amina y enol-imino, los cuales se muestran en la figura 20.

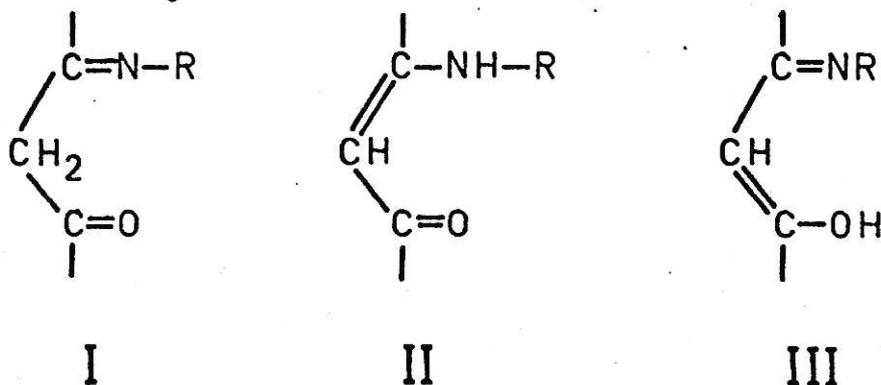


Fig. 20. Tautómeros derivados de acetilacetatos.

Cromwell y colaboradores³¹ en el estudio de cetonas α insaturadas β -amino sustituidas indican como única posibilidad la existencia del tautómero ceto-imino.

Holtzclaw y colaboradores³², a partir del análisis de los espectros infrarrojos de cetonas α insaturadas- β -amino sustituidas también atribuyen la estructura II. Ueno y Martell³³, discuten los espectros infrarrojos y ultravioleta de bases de Schiff derivadas de diaminas sobre la base de un equilibrio tautomérico entre la forma II y III. Dúdek y Holm³⁴ basado en el estudio de resonancia magnética de protones para bases de Schiff derivadas de etilendiaminas con acetilacetona o 1-hidroxi-2-naftona han informado que la forma ceto-amina es la más importante, mientras que, para bases derivadas 2-hidroxi-1-naftona y 2-hidroxi-1-naftaldehído la forma predominante es la fenol-imino, siendo la presencia de este tautómero también importante en salicilaldiminas.

Otra característica importante del ligante libre, es la existencia y la fuerza del puente de hidrógeno intramolecular originado entre el protón hidroxílico o fenólico ubicado en posición orto con respecto al grupo imino y el nitrógeno del mismo. Para puentes de hidrógeno en dicetonas, Bellamy y Beecher³⁵ han puesto que la fuerza del puente hidrógeno intramolecular es una medida del desplazamiento a baja frecuencia de la vibración de estiramiento C=O y que existe una relación lineal con el doble enlace adyacente C=C-, tal relación también podría establecerse para la frecuencia de estiramiento C=N y el doble enlace C=C del sistema aromático en bases de Schiff derivadas de salicilaldehídos.

Respecto a la influencia de la quelación en la formación del complejo metálico en el espectro de la base de Schiff libre, se han informado planteamientos divergentes. D. Sarma y J.C. Bailar³⁶ han encontrado que la banda, debido a la frecuencia vibracional de estiramiento C=N en bases de Schiff derivadas de salicilaldehídos con dietilentríaminas, presenta muy poco desplazamiento por coordinación. Otros autores han encontrado desplazamientos apreciables. La interpretación para estos desplazamientos depende de la asignación de las frecuencias de los enlaces característicos en estos sistemas, tales como: C=N; C-C; OH intramolecular.

Los primeros estudios en asignación de frecuencias vibracionales provienen de los trabajos de K. Ueno y A. Martell³⁷, realizado en bis(saliciletildiiminas) y sus derivados metálicos de Cu(II), Ni(II), $V^{IV}O$ y Co(II). Los sistemas son analizados tomando como modelo derivados metálicos de acetilacetatos informados por los mismos autores³³. La estructura es deducida sobre la base de un estudio previo de rayos X del quelato bis-saliciletildiimina de Co(II) realizado por E.W. Hughes y C.H. Barkeley y Calvin³⁸

2.1. Asignación de la banda estiramiento $\nu_{C=N}$.

P. Teysie y J.J. Charette³⁹ y Ueno y Martell⁴⁰, en iminas alifáticas del tipo R-CH = N-R asignan la frecuencia vibracional de estiramiento C=N no conjugado en la región de 1690-1640 cm^{-1} , la cual es desplazada hacia más baja frecuencia en sistemas en que existe una extensión de la conjugación.

En sistemas aromáticos, Kirmann y Laurent⁴¹, han encontrado

por espectroscopía Raman las siguientes frecuencias para los sistemas :
 $R-CH = N-R$, 1673 cm^{-1} ; $Ar-CH = N-R$, 1654 cm^{-1} y $Ar-CH = N-Ar$, 1637 cm^{-1} .
 Las frecuencias en espectroscopía infrarroja son menores, citándose 1970, 1637 y 1616 cm^{-1} respectivamente. Esta frecuencia de estiramiento sufre modificaciones al comparar el espectro del ligante libre con el del quelato correspondiente. Ueno y Martell⁴⁰, para una serie de complejos derivados de bis-saliciletildimiinas, asignan este modo vibracional en los derivados metálicos en la región de 1535 cm^{-1} , por otra parte, Das Sarma y Bailar³⁶ han informado que ésta permanece invariable por coordinación. Bush y Bailar⁴² han encontrado que en sistemas análogos es desplazada hacia más alta frecuencia. J.E.Kovacic⁴³ ha encontrado, que esta frecuencia vibracional es desplazada hacia más baja frecuencia. J.J.Charette y colaboradores⁴⁴ en ligantes del tipo bis-(N-saliciliden)aminoetano (BSDE) y bis-(N-saliciliden) 1,3 diaminopropano (BSDE) han informado un valor de 1637 cm^{-1} .

S.J.Gruber y colaboradores⁴⁵ asignan la frecuencia para el modo vibracional de estiramiento C=N en la región de $1630-1632 \text{ cm}^{-1}$ en complejos derivados de bases de Schiff, bis-(N-saliciliden) diaminoetano (ES), este valor es análogo al informado por P. Teyssie y Charette³⁹. G.C.Percy y D.A.Thorton⁴⁶ en complejos derivados de alquilsalicilaldimiinas asignan la frecuencia vibracional C=N en la región de $1603-1629 \text{ cm}^{-1}$, esta asignación se encuentra apoyada en trabajos de G.Dudek y E.Dudek⁴⁷ en el estudio de espectros infrarrojos por sustitución isotópica con ¹⁵N, en forma análoga a los ligandos, los complejos de Cu(II) derivados de N-metilnaftildiiminias, en la región de vibración del grupo C=N, sólo una banda es sensible a la sustitución, considerando que el desplazamiento

teórico, para la banda vibracionalmente pura, es de 40 cm^{-1} .

J.A. Faniran y K.S. Patel⁴⁸, para complejos Cu(II), Ni(II), Co(II), Pd(II) con el ligando N,N'-bis-(saliciliden) 1,1 (dimetil) etilendiamina, han informado frecuencia de estiramiento C=N en la región de $1605\text{-}1640 \text{ cm}^{-1}$, estos valores están en acuerdo con lo informado por C.S. Marvel y colaboradores⁴⁹ en complejos con ligandos derivados de salicilaldehídos.

J. Balog y J. Császár⁵⁰, para complejos de Ni(II) derivados de salicilaldehídos y anilinas sustituidas asignan frecuencia de estiramiento C=N en el rango de $1624\text{-}1635 \text{ cm}^{-1}$. Estos mismos autores en complejos de Ni(II) con bases de Schiff derivados de salicilaldehídos y alquildiaminas la asignan en la región de $1600\text{-}1632 \text{ cm}^{-1}$. Se destacan en los últimos cinco años algunos trabajos más refinados, que han permitido una revisión y mejor asignación de las bandas de estiramiento C=N, C-O y metal-ligante. Percy⁵¹, ha estudiado el espectro infrarrojo del cis-bis(glicinato) de Cu(II) y los efectos de sustitución de N¹⁵, O¹⁸ y C¹³, además los espectros infrarrojos de los complejos N-salicilidenglicinato de Ni(II) y Co(II). La asignación de la banda de estiramiento C=N a 1660 cm^{-1} está de acuerdo con lo informado para complejos de Ni(II) con bases de Schiff derivadas de N-alquilsalicilaldiminas. Los desplazamientos N¹⁵ de -16.5 cm^{-1} corresponde aproximadamente al 60% del valor calculado considerando un oscilador diatómico C-N. Estos resultados apoyan fuertemente la asignación de esta banda y su naturaleza, correspondiendo a un modo vibracional puro. Una banda sensible a N¹⁵ a 1092 cm^{-1} es asignada a la deformación C-N con un desplazamiento inducido de -12 cm^{-1} el cual

corresponde al 66% del valor teórico calculado. Estas asignaciones están de acuerdo con valores empíricos dados para complejos derivados de N,N'-bis(saliciliden) etilendiamina y sus respectivos ligantes. Bandas entre 1450-1350 cm^{-1} han sido asignadas a modos vibracionales de estiramiento del esqueleto del sistema; en esta región existen bandas sensibles a la sustitución isotópica de N^{15} , las cuales presentan pequeños desplazamientos, correspondiendo a modos vibracionales acoplados entre el estiramiento C=N con C-N y C-H.

Bigotto y colaboradores⁵² por análisis de coordenadas normales en el complejo N,N'etilen-bis(acetilacetoimina) de Ni(II) ha encontrado en la región de 1450-1350 cm^{-1} un extenso acoplamiento vibracional entre C=N, C-O y C=C, las cuales no se encuentran en los ligantes libres.

Percy y Stenton⁵³ en el estudio de complejos anhidros de N-saliciliden glicinato de Co(II) y sus derivados, han encontrado por sustitución isotópica, que la banda asignada en 1650 cm^{-1} corresponde a la banda de estiramiento C=N, con un desplazamiento inducido de -18 cm^{-1} , que es consistente con los datos calculados teóricamente.

Gluvchinsky y colaboradores⁵⁴ en complejos de Ni(II) derivados de bases de Schiff tetradentadas condensadas con salicilaldehídos y alquildiaminas, asignan la banda de estiramiento C=N en los 1598-1590 cm^{-1} con un desplazamiento inducido de -15 a 10 cm^{-1} con respecto al ligante libre; estos resultados están de acuerdo con lo informado por otros autores.

2.2. Asignación de las bandas de estiramientos νOH y $\nu\text{C-O}$.

Respecto a la asignación de la banda de estiramiento C-O en complejos y ligantes y O-H en ligantes libres, su estudio ha sido más

controvertido, encontrándose asignaciones diferentes en la literatura; sólo en los últimos cinco años existe una tendencia a uniformar criterios en cuanto a caracterizarla en una posición de frecuencia vibracional dada.

Tessie y colaboradores³⁹ han informado que el grupo OH libre en alcoholes en estado líquido o en solución produce una banda aguda en el infrarrojo entre $3636-3610\text{ cm}^{-1}$, fácilmente distinguible de la banda de estiramiento N-H libre la cual aparece en los 3500 cm^{-1} . Los O-H enlazados dan una frecuencia vibracional que es disminuída en proporción a la fuerza del enlace en que se encuentran participando. Entre las disminuciones más espectaculares, se encuentran los O-H de ácidos carboxílicos, los cuales forman estructuras diméricas en solución, alcanzando valores del orden de los 600 cm^{-1} . Enlaces de hidrógenos intramolecular pueden originar todavía desplazamientos más pronunciados como ocurre en el salicilaldehído el cual absorbe a 2852 cm^{-1} .

De acuerdo con la estructura de las bases de Schiff, debería esperarse banda de estiramiento O-H libre en la región de los $3636-3610\text{ cm}^{-1}$ y desaparecer en los quelatos correspondientes. Tal observación no es efectiva en los ligantes y una banda de intensidad intermedia ha sido encontrada en la región de 2600 cm^{-1} la cual se encuentra ausente en los complejos metálicos.

Ueno y colaboradores³⁷, han informado, que la formación de fuertes enlaces de hidrógenos en estos sistemas causa el desplazamiento de la banda O-H a más baja frecuencia, produciendo un ensanchamiento de la misma, que se debería a la deslocalización de electrones dentro de la estructura, dando lugar, de acuerdo al modelo de enlace

valencia estructuras resonantes contribuyentes, las cuales dejan una carga negativa sobre el nitrógeno azometino aumentando su basicidad y favoreciendo su formación, por un mecanismo intramolecular. Este modelo se ha aplicado al ligante N,N'-bis(saliciliden) etilendiamina, lo cual se muestra en la figura 21.

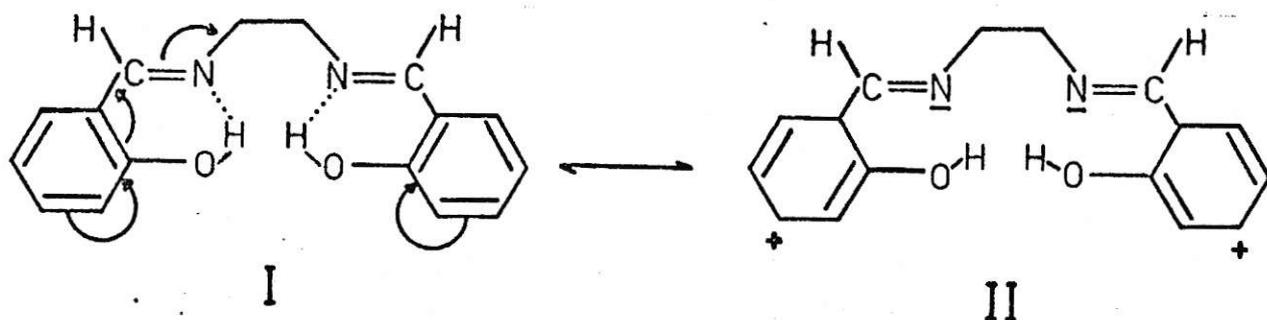


Fig. 21. Enlace de hidrógeno intramolecular.

Si se considera las contribuciones de las estructuras polares I y II en la figura 21, se esperaría un fuerte enlace de hidrógeno intramolecular y el desplazamiento de la banda sería razonable. Estos mismos autores han asignado la vibración de deformación O-H en el plano en el bis-acetilacetoinmina y sus derivados en la región $1299-1280\text{ cm}^{-1}$; estas mismas asignaciones se han realizado para bases de Schiff derivadas de salicilaldehídos y etilendiaminas en la posición de 1282 cm^{-1} caracterizándose por ser una banda de intensidad fuerte que desaparece por coordinación.

Teyssie y colaboradores³⁹ en bases de Schiff derivadas de salicilaldehídos y alquilaminas, han encontrado en la posición de 1280 cm^{-1}

una banda que desaparece por quelación, asignándose a la deformación O-H. Esto mismo ocurre para el salicilaldehído cuyo espectro infrarrojo muestra una banda fuerte a 1278 cm^{-1} y que se encuentra ausente en el respectivo aldehidato de cobre.

Ueno y colaboradores³⁷ han asignado en el espectro infrarrojo de N,N'-bis-(saliciliden) etilendiamina y sus derivados en la región 1105 cm^{-1} la vibración estiramiento C-O fenólico con una intensidad intermedia. El desplazamiento a más alta frecuencia observado en los complejos de Cu(II), Ni(II), $\text{V}^{\text{IV}}\text{O}$ y Co(II) se ha explicado por un aumento de la masa del enlace metal-ligando produciendo un debilitamiento de la unión C-O.

P.Barchewitz⁵⁵ y G.Rossmly⁵⁶, en fenoles, han encontrado acoplamiento entre las vibraciones O-H y C-O en la región de $1175\text{-}1340\text{ cm}^{-1}$; en los quelatos respectivos se ha encontrado corrimiento a la región de $1230\text{-}1353\text{ cm}^{-1}$. Por comparación entre ambos espectros se ha podido dilucidar estas vibraciones.

Teyssie y colaboradores³⁹ en complejos con bases de Schiff derivados de salicilaldehídos y alquilaminas encuentran tres posibilidades de asignación a la frecuencia de estiramiento C-O: 1420 , 1324 y 1352 cm^{-1} respectivamente. El valor asignado para C-O es de 1324 cm^{-1} por ser más sensible a la naturaleza del ion coordinado. La frecuencia vibracional O-H es asignada en los 1280 cm^{-1} .

Gruber y colaboradores⁴⁵, en complejos metálicos derivados de bases de Schiff tetradentadas, han asignado la frecuencia vibracional C-O en la posición de los 1080 cm^{-1} siendo sensible al largo de la cadena metilénica; esta asignación es contraria a los trabajos de Ueno y

colaboradores, los cuales asignan esta banda en la posición de los 1530 cm^{-1} . El descarte de la banda a los 1530 cm^{-1} para C-O realizado por estos autores encuentran apoyo en trabajos de sustitución isotópica de N^{15} la cual permanece insensible.

Bigotto y colaboradores⁵², en trabajos realizados por coordenadas normales de N,N'-bis(saliciliden) etilendiamina, asignan la banda a 1530 cm^{-1} a un acoplamiento entre la frecuencia de estiramiento C-O y C-N con un 14-15 % de contribución del modo vibracional C=C del anillo aromático.

Faniran y colaboradores⁴⁸, en el estudio del espectro infrarrojo de complejos derivados N,N'-bis(saliciliden) 1,1(dimetil) etilendiamina, discuten la asignación de las frecuencias de estiramiento C-O. En alcoholes y fenoles el enlace C-O origina una banda de absorción media en la región de $1000-1350 \text{ cm}^{-1}$, sin embargo, el comportamiento de esta banda no es claro. Varias asignaciones se han realizado y muchas publicaciones muestran resultados divergentes sobre los efectos de la quelación en esta absorción.

J.Császár y colaboradores⁵⁷, en complejos de Ni(II) con bases de Schiff derivadas de salicilaldehídos sustituidos y anilinas sustituidas, asignan frecuencias de estiramiento en los ligandos entre $1240-1290 \text{ cm}^{-1}$ fácilmente identificable por el desplazamiento que experimenta con respecto al complejo. Estos mismos autores⁵⁰, en complejos de Ni(II) con bases de Schiff derivadas de salicilaldehídos y alquildiaminas, asignan la frecuencia de estiramiento en la región de $1278-1285 \text{ cm}^{-1}$ que es desplazada a más alta frecuencia en los quelatos correspondientes, asignándose en la región de $1348-1357 \text{ cm}^{-1}$ que está de acuerdo con asignaciones

realizadas por otros autores^{40,47}.

Percy y colaboradores⁵³, han estudiado el espectro infrarrojo de complejos anhidros de Co(II) derivados de N-salicilglicinatos, utilizando O^{18} , N^{15} y C^{13} , han asignado las vibraciones características en el ligando y complejos, observando los efectos de sustitución isotópica. Estos autores asignan C-O fenólico por su insensibilidad a O^{18} cerca de 1320 cm^{-1} donde ha sido previamente asignada en complejos de salicilal-diminas con M(II)^{46,51}.

Gluvchinky y colaboradores⁵⁴, en complejos de Ni(II) con bases de Schiff tetradentadas derivadas de salicilaldehídos y alquildiaminas asignan la frecuencia de estiramiento C-O fenólico en los ligandos en la posición de 1280 cm^{-1} siendo desplazada en los complejos a más alta frecuencia, $1320\text{-}1370\text{ cm}^{-1}$ que está de acuerdo con trabajos previos de análisis de coordenadas normales realizados por Nakamoto y colaboradores⁵⁸.

De acuerdo con los antecedentes de la literatura, la asignación de la frecuencia de estiramiento C-O en estos sistemas no es muy definida, sin embargo, considerando los refinamientos en los métodos de síntesis, sustitución isotópica y trabajos teóricos de análisis de coordenadas normales realizados a partir del año 1974 en adelante, existe el criterio de asignar esta frecuencia en la región de $1260\text{-}1290\text{ cm}^{-1}$ que por coordinación es desplazada a la región de $1310\text{-}1340\text{ cm}^{-1}$. El aumento de frecuencia puede ser explicado en términos de la deslocalización π en los anillos quelatos y en la resonancia cruzada (cross resonanse) con participación de los orbitales π del ión metálico central.

2.3. Bandas de estiramientos metal ligante.

Respecto a la asignación de la frecuencia de estiramiento ν_{M-O} y ν_{M-N} en estos sistemas, la información en la literatura científica parece ser bastante controvertida; sólo en los últimos años con el desarrollo de métodos analíticos y teóricos más refinados (sustitución isotópica y análisis de coordenadas normales) se han podido realizar buenas asignaciones.

Los primeros trabajos⁵⁴ son realizados en salicilaldiminatos de Ni(II). Sobre la base de estos resultados publicados, se informan resultados análogos⁵⁹ en complejos del tipo $Ni(HSai-N-Y-C_6H_5)_2$, asignándose la frecuencia de estiramiento Ni-O en el rango de $700-720\text{ cm}^{-1}$

Para complejos de Ni(II) derivados de bases de Schiff del tipo $C_6H_4(OH)CH = B = CH(OH)C_6H_4$, en que B correspondes a puentes derivados de diaminas⁶⁰, se han observado cinco bandas de baja intensidad ubicadas en la posición de $420-460\text{ cm}^{-1}$; $450-520\text{ cm}^{-1}$; $500-530\text{ cm}^{-1}$; $540-570\text{ cm}^{-1}$ y $580-600\text{ cm}^{-1}$. Las bandas de alta frecuencia han sido asignadas al estiramiento Ni-O y las de baja frecuencia a vibraciones de estiramiento Ni-N las cuales muestran acoplamiento vibracional con armónicos de los anillos aromáticos.

R. Condrate y colaboradores⁶¹, en complejos de Ni(II) y Cu(II) derivados de glicinatos, por análisis de coordenadas normales han asignado frecuencia de estiramiento en la posición de los 460 y 439 cm^{-1} para ν_{Cu-N} y ν_{Ni-N} respectivamente.

P. Gluvchinsky y colaboradores⁵⁴, utilizando método de sustitución isotópica Ni-62 en derivados de 5-Cl-2-hidroxibenzofenona

condensado con alquilaminas, han realizado las siguientes asignaciones en la zona de coordinación metal-ligante: Ni-58, 441.2 cm^{-1} ; Ni-62, 439.3 cm^{-1} , $\Delta\nu : 1.9 \text{ cm}^{-1}$, asignada a la frecuencia de estiramiento Ni-N; Ni-58, 323 cm^{-1} ; Ni-62, 319.2 cm^{-1} , $\Delta\nu : -3.8 \text{ cm}^{-1}$ asignada a la frecuencia de estiramiento Ni-O. Estos resultados muestran estar de acuerdo con los obtenidos por otros autores, utilizando análisis de coordenadas normales.

Para complejos de Cu(II) y Ni(II) derivados de troponolatos, se han asignado⁶², bandas de estiramiento $\nu\text{Cu-O}$ a 639 cm^{-1} y $\nu\text{Ni-O}$ a 611 cm^{-1} respectivamente.

G.C.Percy y colaboradores⁴⁶, para complejos de Cu(II) derivados de salicilaldiminas que contienen diferentes grupos R alifáticos, han asignado las frecuencias $\nu\text{Cu-N}$ y $\nu\text{Cu-O}$ indicadas en la figura 22.

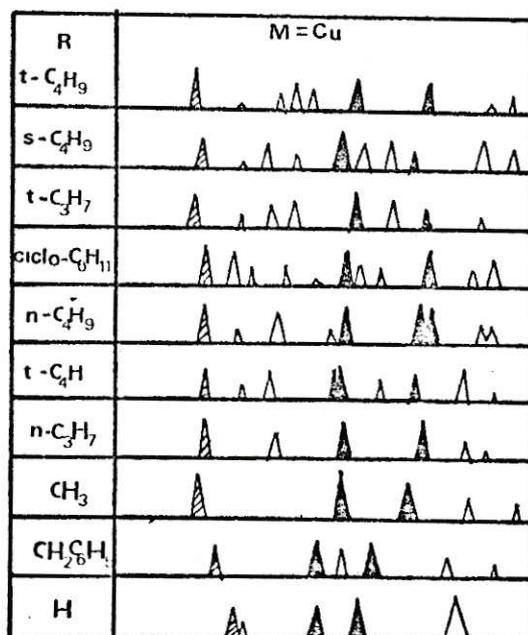


Fig. 22. Espectro infrarrojo, zona metal-ligante para complejos de Cu(II). Pico sombreado $\nu\text{Cu-N}$; pico achurado $\nu\text{Cu-O}$.

Los mismos autores para complejos de Cu(II), utilizando bases de Schiff derivadas de salicilaldehído y amoníaco, que contienen diferentes sustituyentes en el anillo del salicilaldehído, han informado frecuencias de estiramientos $\nu_{\text{Cu-N}}$ y $\nu_{\text{Cu-O}}$, indicados en la figura 23.

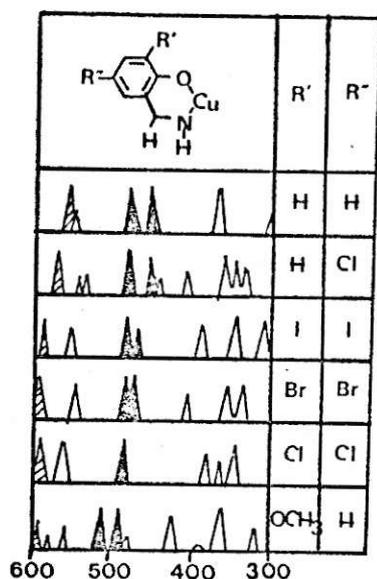


Fig. 23. Espectro infrarrojo, zona metal-ligante para complejos de Cu(II) derivados de salicilaldiminas con diferentes sustituyentes en el anillo del salicilaldehído. Pico sombreado $\nu_{\text{Cu-N}}$; pico achurado $\nu_{\text{Cu-O}}$.

G.C.Percy⁵¹, en complejos de Cu(II) derivados de glicinatos, utilizando método de sustitución isotópica de ¹⁵N, ¹⁸O y ¹³C, han informado bandas vibracionales Cu-ligante en la región bajo los 500 cm⁻¹. El complejo presenta dos bandas en la posición de 379 y 333 cm⁻¹, que muestran ser sensibles al ¹⁸O y es asignada a la frecuencia de estiramiento $\nu_{\text{Cu-O}}$. En trabajos previos⁶³, la banda de más alta frecuencia

había sido asignada a la frecuencia de estiramiento $\nu_{\text{Cu-N}}$, o a modos vibracionales de deformación del anillo, o deformación C-N⁶¹, por la insensibilidad a la sustitución con ¹⁵N, tales asignaciones son consideradas incorrectas. La asignación de la frecuencia de estiramiento $\nu_{\text{Cu-O}}$, se encuentra apoyada por el estudio de la estructura cristalina para el mismo complejo⁶⁴. Bandas a 477 y 457 cm^{-1} han sido asignadas a frecuencia de estiramiento $\nu_{\text{Cu-N}}$, sin embargo, estas bandas no corresponden a vibraciones puras.

3.0. Espectroscopía Ultravioleta-visible y propiedades magnéticas de los complejos.

3.1. Complejos de Ni(II).

Se conocen varios tipos de compuestos, que se caracterizan por la variedad en el número de coordinación y las estereoquímicas que presentan, siendo las más importantes: octaédricas, tetraédricas y cuadradas planas, sin embargo, presentan frecuentemente equilibrios complicados entre las diferentes estereoquímicas, ya sea en sólido en solución, que son dependientes de la temperatura y concentración, constituyendo lo que ha sido llamado comportamiento anómalo del níquel.

Desde el punto de vista de sus espectros electrónicos y propiedades magnéticas, cada una presenta características propias, las cuales se examinarán independientemente.

3.1.1. Complejos de Ni(II) Hexacoordinados Octaédricos.

El número máximo de coordinación de Ni(II) es 6. La configuración d^8 para el ión metálico da el mismo estado fundamental, tanto en campo débil como fuerte. Los colores que presentan son variables y van desde el verde al azul, estos últimos se obtienen frecuentemente cuando se tienen ligantes aminados.

En general los complejos octaédricos de iones metálicos de la primera serie de transición presentan en solución, bandas de absorción con coeficiente extinción molar en el intervalo de 1-40.

Desde el punto de vista magnético, los complejos tienen un comportamiento simple. A partir del diagrama de energía simplificado de separación de orbitales d, bajo un campo de simetría O_h , tal como se

muestra en la figura 24, se deduce que todos ellos deben tener dos electrones no apareados, independiente del campo ejercido por los ligantes ; por lo tanto, son paramagnéticos con momentos magnéticos efectivos entre 2.9-3.4 MB.

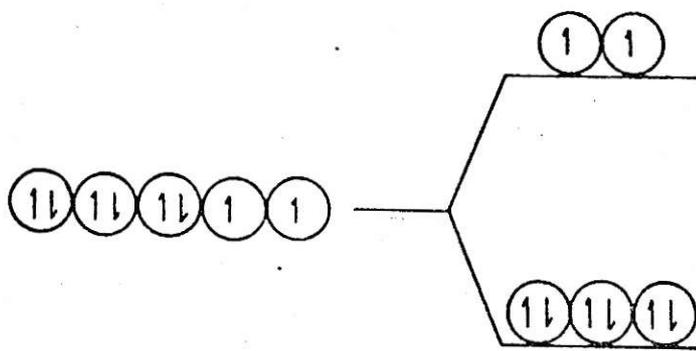


Fig. 24. Diagrama simplificado de separación de orbitales d bajo simetría O_h .

El diagrama de energía descrito en la figura 25, muestra las transiciones electrónicas tanto para complejos octaédricos (O_h) y pseudo-octaédrico (C_{2v}).

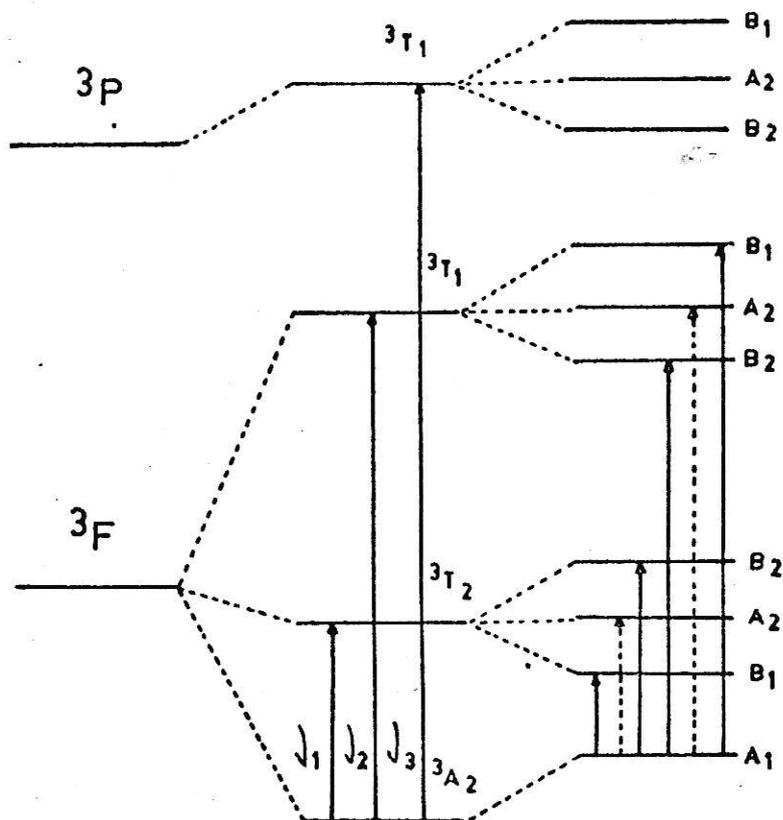


Fig. 25. Diagrama de energía para un octaedro (O_h) y un pseudo-octaedro (C_{2v}) d^8 .

De acuerdo al diagrama de energía descrito en la figura 25, se esperan tres transiciones electrónicas permitidas por spin, ν_1 , ν_2 y ν_3 , siendo observadas frecuentemente las dos primeras; la absorción correspondiente a ν_3 a menudo se encuentra confundida con banda de transferencia de carga en la zona ultravioleta. La banda ν_1 es asignada a la transición electrónica ${}^3T_{2g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$ que se encuentra en el intervalo de $7000-13000 \text{ cm}^{-1}$; la banda ν_2 a la transición electrónica ${}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$ ubicándose en el rango de $11000-20000 \text{ cm}^{-1}$; la tercera banda a ν_3 a la transición ${}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$ ubicada en el rango de

19000-27000 cm^{-1} ⁶⁵.

El valor de Dq para estos complejos se encuentra en el rango de 680-1150 cm^{-1} y los valores de B y B_0/B en los intervalos de 587-937 cm^{-1} y 0.57-0.91 respectivamente.

Esquema de cálculo de parámetros de campo cristalino para este tipo de complejos se encuentran en el apéndice I.

Se ha informado⁶⁶ que el octaedro es muy distorsionado cuando los coeficientes de extinción molar de ν_1 y ν_2 son mas bien altos con absorciones características entre 10500-17000 cm^{-1} .

Espectros característicos para una estructura octaédrica dado para el complejo (Salen-NH C_6H_5)₂ Ni se muestran en la figura 26⁶⁶.

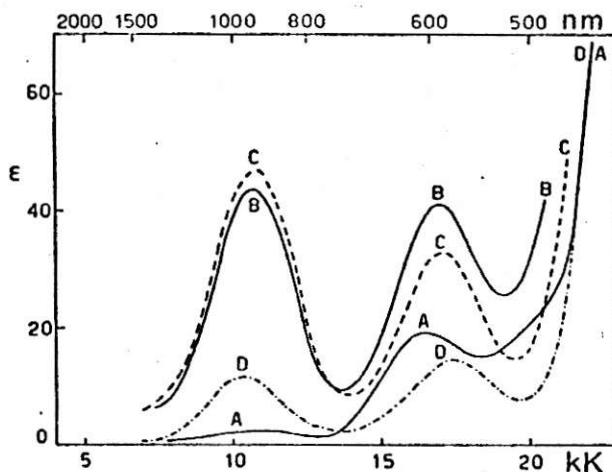


Fig. 26. Espectro de absorción y reflectancia para el complejo $[\text{Salen-NH C}_6\text{H}_5]_2 \text{Ni}$: A) reflectancia; B) en benceno; C) en cloroformo; D) en piridina.

Como se puede observar en la figura 26 el compuesto da dos bandas características en solventes no coordinantes, en 10000 y entre 16000-18000 cm^{-1} . El espectro de reflectancia muestra que en sólido el complejo es diamagnético. En piridina como solvente, el complejo da bandas de absorción con coeficientes de absorción molar más bajo que en solventes no coordinantes, indicando que el complejo se encuentra menos distorsionado.

La figura 27, nos muestra la unidad monomérica octaédrica para el complejo anterior, con un valor de Dq en el rango de 1150 y 1180 cm^{-1} .

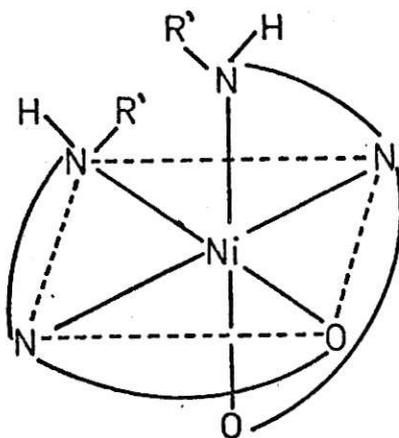


Fig. 27. Unidad octaédrica para el complejo $[\text{Salen-NH C}_6\text{H}_5]_2 \text{Ni}$

En el complejo anterior al reemplazar el hidrógeno por metilo, el complejo es cuadrado plano y diamagnético, tanto en sólido como en solventes no coordinantes con valores de coeficientes de extinción molar entre 85-95; en piridina los complejos forman aductos octaédricos. Espectros característicos se muestran en la figura 28.

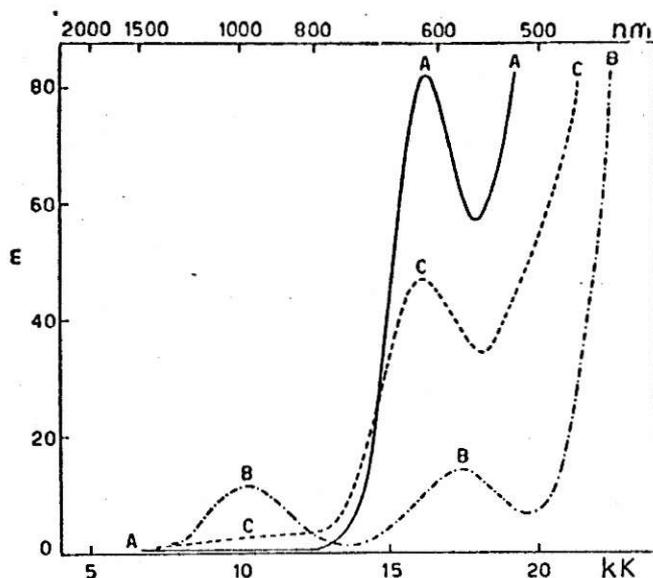


Fig. 28. Espectro de absorción y reflectancia para el complejo $[\text{Salen-N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5]_2\text{Ni}$. A) Benceno ; B) piridina ; C) espectro reflectancia.

3.1.2. Complejos de Ni(II) Tetracoordinados.

3.1.2.1. Tetraédricos : Complejos de este tipo con ligantes monodentados han sido informados a partir del año 1958⁶⁷ ; generalmente son azules intensos debido a que poseen una banda de absorción en la parte roja del espectro visible. La ocasional aparición de color verde o rojo de estos complejos puede atribuirse a una absorción de transferencia de carga cuyo extremo llega a la zona visible desde el ultravioleta.

Los primeros resultados de complejos tetraédricos de Ni(II) con bases de Schiff son publicados a partir del año 1961 en adelante, preferentemente complejos derivados de salicilaldehídos y aminas alifáticas⁶⁸.

Estudios de rayos X⁶⁹ en monocristales de complejos de Zn(II),

Co(II), Cu(II) y Ni(II) derivados de salicilaldiminas, indican que cuando R en la estructura es un isopropilo los complejos son isoestructurales con entorno tetraédrico y ligeramente distorsionados. El análisis tridimensional de rayos X para el complejo Bis-(N-isopropilsalicilideniminato) Níquel(II) ha demostrado que el átomo metálico tiene una coordinación tetraédrica con un ángulo de 81° entre los dos planos conteniendo los residuos de salicilaldimina y un ángulo de 94° para N-Ni-O en el anillo quelato; el grupo espacial corresponde a Pbc_a con las siguientes constantes de red: a) 13.16 ; b) 19.64 ; c) 15.12 Å; d) 1.3 g.cm^{-3} y e) 488.49 Å^3 .

El espectro de reflectancia para el complejo anterior, muestra características similares al espectro obtenido a partir de los tetrahálogenoniquelato(II)⁶⁷ y está en buen acuerdo con el esquema de niveles de energía para complejos tetraédricos propuesto por Liehr-Ballhausen⁷⁰. La figura 29 muestra el diagrama de niveles de energía para un complejo seu dotetraédrico bajo una simetría C_{2v} , además se incluyen las transiciones electrónicas correspondientes.

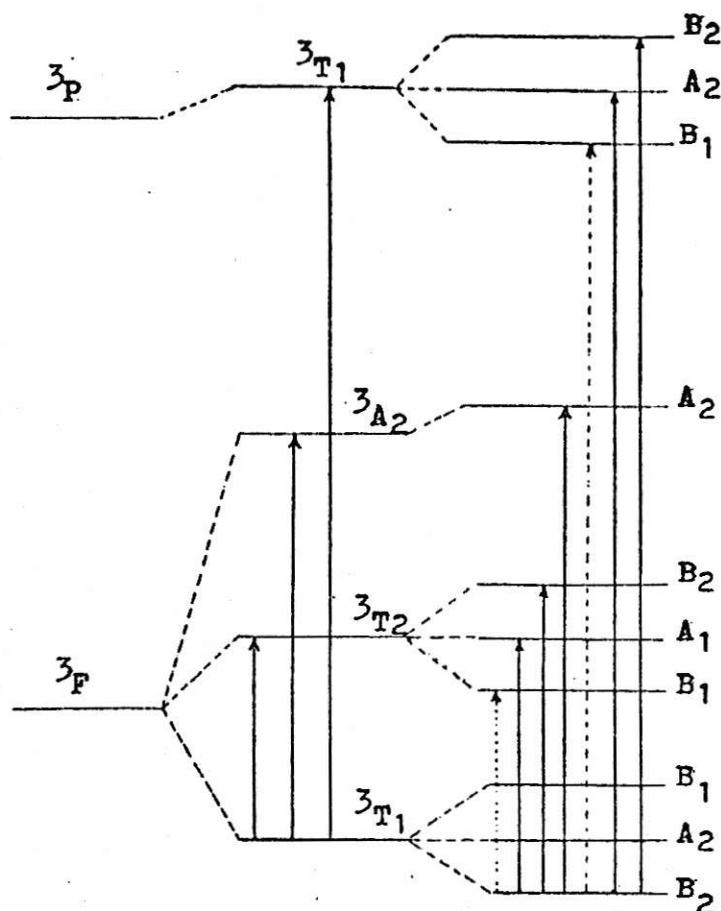


Fig. 29. Diagrama de energía para un seudotetraedro (C_{2v}).

De acuerdo al diagrama de energía, se esperan tres transiciones electrónicas permitidas por spin correspondientes a ν_1 , ν_2 y ν_3 . Es común observar en estos espectros sólo dos absorciones ν_2 y ν_3 , puesto que ν_1 cae en la zona infrarroja y normalmente se confunde con la frecuencia de estiramiento C-H.

La banda de absorción en el visible ν_3 , generalmente se encuentra en el rango de $14000-17500 \text{ cm}^{-1}$ y se asigna a la transición

electrónica ${}^3T_1(P) \leftarrow {}^3T_1(F)$; la banda de absorción ν_2 se encuentra en el rango de $7000-8000 \text{ cm}^{-1}$ correspondiente a la transición electrónica ${}^3A_2(F) \leftarrow {}^3T_1(F)$. El desdoblamiento de la banda se explica por acoplamiento spin-orbita y rompimiento de la degeneración orbital ${}^3T_1(P)$. Característica de estos espectros es la banda de absorción que aparece en la posición de los 10000 cm^{-1} y es asignada a la transición prohibida por spin ${}^1D \leftarrow {}^3T_1(F)$ con coeficiente de extinción molar entre $5-10 \text{ l.mol cm}^{-1}$.

Valores de Dq para este tipo de complejos se encuentran en el intervalo de $500-320 \text{ cm}^{-1}$; B y B/B_0 tienen valores de $700-800 \text{ cm}^{-1}$ y entre $0.9-0.7$ respectivamente⁶⁵.

Esquema de cálculo de parámetro de campo cristalino para complejos tetraédricos, están resumidos en el apéndice I.

A diferencia de los complejos octaédricos, los complejos tetraédricos presentan bandas de absorción con intensidad más elevada, encontrándose los valores de coeficiente extinción molar para las bandas permitidas por spin en el rango de $20-100 \text{ l.mol.cm}^{-1}$.

En la figura 30 se muestran espectros característicos para una estructura pseudotetraédrica correspondiente al complejo Bis(N-isopropilsalicilideniminato)Níquel(II) y Bis-(N-terbutilsalicilideniminato)Ni(II), comparado con el complejo Bis-(N-n-propilsalicilideniminato)Níquel(II), que presenta una estructura planar⁶⁶.

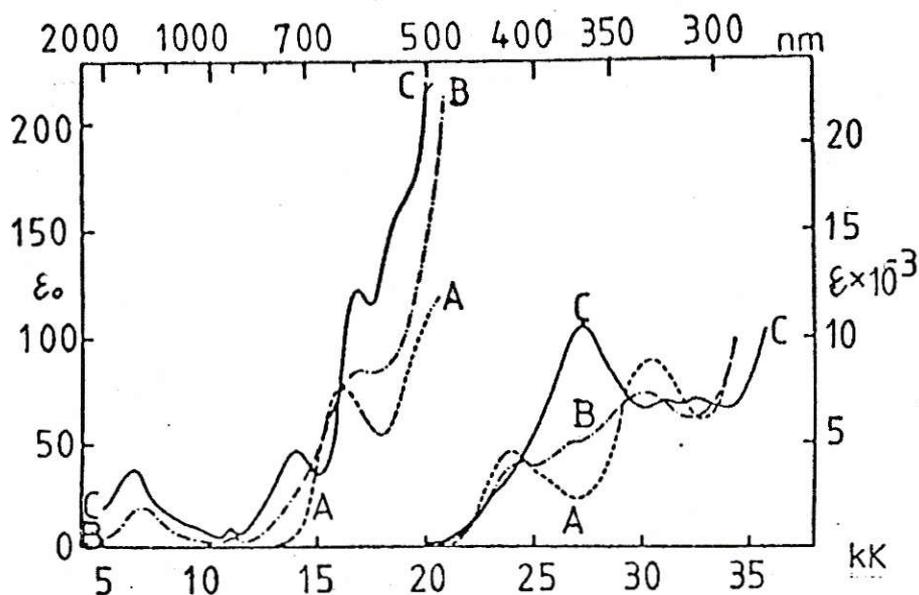


Fig. 30. Espectro de absorción para los complejos Bis(N-n-propilsalicilideniminato)Ni(II) (A), Bis-(N-i-propilsalicilideniminato)Ni(II) (B) y Bis-(N-t-butilsalicilideniminato)Ni(II), en benceno a 25°C.

De acuerdo a la fig.30, se ha informado que el gran tamaño de los grupos terbutilo e isopropilo en estos complejos produciría un gran efecto estérico que los llevaría a asumir este tipo de estructura; los complejos generalmente son café y paramagnéticos.

Otra característica que distingue los complejos tetraédricos de Ni(II) con sus análogos octaédricos, es encontrar contribuciones orbitales muy grandes en sus momentos magnéticos. Un sistema d^8 en un campo tetraédrico debe tener dos electrones no apareados independiente de lo intenso que sea su campo.

Los complejos octaédricos y tetragonales de alto spin poseen momentos magnéticos efectivos que están entre 2.83 M.B. sólo debido a la contribución de spin y 3.4 M.B.

Para un complejo tetraédrico regular con cuatro ligantes

idénticos la teoría demuestra que debe tener un momento magnético comprendido entre 3.5-4.2 M.B. La explicación a este comportamiento se debe a que complejos octaédricos poseen una degeneración orbital que surge de un proceso secundario, mientras que la tetraédrica posee un estado fundamental que es orbitalmente degenerado y la contribución orbital al momento magnético, está por decir, incluida⁷¹. En general los complejos tetraédricos con bases de Schiff presentan momentos magnéticos de la misma magnitud que complejos distorsionados del tipo NiX_2L_2 (X: Halógeno)⁶⁷. La estructura seudotetraédrica, principalmente en complejos derivados de salicilaldiminas, se encuentra influenciada por efectos electrónicos y geométricos de los sustituyentes en el anillo del salicilaldehído, siendo en estado sólido, la estructura dependiente del tipo de empaquetamiento de la red cristalina.

3.1.2.2. Planares.

Los complejos cuadrados de níquel, pueden ser diamagnéticos o pueden tener dos electrones no apareados, dependiendo de la diferencia entre las energías de los dos orbitales d superiores, la cual puede ser mayor o menor que la energía necesaria para causar el apareamiento de dos electrones.

Un diagrama simplificado de separación de orbitales d, en un campo de simetría cuadrada, se muestra en la figura 31.

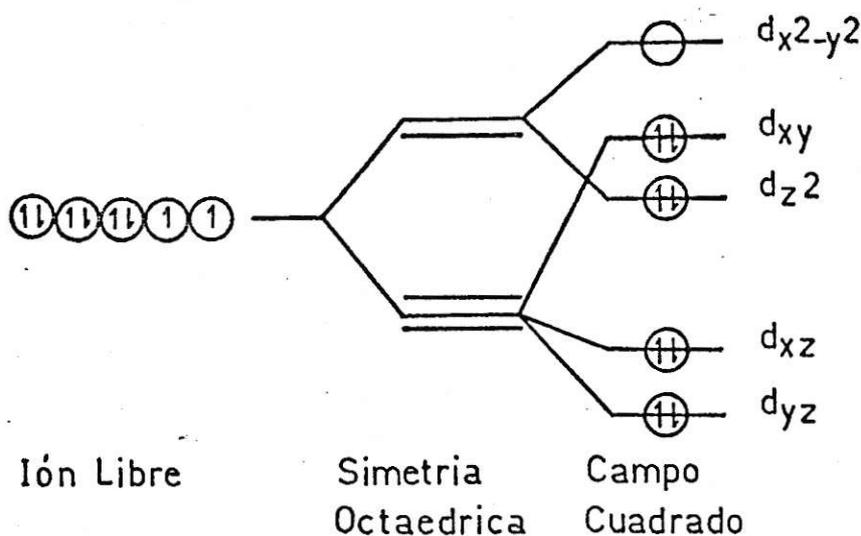


Fig. 31. Diagrama simplificado de separación de orbitales d , bajo simetría cuadrada.

De acuerdo a la fig.31, la separación de las energías de los orbitales d superiores, está determinada por la naturaleza de los cuatro ligantes y por la medida de la contribución al campo por parte de moléculas de solventes y otras ubicadas en la red cristalina. La contribución es debido a la posibilidad de coordinación por la quinta y sexta posición aproximándose en la dirección del eje que pasa por el átomo de níquel y que es perpendicular al plano formado por la esfera de coordinación. Los resultados experimentales indican que sólo la presencia de dos moléculas adicionales que sean dadoras relativamente buenas, la separación de las energías llega a ser suficientemente pequeña como para originar un complejo paramagnético. Luego, todos los complejos cuadrados de Ni(II) son de bajo spin, es decir, diamagnéticos.

Frecuentemente su color es rojo, amarillo o verde oliva, debido a la presencia de una banda de absorción de intensidad media ubicada en el intervalo de $16000-20000\text{ cm}^{-1}$, correspondiente a la transición electrónica ${}^1A_{1g} \leftarrow {}^1B_{1g}$.

Se ha intentado la interpretación teórica de los espectros y el estudio detallado de los niveles de energía⁷¹, pero aún queda por aclarar algunas cuestiones importantes.

Las desviaciones magnéticas y los cambios de color indican generalmente la existencia de algún tipo de comportamiento anómalo de níquel.

En general complejos de Níquel derivados de bases de Schiff obtenidos a partir de salicilaldehídos y aminas alifáticas primarias presentan en estado sólido y en solución una estructura cuadrada plana y un comportamiento diamagnético. Espectro característico para el compuesto Bis-(n-n-propilsalicilidiminato)Ni(II), se muestra en la figura 28 (A), el cual presenta una banda de absorción en los 16000 cm^{-1} .

El paramagnetismo observado para ciertos complejos diamagnéticos derivados a partir de los sistemas mencionados anteriormente, en solventes inertes, ha sido atribuido a la presencia de especies tetraédricas⁷², sin embargo, el hecho que en benceno no presenten momento dipolar, esta idea ha sido descartada.

Se ha aislado en forma paramagnética para el complejo Bis-(N-metilsaliciliminato)Ni(II) que da cuenta de una estructura octaédrica polimerizada, tal como se muestra en la figura 32⁷³.

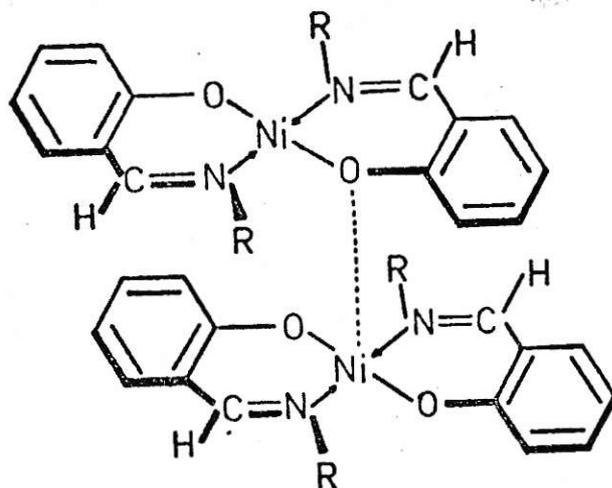


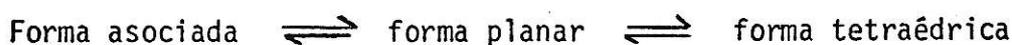
Fig. 32. Estructura polimerizada para el complejo Bis-(N-methylsaliciliminato)Ni(II).

El hecho de tener aislada una especie octaédrica, se ha sugerido que muchos complejos de níquel obtenidos con salicilaldiminas sea en sólido o en solución, el paramagnetismo observado, al menos en parte, es debido a una asociación molecular.

Holm⁷² y Ferguson⁷⁴ han encontrado en estos complejos, en estado sólido, un comportamiento paramagnético por medidas crioscópicas en benceno⁷⁵, se ha informado que cuando R : sec-alquil, metil, aril o H los complejos se encuentran parcialmente asociados. Medidas espectrofotométricas realizadas en complejos de níquel derivados de n-alquilsalicilaldiminas en solución o estado fundido a 80°C han indicado, que el paramagnetismo observado es debido a la presencia de una forma tetraédrica en equilibrio con una forma planar, aumentando la primera a medida que se incrementa la temperatura⁷⁶.

Se ha informado⁷³, que algunos complejos de níquel con N-aril-salicilaldiminas, cuando el anillo de la anilina es sustituido por 3Cl, 4Cl, 4CH₃ o 3,4 benzo son paramagnéticos y muy asociados en solución; momentos magnéticos en el rango de 0.0- y 2.83 M.B. sugieren la idea de un equilibrio entre forma diamagnética y una forma paramagnética polimérica.

Sacconi⁶⁸ y colaboradores, han establecido que en estos sistemas es posible encontrar los siguientes equilibrios:



El equilibrio es desplazado completamente hacia la derecha ya sea por aumento de la temperatura o por dilución.

J.Balog y J.Czászár⁵⁰ han encontrado, que cuando R es un grupo Arilo o arilo sustituido, los complejos presentan diferentes esteoquímicas o equilibrios entre ellas, y pueden ser clasificadas en tres grupos:

- a) en caso de la anilina sin sustituir y orto sustitución son diamagnéticos en estado sólido presentando una estructura cuadrada plana en solución,
- b) en caso de meta-sustitución en la anilina, son diamagnéticos, en estado sólido y presentan asociación en solventes inertes, originando estructuras octaédricas, y
- c) derivados metálicos con sustituyentes en posición para son diamagnéticos, en estado sólido y en solución, se establece un equilibrio entre especies monoméricas y diméricas.

En la Tabla 1 se encuentran resumidas las estructuras para complejos del tipo Bis-(R-salicilaldimo)Ni(II) deducidas a partir de sus espectros de reflectancia y medidas magnéticas para diferentes sustituyentes en el anillo del salicilaldehído y grupos R unido al enlace azometino.

Tabla 1. Estructuras para complejos del tipo Bis-(R-salicilaldimino) Ni(II).

<u>R</u>	H	3-CH ₃	5-CH ₃	3-Cl	5-Cl	3-Br	3-NO ₂	5-NO ₂	5,6 Benzo
n-propilo	P	P	P	P	P	P	P	P	P
Isopropilo	T	P	P	P	P	P	P	P	P
Terbutilo	T			T	T	T	T	T	T

P : Planar.

T : Tetraédrica.

3.2. Complejos de Cu (II).

El cobre puede formar diferentes estereoquímicas siendo las más comunes : octaédricas, cuadradas planas y tetraédricas.

Se ha encontrado que las estereoquímicas de complejos de Cu(II) obtenidas a partir de bases de Schiff derivadas de salicilaldehídos y alquilaminas son dependientes de la naturaleza del grupo R unido al nitrógeno azometino y del tipo de sustituyente unido al anillo del salicilaldehído presentando en algunos casos diferentes comportamiento, tanto en sólido como en solución.

Para salicilaldiminas bidentadas, se ha informado que la región $5000-25000 \text{ cm}^{-1}$ es la mejor guía para elucidar los diferentes tipos de coordinación^{45,47,78,79}.

El cobre (II) con una configuración d^9 , de acuerdo al esquema de Russell-Saunders sólo origina el término espectroscópico 2D , el cual puede experimentar diferentes desdoblamientos, dependiendo de la simetría del campo ligando en que se encuentre. Los tipos más comunes de complejos son:

3.2.1. Complejos Hexacoordinados.

Bajo simetría octaédrica (O_h), el término espectroscópico 2D experimental el desdoblamiento indicado en la figura 33.

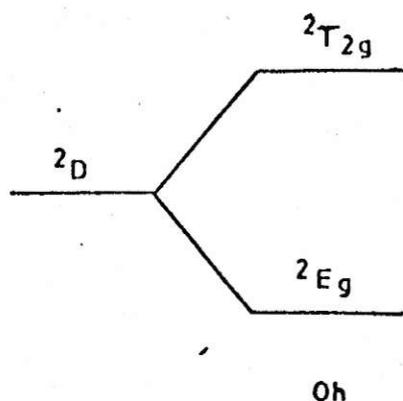


Fig. 33. Desdoblamiento del término espectroscópico 2D bajo simetría O_h .

De acuerdo al diagrama de energía indicado, estos complejos sólo originan una banda de absorción ubicada en la región 16000 cm^{-1} , siendo de colores verdes o azules⁸⁰.

De acuerdo a la figura 31, el término base correspondiente al doblete E_g , puede experimentar una considerable distorsión Jahn Teller, resultando complejos tetragonalmente distorsionados con cuatro distancias cortas en el plano (x,y) y dos largas en el eje z, todas correspondientes a enlaces metal-ligante⁸⁰.

C.M.Harris y E.Sinn⁸¹, han informado la existencia de estructuras binucleares tanto en sólido como en solución con interacciones cobre-cobre, tal como se muestra en la figura 34.

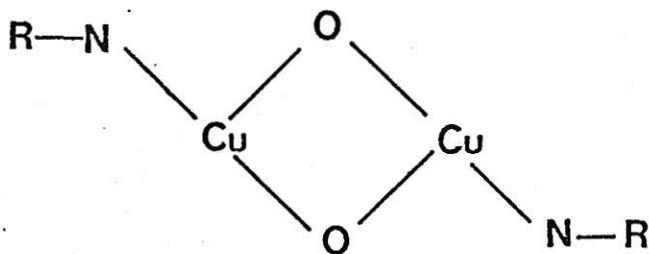


Fig. 34. Formación de complejos binucleares de Cobre.

La presencia de las interacciones origina en el espectro electrónico una banda de absorción, que puede ser resuelta en tres componentes que darían cuenta de la distorsión tetragonal^{82,83}.

Complejos octaédricos de Cu(II) podrán formarse a partir de complejos cuadrados planos, cuando éstos se disuelven en solventes coordinantes (por ejemplo piridina), pudiendo enlazar dos moléculas adicionales de solvente; el aumento en el número de coordinación se encuentra

influenciado principalmente por factores estéricos y electrónicos.

Las propiedades magnéticas de complejos de Cu(II) indican que los momentos magnéticos son independientes de la temperatura y se encuentran alrededor de 1.9 M.B.⁸⁴.

J.Császár⁸⁴ ha informado, que la estereoquímica de complejos de Cu(II) obtenidos a partir de derivados de salicilaldehídos y anilinas sustituidas, muestran ser más dependientes de la sustitución en el anillo de la anilina que del salicilaldehído. En el caso de anilinas metiladas, en particular las derivadas de 2-metil-anilinas, se observa una disminución en el valor del momento dipolar, hecho que puede ser interpretado por el cambio de forma de especies seudotetraédricas a planar, debido al impedimento estérico ejercido por el grupo metilo, estableciéndose en definitiva un equilibrio configuracional en solución del tipo: seudotetraédrico \rightleftharpoons planar.

En el caso de 2-metoxi-anilinas, debería esperarse una mayor disminución en el valor del momento dipolar, debido al mayor tamaño del grupo O-CH₃, al mismo tiempo el equilibrio configuracional debería estar más desplazado hacia la forma planar, sin embargo, experimentalmente se ha observado un efecto opuesto. Este comportamiento no usual, se ha supuesto que es debido a que los derivados de 2-metoxi-anilinas actúan como ligandos tridentados, formando un enlace adicional entre el átomo de cobre y el oxígeno del grupo O-CH₃, resultando finalmente un complejo octaédricamente distorsionado con un alto valor en el momento dipolar. Valores de momentos magnéticos y momentos dipolares para algunos derivados del 5-metil-salicilaldehído y anilinas sustituidas se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Valores de momentos magnéticos y dipolares para complejos de Cu(II) derivados de 5-metil-salicilaldehído y anilinas sustituidas.

Sustituyente	$\mu_{\text{eff}}/\text{MB}$	$\mu(\text{D})$
H	1.92	2.77
4-CH ₃	1.87	3.29
3-CH ₃	1.92	3.37
2-CH ₃	1.91	1.69
4-OCH ₃	1.87	3.60
2-OCH ₃	1.77	4.24

3.2.2. Complejos Tetracoordinados.

Los complejos tetracoordinados son los más usuales de encontrar en estos sistemas, pueden ser divididos en dos tipos:

3.2.2.1. Plano-cuadrados.

Estos complejos generalmente se forman cuando el grupo R unido al nitrógeno azometino de la salicilaldimina corresponde a un alquilo primario⁷⁶ persistiendo la estructura tanto en sólido como en solución en solventes inertes.

Para bases de Schiff que forman complejos plano-cuadrados, con una esfera de coordinación trans-N₂O₂, la simetría del campo ligado bajo un grupo puntual D_{2h} origina el diagrama de niveles de energía que se muestra en la figura 35.

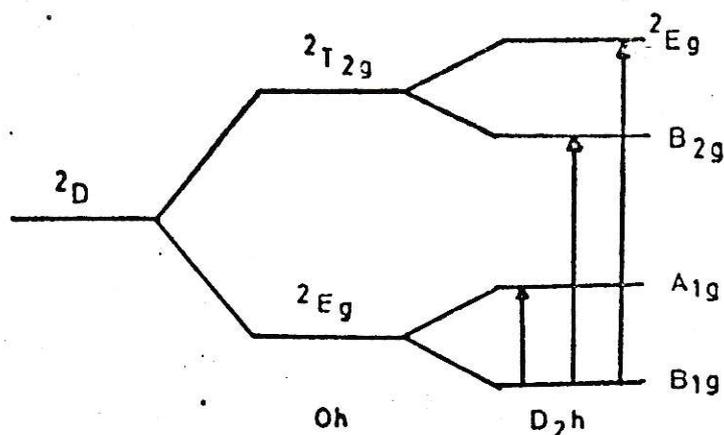


Fig. 35. Transiciones electrónicas para una estructura plana cuadrada, D_{2h} , d^9 .

De acuerdo al diagrama de energía se esperan tres transiciones electrónicas: ${}^2A_{1g} \leftarrow {}^2B_{1g}$; ${}^2B_{2g} \leftarrow {}^2B_{1g}$; ${}^2E_g \leftarrow {}^2B_{1g}$ ⁸⁰, sin embargo, en el espectro de absorción es frecuente observar una banda simple de campo ligando en la región de 16000 cm^{-1} , asignada a la transición electrónica ${}^2A_{1g} \leftarrow {}^2B_{1g}$. También es frecuente observar un hombro en los 22000 cm^{-1} ⁸⁰ la cual puede ser considerada como debida a transiciones prohibidas entre los niveles 3d. Esta asignación ha sido realizada para varios complejos trans-planar del tipo $\text{Cu}(\text{HSAL-N-n-alquil})_2$ con \underline{R} correspondiente a grupo alquilo primarios^{78,83,84}. Ferguson⁷⁴ ha informado, que probablemente la única banda que se observa en la región de los 16000 cm^{-1} , sea una combinación de las tres transiciones, debido al ensanchamiento característico que presenta. Espectros electrónicos típicos para especies plana cuadrada para complejos de $\text{Cu}(\text{II})$ con \underline{R} alquilo primarios: metilo, etilo y propilo tanto en sólido como en solución

de cloroformo se muestran en la figura 36.

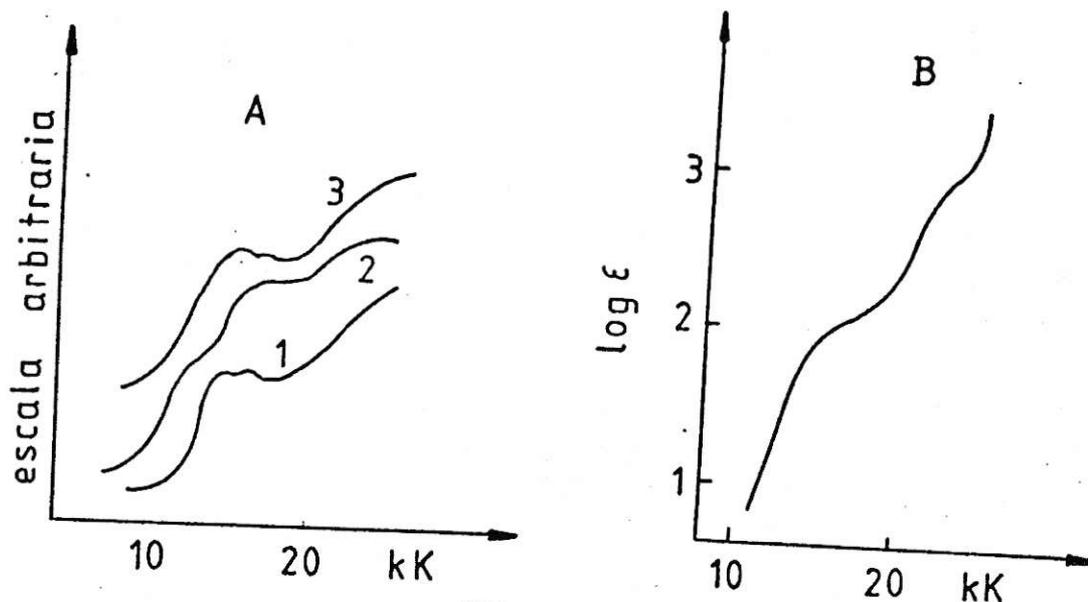


Fig. 36. Espectros electrónicos: A) Reflectancia para :
 1. $\text{Cu}(\text{HSAL-N-CH}_3)_2$; 2. $\text{Cu}(\text{HSAL-N-C}_2\text{H}_5)_2$;
 3. $\text{Cu}(\text{HSAL-N-n-C}_3\text{H}_7)_2$. B) Solución de CHCl_3
 para : $\text{Cu}(\text{HSAL-N-CH}_3)_2$.

Para los complejos con R igual metilo, n-butilo, n-pentilo la estructura planar ha sido confirmada por estudios de rayos X. Para el complejo $\text{Cu}(\text{HSAL-N-C}_2\text{H}_5)_2$ la coordinación plana cuadrada se encuentra ligeramente distorsionada hacia la configuración seudotetraédrica. El grado de distorsión está dado por el ángulo diedro entre los dos planos de coordinación, O-Cu-N y O'-Cu-N' , tal como se muestra en la figura 37.

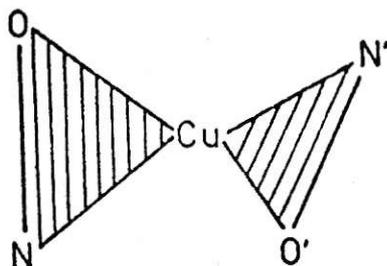


Fig. 37. Ángulo diedro entre los planos de coordinación para complejos del tipo $\text{Cu}(\text{HSAL-N-Alquil})_2$.

Algunos ángulos diedros informados para grupos alquilo primarios son : $\text{Cu}(\text{HSAL-N-CH}_3)_2$, 0° ; $\text{Cu}(\text{HSAL-N-C}_2\text{H}_5)_2$, 36° ⁸⁵, este último valor estaría indicando una ligera distorsión de la estructura planar.

En el caso de complejos de $\text{Cu}(\text{II})$ obtenidos a partir de salicilaldehídos y diaminas primarias, la esfera de coordinación resulta por lo general cis-planar; el espectro electrónico muestra una estructura de bandas análogo al observado para complejos trans-planar, con la diferencia que en estos últimos las intensidades de bandas son más bajas; la mayor intensidad observada en los complejos cis-planar, se debería a una contribución electrónica adicional⁸⁶. El espectro electrónico muestra una banda simple y ancha en el cual las asignaciones de las transiciones es difícil. Por dicroísmo circular, se han indicado tres transiciones: $d_z^2 \leftarrow d_{xy}$; $d_{x^2-y^2} \leftarrow d_{xy}$; $d_{xz} \leftarrow d_{xy}$.

Holm⁸⁷, ha asignado la banda principal en complejos de $\text{Cu}(\text{II})$ donde participan propilendiamina y tetrametilendiamina en los 16600 y 15700 cm^{-1} respectivamente.

Investigaciones de rayos X en el compuesto Cu(HSALen) han mostrado que forma una estructura dimérica a través de un enlace intermolecular Cu-O. La estereoquímica resultante corresponde a una pirámide cuadrada con una distancia Cu-O de 2.41 \AA^{88} . Resultados similares han sido encontrados para el complejo Cu(HSALpn)₂, en este caso la posición apical es ocupada por una molécula de agua, con una distancia Cu-O(H₂O) de 2.53 \AA^{89} .

3.2.2.2. Tetraédricos.

Complejos de Cu(II) con simetría tetraédrica regular son poco comunes. Se ha informado⁹⁰ que cuando el grupo R unido al nitrógeno azometino es un alquilo secundario o terciario (por ejemplo isopropilo o terbutilo) la estereoquímica observada corresponde a una coordinación seudotetraédrica. La estructura seudotetraédrica general para complejos de Cu(II) derivados de salicilaldehídos se muestra en la figura 38.

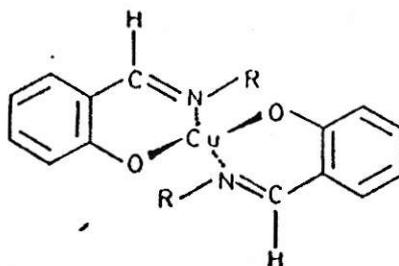


Fig. 38. Estructura seudotetraédrica para complejos de Cu(II) derivados de salicilaldehídos.

El diagrama de energía para un complejo seudotetraédrico bajo simetría D_{2d} , se muestra en la figura 39.

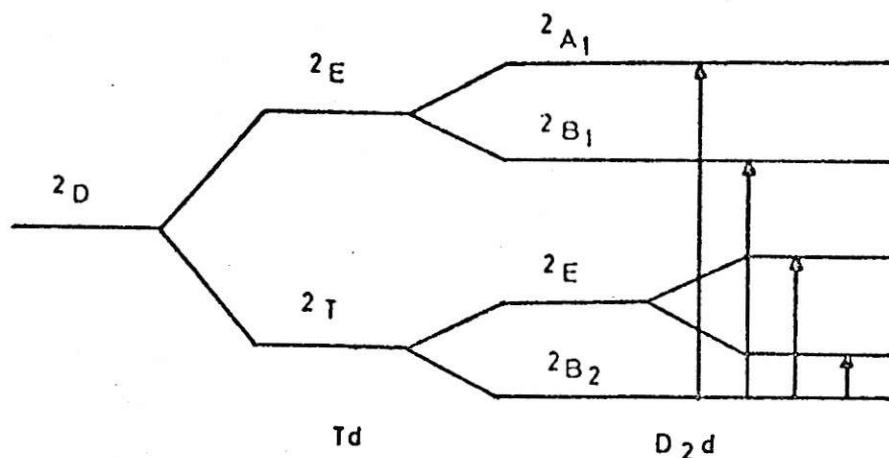


Fig. 39. Diagrama de energía para un complejo seudotetraédrico bajo simetría D_{2d} .

Para un complejo de Cu(II) en un campo tetraédrico regular (T_d) se predice una transición electrónica, correspondiente a ${}^2E \leftarrow {}^2T^{90}$. Furlani y Mospurgo⁹¹ han informado que si el tetraedro es distorsionado como ocurre en los complejos seudotetraédricos obtenidos a partir de estos sistemas, el estado base y excitado experimentan un desdoblamiento de niveles, debiéndose observar en el espectro electrónico cuatro absorciones, tal como se muestra en la figura 37. El espectro de reflectancia para los complejos $\text{Cu(SAL-N-i-C}_3\text{H}_7)_2$ y $\text{Cu(HSAL-N-t-C}_4\text{H}_9)$ indica un hombro a los 8600 cm^{-1} y bandas a 13400 , 20800 y 26700 cm^{-1} . Las dos primeras presentan una baja intensidad y pueden ser asignadas a transiciones d-d del ión Cu(II) ; las dos restantes pueden ser atribuidas a bandas de transferencia de carga o estar confundida con transiciones

intraaligando. Espectros característicos se muestran en la figura 40 para los complejos $\text{Cu}(\text{HSAL-N-i-C}_3\text{H}_7)_2$ y $\text{Cu}(\text{HSAL-N-t-C}_4\text{H}_9)_2$ y a modo de comparación se incluyen los espectros de los complejos $\text{Cu}(\text{HSAL-N-Alquil})_2$ donde alquil representa a un grupo metilo, etilo y n-propilo todos con espectros típicos de especies cuadradas planas.

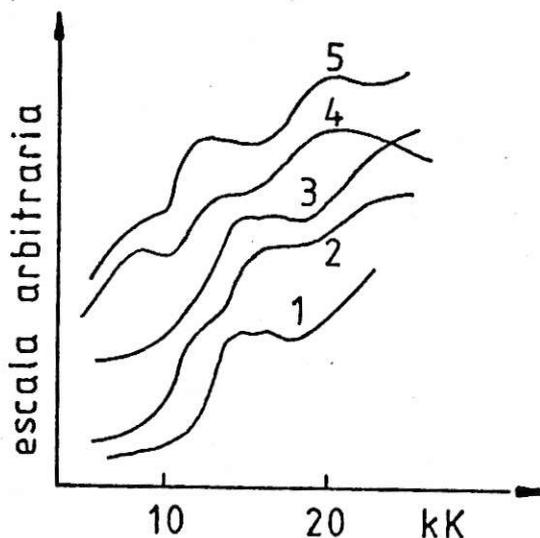


Fig. 40. Espectros de reflectancia para los complejos: 1. $\text{Cu}(\text{HSAL-N-CH}_3)_2$; 2. $\text{Cu}(\text{HSAL-N-C}_2\text{H}_5)_2$; 3. $\text{Cu}(\text{HSAL-N-n-C}_3\text{H}_7)_2$; 4. $\text{Cu}(\text{HSAL-N-i-C}_3\text{H}_7)_2$; 5. $\text{Cu}(\text{HSAL-N-t-C}_4\text{H}_9)_2$.

En solución de solventes inertes los complejos seudotetraédricos tienden a mantener la estructura que presentan en sólido; así para el complejo $\text{Cu}(\text{HSAL-N-t-C}_4\text{H}_9)_2$ en solución de cloroformo presenta un hombro en la posición de 8500 cm^{-1} (ϵ : 20) y bandas a 13400 (ϵ : 260), 20800 (ϵ : 1500), 26700 (ϵ : 10000) y 30800 (ϵ : 9000) cm^{-1} ⁹².

Por la posición de las bandas en el espectro visible estos complejos a diferencia de los plano cuadrados, presentan color marrón.

Para un arreglo de tetraedro regular, el estado base 2T_2 degenerado, se abre por interacción spin-órbita y da lugar a momentos

magnéticos alrededor de 2.2 M.B. que son dependientes de la temperatura; sin embargo, si existe una distorsión de la geometría regular esta dependencia disminuye con la temperatura y los valores de momento magnético observados son menores que 2.2 M.B., encontrándose para complejos seu dotetraédricos, en el rango de 1.89-1.92 M.B.; se ha informado ángulos diedros para los complejos $\text{Cu}(\text{HSAL-N-i-C}_3\text{H}_7)_2$ y $\text{Cu}(\text{HSAL-N-t-C}_4\text{H}_9)_2$ de 60° y 54° respectivamente ⁹³.

Se ha informado que resultados de polarización dieléctrica, en tregan una información muy valiosa para elucidar la estructura de complejos de Cu(II) en solución. Independiente de la naturaleza del grupo R unido al nitrógeno azometino, los valores de polarización permanente, in dican que en solución existen formas asimétricas, aumentando por lo gene ral de alquilo primario, secundario y terciario.

Las medidas de polarización dieléctrica son útiles principal - mente en aquellos complejos en que los espectros electrónicos no permi - ten una asignación muy precisa de las transiciones electrónicas, como o - curre con los complejos plano cuadrados y octaédricos para los cuales la teoría de campo ligando sólo predice una transición electrónica; valo res de momento dipolar para complejos cuadrados planos se encuentran por lo general en el rango de 1.7-2.3 D, en cambio, para complejos octaédri - cos estos valores son mayores que 4.0 D. Por otro lado, complejos octaé - dricos y pseudotetraédricos presentan momentos dipolares análogos, sin em bargo, los espectros electrónicos permiten diferenciar, por la posición de las bandas, claramente entre ambas estructuras.

En la Tabla 3 se encuentran resumidos algunos valores de momen - to dipolar para complejos de Cu(II) derivados de salicilaldehídos y

aminas alifáticas unidas a carbono primarios, secundarios y terciarios; además, derivados de la anilina.

Tabla 3. Momentos magnéticos y dipolares para complejos del tipo $\text{Cu}(\text{X-HSAL-N-NR})_2$.

R	X	μ_{eff}	$\mu(\text{D})$	Estereoquímica
CH_3	H	1.84	1.70	Plana cuadrada
$n\text{-C}_3\text{H}_7$	H	1.86	1.77	Plana cuadrada
$n\text{-C}_4\text{H}_9$	H	1.85	1.86	Plana cuadrada
$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	H	1.85	1.78	Plana cuadrada
$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2CH}_3$	H	1.89	1.73	Plana cuadrada
$n\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,4Me}_2$	H	1.92	2.01	Plana cuadrada
$t\text{-C}_4\text{H}_9$	H	1.91	3.38	Seudotetraédrico
$t\text{-C}_4\text{H}_9$	5Cl	1.84	3.01	Seudotetraédrico
$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-OCH}_3$	H	1.87	4.98	Seudoctaédrico
$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-OCH}_3$	5- CH_3	1.77	4.24	Seudoctaédrico

De acuerdo a la Tabla 3 los valores de momentos magnéticos de ninguna manera permiten diferenciar las estructuras que forman los complejos de $\text{Cu}(\text{II})$.

En la Tabla 4, se encuentran resumidas algunas estructuras para complejos del tipo $\text{Cu}(\text{N-HSAL-NR})_2$, deducidas a partir de sus espectros electrónicos, momentos dipolares y espectros reflectancia.

Tabla 4. Estructuras para complejos del tipo Bis-(R-salicilaldimino)Cu(II).

<u>R</u>	H	3CH ₃	5CH ₃	3,4Benzo	5,6Benzo	3Cl	5Cl	3Br	5NO ₂
n-Propil	P	P	P	P	P	P	P	-	P
Isopropil	T	T	T	T	P	P	P	P	P
Terbutilo	T	T	T	T	T	T	P	P	P

P : Planar

T : Tetraédrico

De acuerdo a la Tabla 4, cuando R corresponde al grupo isopropilo la estereoquímica es dependiente de la naturaleza del sustituyente presente en el anillo del salicilaldehído, presentando estructuras intermedias entre las planares o seudotetraédricas; sin embargo, cuando el grupo R es un alquilo primario o terciario, la estereoquímica es menos dependiente de la naturaleza del sustituyente.

4. Resonancia magnética de protones en complejos paramagnéticos Ni(II).

El estudio de los espectros de RMN- H^1 de complejos paramagnéticos en solución, ha permitido obtener una valiosa información que dice relación con la elucidación de su estructura y propiedades, tales como : determinación de velocidades de intercambio de ligantes, determinación de barreras de rotación, evaluación de los centros reactivos a través de la distribución de electrones no apareados^{94,95}, estudio de dia-teroisómeros conteniendo grupos ópticamente activos y detección de asociación molecular a través de medidas de desplazamiento de contacto a temperatura variable⁹⁶.

La investigación de compuestos paramagnéticos con la ayuda de RMN- H^1 , fue ignorada durante la primera década de la aplicación de esta técnica espectroscópica. En la actualidad puede ser aplicada a todos los complejos paramagnéticos; sin embargo, los espectros de estos complejos no son bien resueltos en comparación con los de sustancias diamagnéticas y los acoplamientos de primer y segundo orden núcleo-núcleo son difíciles de observar.

El primer trabajo informado de RMN- H^1 en complejos paramagnéticos fue publicado en 1958⁹⁷. Los principios teóricos de las aplicaciones de esta espectroscopía han sido descritos por varios autores^{98,99,100}

El desplazamiento químico total de una señal en estos complejos se ha sugerido llamarlo "desplazamiento Knight", el cual es definido como la diferencia de desplazamiento entre las señales del complejo paramagnético y el correspondiente diamagnético⁹⁴. Este desplazamiento puede ocurrir por dos mecanismos de interacción núcleo-electrón, mediante los cuales el núcleo examinado puede ser influenciado por electrones

no apareados y afectar el desplazamiento químico normal de sus señales. Los mecanismos descritos son : Mecanismo Interacción de Contacto de Fermi; Mecanismo de Interacción de Seudocontacto. Se ha informado que para complejos paramagnéticos de la primera serie de transición, la contribución del mecanismo de pseudocontacto al desplazamiento total de la señal es despreciable¹⁰¹; esta última, se caracteriza por ser una interacción de tipo anisotrópica dipolo-dipolo y no requiere que el núcleo magnético en cuestión se encuentre enlazado al sistema en el cual reside el electrón no apareado.

El mecanismo de interacción de Fermi, ocurre cuando la función de onda para el electrón no apareado adquiere un valor finito en núcleos magnéticos con carácter s , observándose un acoplamiento entre el spin electrónico y el spin nuclear, caracterizada por la constante de interacción de contacto A_i , cuya magnitud está relacionada con la densidad de spin no apareada en orbitales π de carbonos sp^2 . Esta interacción de contacto afecta el desplazamiento de la señal del núcleo magnético en cuestión presentando resonancias a más alto o bajo campo.

Las condiciones requeridas para observar el desplazamiento de contacto, depende del compromiso entre los tiempos de relajación: spin-red, spin-spin del núcleo magnético observado (T_1 , T_2) y el tiempo de relajación spin electrónico (T_{1e}); sólo será observado, en los casos que se cumpla que $T_{1e} \ll A_i$. Afortunadamente, muchos de los iones paramagnéticos de la primera serie de transición tienen vida media de spin electrónico suficientemente corto lo que hace posible estudiar sus complejos a través de RMN- H^1 ¹⁰², no obstante, los ensanchamientos de líneas y los desplazamientos de señales en varios ordenes de magnitud más

grande que sus análogos compuestos diamagnéticos, son las características de sus espectros.

En los complejos paramagnéticos, la densidad de spin no pareada también conocida como densidad de spin libre, está definida como la fracción de electrón no pareada localizado en un sitio N , o también como la probabilidad de encontrar un electrón en un sitio N ($\rho = \rho_\alpha - \rho_\beta$); luego es posible tener densidad spin negativa y positiva; ambos tienen su origen en la teoría orbital molecular y es equivalente a densidad de carga del orbital molecular donde se encuentra el electrón desapareado.

La densidad de spin libre, puede alcanzar la posición de los núcleos resonantes por las siguientes vías:

1. Electrones desapareados d del ión metálico central, son transmitidos al sistema del ligante vía $d(\pi) - p(\pi)$. Los enlaces C-H del anillo aromático del ligando son polarizados por la densidad de spin transferida, a través de un mecanismo de polarización indirecta, de manera que, densidades de spin positiva sobre los átomos de carbonos inducen densidad de spin antiparalela en el protón al cual se encuentra enlazado (orientación contra el campo aplicado) presentando resonancia a alto campo. Por el contrario, densidad de spin negativa sobre los átomos de carbonos, inducen densidad de spin paralela en el protón al cual se encuentra enlazado (orientación a favor del campo aplicado), presentando resonancia a bajo campo. En ambos casos son válidas las reglas de Hund, siendo el estado triplete más estable que el estado singlete.

singlete.

2. Un electrón ubicado en un orbital de más alta energía del ligante con función de spin pareada (π_α, π_β), puede ser transferido a orbitales d vacíos del ión metálico central o bien producir un apareamiento de sus spines, en ambos casos participan orbitales d que forman parte del sistema π del complejo (d_{xz} , d_{xy} o d_{yz}); el mecanismo anterior, involucra dejar en el ligante una densidad de spin no pareada, la cual puede ser deslocalizada en los anillos aromáticos por conjugación, produciendo polarización de los enlaces C-H y el mismo efecto descrito anteriormente⁹⁸.
3. Orbitales d parcialmente ocupados del ión metálico, se solapan con orbitales ocupados por los ligandos, los cuales tienen un arreglo estéricamente favorable no estableciéndose enlace directamente en el sentido convencional del enlace químico. Esta interacción directa, explicaría el gran desplazamiento a bajo campo de las señales de complejos sustituidos y no sustituidos derivados del Bis(ciclopentadienil) Vanadio II y Cr II. En estos compuestos, el modelo supone que la densidad de spin es transferida directamente desde el metal de transición al anillo ciclopentadienilo, desplazándose las señales sobre 360 ppm hacia bajo campo. Otro caso ocurre con el complejo (trimetileniminometil-o-fenolato) Cobalto(II) y Ni(II), los protones geminales de las cadenas alquídicas presentan desplazamientos de 86 ppm¹⁰³.

Varias publicaciones existen de complejos paramagnéticos donde se discute la contribución de los mecanismos 1 y 2 al desplazamiento de contacto de Fermi, principalmente en complejos del tipo Bis(N,N'aminotropoiminato) Niquel(II), $(C_6H_5)_2 RP_2 \cdot NiX_2$ donde X : haluro y Bis(R'-N-R-salicilaldimina) Ni(II) en este último caso cuando R' es un grupo alquilo y R un grupo sec-

alquil o ter-alquilo^{104,105,106}. Para estos sistemas se ha encontrado, que en solución de solventes no coordinantes, presentan por encima de la temperatura ambiente un equilibrio conformacional entre especies planares ($S : 0$) y especies pseudotetraédricas ($S : 1$) y que la proporción de estas últimas se incrementa con la temperatura. Los espectros RMN- H^1 de estos complejos muestran que los protones del ligante coordinado presentan desplazamiento de contacto isotrópico o interacción de contacto de Fermi.

Para complejos derivados de salicilaldiminas, dos tipos han sido investigados, aquellos que contienen grupos R ópticamente activos y grupos ópticamente inactivos; en este último caso, las asignaciones de las señales se han realizado utilizando métodos de deuteración. La evaluación de las densidades de spin en los carbonos del anillo aromático se ha realizado conociendo los desplazamientos de contacto y los momentos magnéticos en solución a una temperatura dada, además de la constante de acoplamiento de interacción isotrópica a_j correspondiente. Se ha encontrado que las densidades de spin no son muy afectadas por la presencia de los grupos R y R' ^{95,107,108}. Por otra parte, se ha estudiado en estos sistemas, la dependencia de la susceptibilidad magnética con la temperatura, lo que ha permitido evaluar los parámetros termodinámicos tales como ΔF , ΔH y ΔS . A partir del estudio de la dependencia de los desplazamientos de contacto con la temperatura se ha informado que estos complejos forman especies asociadas en solución¹⁰⁹.

Esquema de cálculo de las densidades de spin.

El gran desplazamiento observado en los espectros RMN- H^1 para complejos paramagnéticos, se ha informado que se debería a la existencia en la estructura de una interacción de contacto de Fermi (ΔH^{Con}) y de pseudocontacto (ΔH^{dip}). El desplazamiento químico total observado o desplazamiento Knight (ΔH_i) para cada protón H_i , puede ser expresado por la suma de estas dos contribuciones⁹⁹:

$$[\Delta H_i] = [\Delta H_i^{\text{Con}}] + [\Delta H_i^{\text{dip}}] \quad (1)$$

Asumiendo que la contribución de la interacción de pseudocontacto o dipolar, para complejos paramagnéticos de la primera serie de transición es despreciable⁹⁹, se tiene:

$$[\Delta H_i] = [\Delta H_i^{\text{Con}}] \quad (2)$$

El desplazamiento de contacto para cada protón i es determinado a partir de la ecuación 3, que expresa la diferencia de desplazamiento químico del protón i en el complejo $\left[\frac{H_i}{H_0}\right]_c$ y en el ligante libre $\left[\frac{H_i}{H_0}\right]_l$, ambos determinados directamente de los espectros RMN- H^1 .

$$\left[\frac{\Delta H_i}{H_0}\right] = \left[\frac{H_i}{H_0}\right]_c - \left[\frac{H_i}{H_0}\right]_l \quad (3)$$

Los valores de H_i y ΔH_i , se encuentran dados en cps, donde H_0 es la frecuencia del instrumento en Megahertz.

Suponiendo que la velocidad de interconversión estructural es rápida, el desplazamiento de contacto observado, será el promedio de las configuraciones singlete y triplete y, a una temperatura T en particular, dependerá del cambio de energía libre de acuerdo a la ecuación 4^{110,111}.

$$\left[\frac{\Delta H_i}{H_0} \right] = -a_i \left[\frac{\gamma_e}{\gamma_n} \right] \frac{g \beta S(S+1)}{2S KT} \left[3 + \exp \frac{\Delta G}{KT} \right]^{-1} \quad (4)$$

En esta ecuación, a_i corresponde a la constante de acoplamiento de interacción hiperfina en gauss; ΔG , es el cambio de energía libre para la interconversión estructural en erg; T , temperatura absoluta; β , magnetón de Bohr (0.9273×10^{-20} erg/gauss); K , constante de Boltzmann (1.3805×10^{-16} erg/grado); S , momento de spin total; g , factor de Landé de la especie paramagnética; γ_e , constante giromagnética del electrón (1.761×10^7 rad/s.gauss); γ_n , constante giromagnética del neutrón (2.6752×10^4 rad/s.gauss); H_0 , frecuencia del aparato (60 MHzertz, 60×10^6 Hertz); H_i , en ppm.

La ecuación 4 permite evaluar las constantes de interacción hiperfina a_i , conocido los desplazamientos de contacto ΔH_i y la energía libre de interconversión estructural ΔG . Esta última se determina a partir de la ecuación 5, formulada por D.R. Eaton y colaboradores¹⁰⁴, que relaciona el cambio de energía libre con la constante de equilibrio del proceso, determinada en función del momento magnético teórico μ_{∞} , y del momento magnético experimental μ_{ef} .

$$\Delta G = RT \ln 3 \left[\frac{\mu_{\infty}}{\mu_{ef}} - 1 \right] \quad (5)$$

En esta ecuación μ_{ef} corresponde al momento magnético en solución, determinado por el método de Evans, el cual permite conocer la susceptibilidad magnética molar de la muestra aplicando la ecuación 6 :

$$\chi_m = \frac{3 \cdot \Delta \cdot m}{2 H_0} \quad (6)$$

En esta ecuación, Δ , corresponde a la diferencia de desplazamiento químico entre la referencia interna y externa; m, masa molar de la sustancia; H_0 , frecuencia del aparato. La susceptibilidad magnética molar obtenida debe corregirse de acuerdo a las constantes de Pascal utilizando la ecuación 7 :

$$\chi_m = \chi_m + \chi_d \quad (7)$$

χ_d : Contribución diamagnética determinada a través de las constantes de Pascal.

El momento magnético efectivo, μ_{ef} , en solución, se determina aplicando la ecuación 8 :

$$\mu_{ef} = 2.83 \sqrt{\chi'_m \cdot T} \quad (8)$$

μ_{ef} , corresponde al momento magnético efectivo en M.B. (magnetón de Bohr); T, temperatura a la cual se realiza la determinación; χ'_m , susceptibilidad magnética molar corregida.

En la ecuación 5, μ_{∞} , se ha considerado 3.3 M.B. ($g : 2.33$, $S : 1$) aplicando $\mu_{\infty} = g \cdot S(S + 1)$ como valor límite observado en sistemas análogos, aunque su valor se encuentra por debajo del rango 3.9-4.2 M.B., predicho por la teoría para complejos tetraédricos¹¹²; la disminución

en el valor se debería a la distorsión de la estructura, es decir, baja de simetría de T_d a D_{2d} . Este valor ha sido utilizado con la finalidad de normalizar las comparaciones de los parámetros estructurales y termodinámicos obtenidos.

La ecuación 9 nos da otra alternativa para evaluar ΔG , directamente a partir de la susceptibilidad magnética molar¹⁰¹.

$$\chi_m = \frac{2 g^2 \beta^2 N}{3 K T} \left[\frac{3}{3 + e^{\Delta G / K T}} \right] \quad (9)$$

La ecuación 4, finalmente nos permite evaluar las constantes de acoplamiento de interacción hiperfina; esta constante se encuentra relacionada con la densidad de spin a través de la ecuación 10 de Mc. Connell⁹⁸.

$$a_j = Q \cdot \rho_j \quad Q < 0 \quad (10)$$

La ecuación de Mc. Connell establece la polarización de electrones por residuos de spin en un orbital de simetría π ; relaciona directamente la constante de acoplamiento del protón en el plano nodal con la densidad de spin sobre el átomo de carbono al cual está enlazado. La constante de proporcionalidad Q es un parámetro semiempírico cuyo valor oscila para residuos C-H aromáticos alrededor de -22.5 G; a_j es la constante de acoplamiento hiperfina, entre la densidad de spin desapareada en el carbono j y el momento magnético del protón j .

En la figura 41, se muestra un espectro característico para una especie paramagnética, correspondiente al complejo N,N' di(6-quinolil) aminotropoiminato de Ni(II), el cual presenta desplazamiento de señales

en el MNR, debido a interacciones de contacto

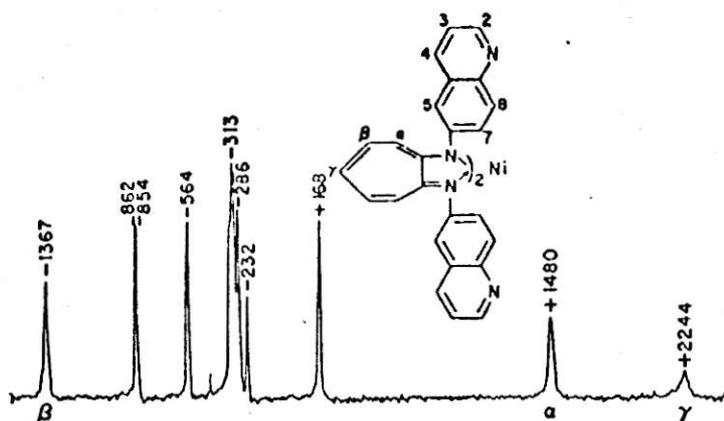


Fig. 41. Espectro RMN- H^1 del complejo: N,N'-di(6-quinolil) aminotroponoiminato de Ni(II). 60 Mc/s, 23 C en $CDCl_3$ y TMS como referencia interna.

Las resonancias para los seis protones del grupo quinolil se muestran, en una escala expandida en la figura 42.

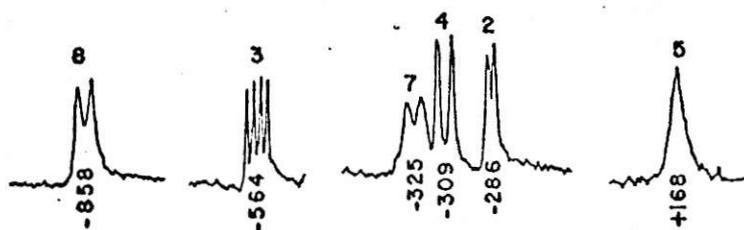


Fig. 42. Espectro RMN- H^1 para el grupo 6-quinolil, en el complejo N,N'-di(6-quinolil) aminotroponoiminato Ni(II). 60 Mc/s, 23 C en $CDCl_3$ y TMS como referencia.

Utilizando estructuras de enlace valencia, densidades spin positivas $p-\pi$, originarán desplazamientos de señales a alto campo en las

posiciones C_2 , C_4 , C_5 y C_7 ; en cambio densidades spin negativas en las posiciones C_3 y C_8 originan desplazamientos a bajo campo. Puesto que el espectro del ligando cae en la región de los -400-530 c/s (con respecto al TMS, 60 Mc/s), las dos señales a bajo campo y las cuatro a alto campo pueden identificarse fácilmente. A bajo campo el protón 7 y 8 se encuentran acoplado, originando una señal doblete a -858 y -325 c/s respectivamente; el protón 3 se encuentra acoplado con el 2 y 4 para dar un cuarteto a -564 c/s originando al mismo tiempo, estos dos últimos, señales doblete a -309 y -286 c/s respectivamente. El doblete con la constante de acoplamiento más pequeña se atribuye el protón 2, sobre la base del pequeño valor de la constante de interacción a_{23} en la quinolina. La señal a alto campo, es asignada al protón 5, el cual no tiene protones adyacentes. El ensanchamiento de las señales para el protón 5 y 8 se debería a la cercanía de estas posiciones al átomo de níquel quelatado por presencia del mecanismo relajación electrón-núcleo el cual decrece con la distancia.

Las constantes de interacción de contacto se encuentran resumidas en la Tabla 5.

Tabla 5. Constantes de interacción de contacto para el complejo N,N'-di(6-quinolil)aminotropoiminato de Ni(II).

a_{23}	4.0	\pm	0.2 c/s
a_{34}	7.9	\pm	0.2 c/s
a_{78}	7.9	\pm	0.2 c/s

Los desplazamientos químicos de contacto observados, llevan a las densidades de spin que se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Densidades de spin para el complejo N,N'-di(6-quinolil)amino-troponoiminato de Ni(II)

α	+	0.0417
β	-	0.0210
γ	+	0.0586
2	+	0.00538
4	+	0.00307
5	+	0.01357
7	+	0.00271
8	-	0.00825

Respecto a complejos de níquel derivados de salicilaldiminas, se ha informado, que cuando R unido al nitrógeno azometino corresponde a grupo alquilo secundario o terciario, también son observables desplazamientos de señales debido a fenómenos de interacción de contacto. En la Tabla 7 se muestran algunos resultados de desplazamiento de contacto, densidades de spin y energía libre para algunos complejos de Ni(II) derivados de salicilaldiminas con R unido al nitrógeno azometino variable y diversos sustituyentes X en el anillo del salicilaldehído¹¹³.

Tabla 7. Desplazamientos de contacto, densidades de spin y valores de energías libres para complejos de Ni(II) del tipo: Bis(X-N-salicilaldiminato-R) Ni(II).

R	X	ΔG^{50c} (cal)	C_i	Desp. Contac to.	Densidad spin.
-CH(CH ₃) ₂	H	- 711	3	736	0.0103
			4	- 604	- 0.00848
			5	731	0.0103
			6	- 114	- 0.0016
-CH(CH ₃) ₂	3-CH ₃	- 730	3	835	(a)
			4	- 762	- 0.0109
			5	853	0.0122
			6	- 111	- 0.0016
-CH(CH ₃) ₂	4-CH ₃	- 677	3	842	0.0122
			4	416	(b)
			5	767	0.011
			6	- 137	- 0.0019
-C(CH ₃) ₃	5-CH ₃	- 1140	3	1751	0.0120
			4	- 1379	- 0.0947
			5	- 1099	-
			6	- 73	- 0.005

(a) Q_{CH_3} : 26.9

(b) Q_{CH_3} : 16

En la figura 43, se muestran espectros característicos de NMR- H^1 para el complejo Bis(5-metil-N-isopropilsalicilaldimino) de Ni(II) en cloroformo y sulfuro de carbono a 30°C, en los cuales se aprecia el desplazamiento de señales debido a la presencia del fenómeno de interacción de contacto de Fermi.

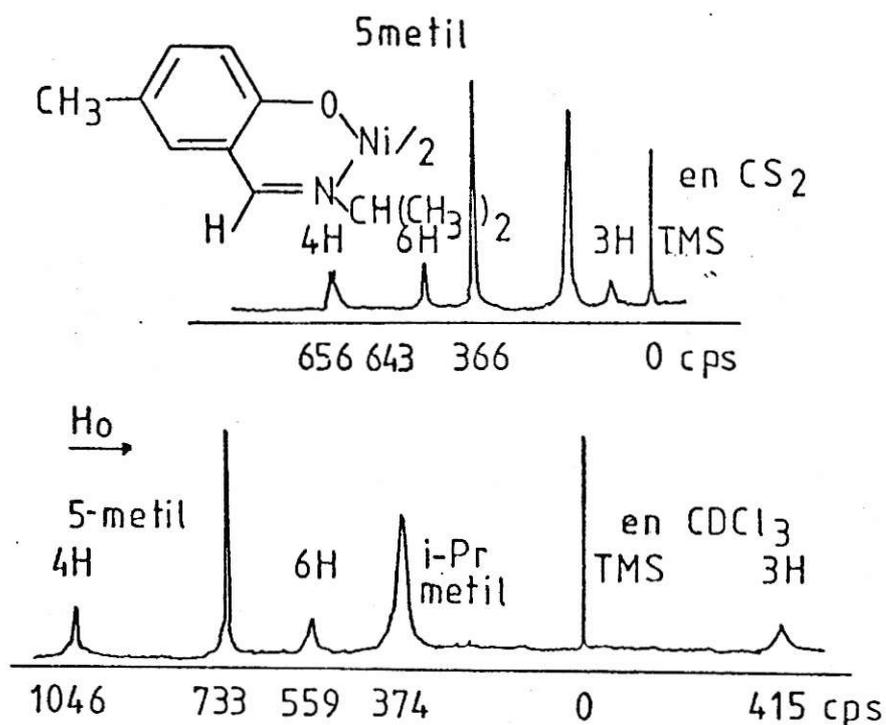


Fig. 43. Espectros de resonancia magnética de protones para el complejo Bis(5-metil-N-isopropilsalicilaldimino)Ni(II) en sulfuro de carbono y cloroformo a 30°C.

5. Propiedades electroquímicas de complejos.

Dos características estructurales generales determinan la capacidad del ión metálico central para desarrollar su función en un sistema biológico:

- a) La naturaleza de la esfera de coordinación la cual constituye su campo ligando y determina sus propiedades electrónicas (ej.: N_2O_2 , N_2S_2 , N_4S_4 , etc.).
- b) El arreglo estructural no coordinado en la vecindad del ión metálico el cual puede tener influencia en la esfera de coordinación y determinar algunas propiedades del complejo.

Considerando este último aspecto se ha informado que algunas respuestas biológicas y/o catalíticas del complejo como un todo, pueden acentuarse o disminuir con solo pequeñas variaciones en el diseño de la estructura del ligante, y esto se encuentra relacionado, entre otros factores, con la actividad redox que desarrolla el complejo, principalmente el ión metálico central. Lo anterior ha sido confirmado para un gran número de complejos naturales y sintéticos principalmente donde participan ligantes tetradentados cíclicos¹¹⁴; estos complejos se caracterizan por presentar una gran variedad de reacciones químicas¹¹⁵ y el éxito de ellas se encuentra vinculado a la presencia de altos o bajos estados de oxidación en los intermediarios correspondientes. Estas propiedades interesantes, han motivado que complejos con ligantes macrociclos sintéticos, sean intensamente estudiados en la última década como modelos biológicos¹¹⁶. Estas estructuras cíclicas tienen la particularidad, en comparación con sus análogos acíclicos de estabilizar un amplio rango de

estados de oxidación no usuales del ión metálico coordinado, favorecido por la amplia gama de tamaños del anillo macrociclo y grado de insaturación con que se pueden obtener¹¹⁷.

Respecto al comportamiento electroquímico de complejos acíclicos y en particular complejos derivados de bases de Schiff tetradentadas de Ni(II) y Cu(II) existe una reducida información en la literatura, siendo también importante porque se encuentran participando activamente en sistemas biológicos y por lo tanto utilizados como modelos biológicos^{118,119,120}.

Las primeras investigaciones electroquímicas de complejos derivados de bases de Schiff y metales de la primera serie de transición fueron realizadas por técnicas polarográficas.

Calvin y Bailes¹²¹ han estudiado la reducción de complejos de cobre con puentes y sin puentes, en piridina como solvente y han encontrado una correlación entre el potencial de reducción de media onda para el proceso Cu(II)-----Cu(I) y la estabilidad termodinámica de los complejos en solución.

Urwin y West¹²² en el estudio polarográfico de complejos de cobalto no puenteados en solución de etilenglicol han confirmado procesos de reducción tanto del metal como del ligante.

Császár y colaboradores⁵⁷ han realizado un estudio polarográfico detallado para ligantes del tipo Hsai-N-Y-C₆H₄, derivados de salicilaldehído no sustituido (Hsai-N-) y anilinas sustituidas (Y-C₆H₄-) con Y : o, m, p CH₃, Cl, NO₂ y sus complejos de Ni(II), han encontrado dos ondas polarográficas asignadas a procesos de reducción del ligante y complejo electroquímicamente irreversibles afectadas por la presencia

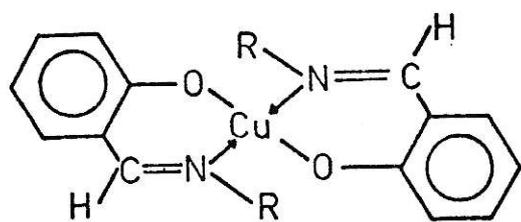
de los diferentes sustituyentes en el anillo de la anilina.

Estudios electroquímicos mas recientes de estos complejos han incluido técnicas tales como: voltametría cíclica, electrólisis a potencial controlado y coulumbimetría a potencial regulado.

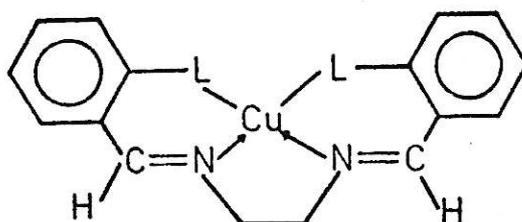
Costa y colaboradores¹²³ han realizado el estudio del comportamiento polarográfico y voltamétrico de complejos de cobalto con bases de Schiff, derivados organometálicos y complejos ópticamente activos y sus aductos de oxígeno.

Margerum y colaboradores¹²⁴ han estudiado la estabilización de estados de oxidación anómalos de complejos de Ni(II) y Cu(II) con un cierto número de péptidos. Aunque níquel rara vez se encuentra presente en sistemas biológicos su presencia en baja concentración fue detectada en jack bean ureasa (*Carnivalia ensiformis*)¹²⁵.

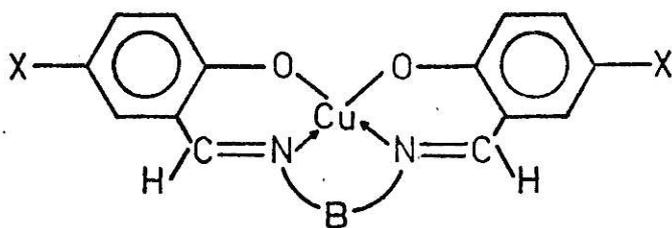
Entre otros¹²⁶, Holm y Patterson³, han realizado un extenso estudio de los efectos electrónicos y de la variación estructural en los valores de potencial de media onda en complejos de cobre de varios tipos incluyendo complejos con bases de Schiff; en este estudio se ha utilizado dimetilformamida como solvente y por polarografía y/o voltametría cíclica han determinado que los procesos son electroquímicamente reversibles para el proceso reducción Cu(II)/Cu(I). Por coulumbimetría a potencial controlado han determinado el número de electrones transferido en el proceso. Algunas bases de Schiff estudiadas se muestran en la figura 44.



R : Metilo, etilo, isopropilo
terbutilo.



L : SH, NH



B : Etilendiamina (En); orto-fenilendiamina (o-fen);
2,2'-diaminobifenilo (Bp).

Fig. 44. Bases de Schiff acíclicas.

Tabla 8. Datos electroquímicos para bases Schiff acíclicas en DMF, E versus ECS y $(C_3H_7)_4NClO_4$ como electrolito soporte.

Compuestos	$E^{\frac{1}{2}}/V$	$\Delta E/mV$	n
$Cu(MeSal)_2$	-0.90	69	-
$Cu(EtSal)_2$	-0.86	62	-
$Cu(IsSal)_2$	-0.74	65	-
$Cu(t-ButSal)_2$	-0.66	56	-
$Cu((S)_2Sal)_2en$	-0.83	49	1.25
$Cu(Sal)_2en$	-1.21	48	0.94
$Cu(Sal)_2-o-Fen$	-1.11	58	1.08
$Cu(Sal)_2Bp$	-0.75	56	1.03

Voltamograma cíclico característico para el complejo $Cu(Sal)_2Bp$ se muestra en la figura 45.

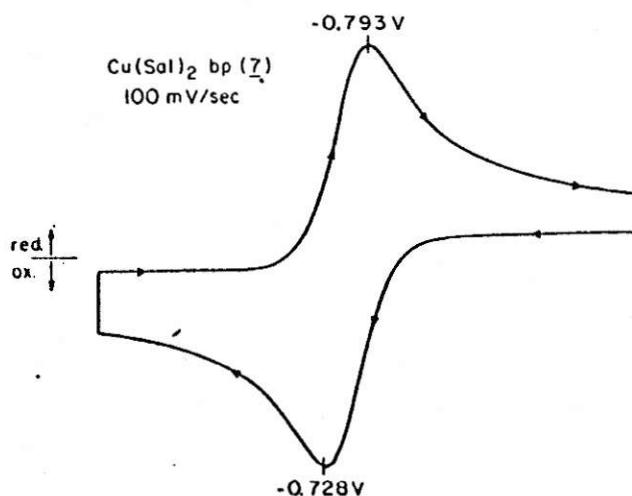


Fig. 45. Voltamograma cíclico para el complejo $Cu(Sal)_2Bp$ a 100 mV cm^{-1} vs ECS.

Addison¹²⁷, ha investigado procesos redox con transferencia de un electrón en complejos binucleares de cobre y complejos pseudotetraédricos de cobre, utilizados como modelos biológicos en proteínas.

Gosden y colaboradores¹²⁸, han investigado el comportamiento electroquímico de una serie de complejos de níquel(II) derivados de bases de Schiff tetradentadas, encontrando que tienen actividad catalítica en estado de oxidación bajo (Ni(I)), en la conversión de derivados halogenados a hidrocarburos, principalmente, derivados de haluros de octilo. Algunos complejos estudiados se muestran en la figura 46.

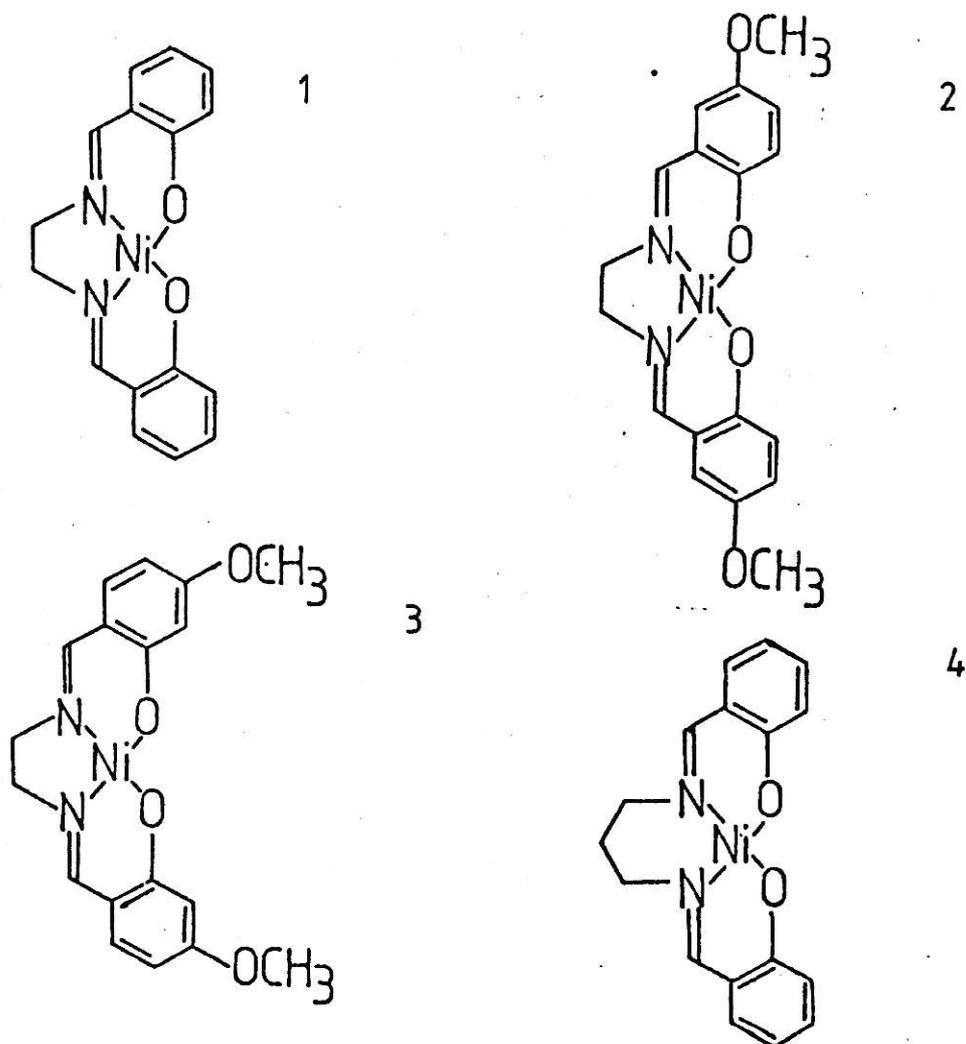


Fig. 46. Bases de Schiff acíclicas tetradentadas.

Resultados de voltametría cíclica en dimetilformamida (DMF) y acetonitrilo (AN) como solventes y $(C_4H_9)_4 NBF_4$ como electrolito soporte indican que, los procesos son reversibles para la reducción $Ni(II)/Ni(I)$ y por coulumbimetría a potencial regulado, existe transferencia de un electrón. Datos electroquímicos se encuentran resumidos en la Tabla 9.

Tabla 9. Datos electroquímicos para bases de Schiff tetradentadas vs. ECS.

Complejos	- E° (V)	Solvente	n	ΔE_p (mV)
1	1.64	DMF	-	60
2	1.74	AN	1.0	-
3	1.78	AN	1.02	-
4	1.50	AN	0.91	-

DMF : N,N'dimetilformamida.

AN : Acetonitrilo.

Reducida información existe en estos sistemas respecto a la estabilización de estados de oxidación diferentes de $Ni(I)$ y $Cu(I)$, que es común encontrarlos en sistemas donde participan ligantes macrocíclicos.

T.Sakurai y colaboradores⁶ han informado potenciales de electrodo para las cuplas $Cu(III)/Cu(II)$ y $Ni(III)/Ni(II)$, utilizando, complejos derivados de bases de Schiff a partir de tripéptidos, dipéptidos y compuestos relacionados. Han encontrado que los potenciales son

dependientes de los grupos coordinados y del sistema de anillo fusionado presente en el complejo. Cobre y níquel trivalente presentan un radio iónico más pequeño que cobre(II) y son estabilizados preferentemente por estructuras de anillos fusionados tipo 5-5-5, en cambio, cobre(I) es estabilizado por anillos fusionados del tipo 5-6-5 ó 6-5-6. Voltamograma cíclico para la cupla Cu(III)/Cu(II) para el complejo Cu(AEOA)(N,N'-bis(aminoetil) oxamidato de cobre(II)) se muestra en la figura 47; la separación de pico anódico y catódico es de 90 mV indicando que el proceso electroquímicamente es cuasirreversible, E° para la cupla es 0.72 V.

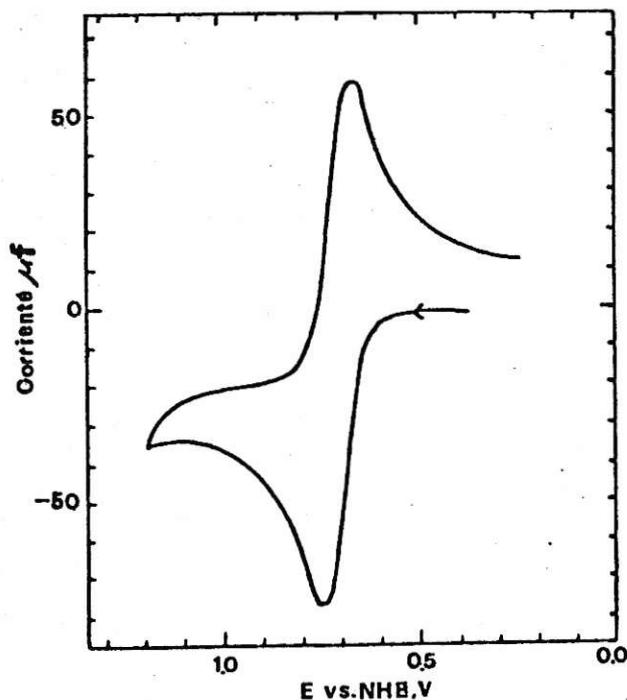


Fig. 47. Voltamograma cíclico para el complejo Cu(AEOA).

Cinquantini y colaboradores¹²⁹ han informado recientemente el comportamiento electroquímico de complejos de N,N'etilen-bis(acetilacetoinato) de Pd(II), Cu(II) y Ni(II) asignando los potenciales de media onda para las cuplas ML/ML^- y ML^+/ML . Datos electroquímicos se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10. Valores de E vs ECS, $V: 200 \text{ mv s}^{-1}$ para complejos del tipo $M((\text{acac})_2\text{en})$.

Complejo : $M((\text{acac})_2\text{en})$	Proceso catódico(V)	Proceso anódico (V)
Pd	- 2.21	0.90
Cu	- 1.21	0.80
Ni	- 2.06	0.74

CAPITULO II

EXPERIMENTAL

2. Materiales y Métodos.

2.1. Materiales.

Los espectros infrarrojos de ligantes y complejos se obtuvieron en un aparato Perkin Elmer 621 en el rango $4000-200\text{ cm}^{-1}$ y $800-200\text{ cm}^{-1}$ en pastillas de bromuro de potasio.

Los espectros de resonancia magnética de protones para ligantes y complejos, se registraron en un equipo Varian T-60 utilizando CDCl_3 y $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ como solventes y tetrametilsilano como referencia interna. Las medidas de susceptibilidad magnética en solución se realizaron mediante el método de Evans utilizando CDCl_3 como solvente y tetrametilsilano como referencia interna y externa. Se realizaron medidas a temperatura variable en el rango de 273-223 K, utilizando aire líquido y nitrógeno para bajas temperaturas. El accesorio utilizado para temperatura variable fue un T-6080. La temperatura se midió mediante un termocupla en un rango de -100 a 100°C . Los accesorios de temperatura variable fueron calibrados utilizando metanol y la curva de calibración suministrada por la Varian.

Las medidas de susceptibilidad magnética de sólidos fueron realizadas en una balanza Cahn Ventron con un campo permanente de 6000 gauss por el método de Faraday, utilizando $\text{Ni}(\text{en})_3\text{S}_2\text{O}_3$ como sustancia estandar. Los valores de susceptibilidad magnética molar fueron corregidos por las constantes diamagnéticas de Pascal.

Los puntos de fusión (P.F) se obtuvieron en un instrumento Thomas Hoover, en tubos capilares.

Los espectros ultravioleta-visible se registraron en un espectrofotómetro Carl-Zeiss DMR-22 en emulsión de nujol y en solución de N,N dimetilformamida y cloroformo, en cubetas de cuarzo de un centímetro.

Los voltamogramas cíclicos fueron obtenidos controlando el potencial del electrodo con un potenciostato de la Princeton Applied Research Corporation modelo 174, acoplado con un programador automático "Universal Programmer" modelo 175 de la misma marca, con el objeto de variar el potencial a diferentes velocidades de barrido. Los datos experimentales fueron obtenidos con un registrador X-Y Houston-Omnigraphic 2000. Se usó un electrodo de carbono vítreo como electrodo de trabajo, contraelectrodo de platino y electrodo convencional de calomel saturado. Antes de cada medición se pulió la superficie del electrodo de trabajo con suspensión de alúmina hasta obtener una superficie de espejo. La celda utilizada fue de tipo H de tres compartimientos (una para cada electrodo), con entrada y salida de nitrógeno. El compartimiento de referencia está unido al de trabajo por un capilar de Luggin. El compartimiento del electrodo auxiliar está conectado al del trabajo a través de una placa porosa. El nitrógeno fue previamente circulado por un horno a 450°C provisto de termostato el cual tenía en su interior una columna de vidrio empacada con virutas de cobre metálico para análisis, con la finalidad de retener humedad y oxígeno. El nitrógeno seco y exento de oxígeno se hizo pasar previamente por una trampa conteniendo el solvente N,N dimetilformamida colocada antes de la celda; la salida de nitrógeno se

selló con el mismo solvente. Se usó una solución de perclorato de litio 0.1 M como electrolito soporte. La sal hidratada fue previamente desecada en una pistola abderhalden provista con pentóxido de fósforo como desecante a reflujo con metanol y vacío de 10^{-2} atmósferas. Las soluciones se prepararon en cámara seca y atmósfera inerte, el solvente utilizado fue N,N'dimetilformamida. Las concentraciones de especies electrocactivas fueron aproximadamente 1,0 mM. Las corrientes anódicas han sido tomadas como positivas. Celdas electroquímicas se muestran en el apéndice IV y V.

Análisis elemental de cobre y níquel se realizaron mediante técnicas complexométricas usando microbureta de 5 ml con lectura mínima -0.02 ml y pipeta volumétrica de 5 ml de doble aforo. Análisis elemental de carbono e hidrógeno se realizó en un microanalizador Perkin Elmer. Análisis de nitrógeno se realizó en un aparato micro Kjeldahl.

Las aminas precursoras y los reactivos utilizados en las síntesis de: Aldehídos, ligantes y complejos fueron de calidad pro-análisis de procedencia "Merck". Los solventes utilizados en las diferentes espectroscopías fueron de la calidad uvasol de la misma marca.

2.2. Métodos.

2.2.1. Síntesis de aldehídos bromados.

Los aldehídos: 5-Bromo-salicilaldehído y 3,5 dibromosalicilaldehído, se prepararon por reacción entre bromo y salicilaldehído en medio de ácido acético. Fueron recristalizados a partir de metanol y éter de petróleo. Se caracterizaron por espectroscopía infrarroja, puntos de fusión y el espectro de RMN- H^1 se utilizó con los mismos fines y como criterio de pureza.

Las síntesis se encuentran detalladas en el apéndice 3.

2.2.2. Síntesis de ligantes.

Las bases de Schiff fueron preparadas por reacción de 5-bromo salicilaldehído y 3,5 dibromo-salicilaldehído con las aminas primarias correspondientes, las cuales previamente fueron destiladas. Los solventes utilizados en las síntesis fueron etanol y cloroformo; las aminas y aldehídos se mezclaron en razones molares apropiadas. Las soluciones resultantes se concentraron agitando y se hicieron refluir a una temperatura dada. La solución caliente se enfrió hasta cristalización; el producto obtenido se filtró, se lavó y se cristalizó a partir de etanol y cloroformo; el producto final se secó a vacío a 10^{-2} atmósferas. En los casos de productos líquidos se eliminó el solvente por evaporación suave.

Todas las bases de Schiff obtenidas fueron caracterizadas por espectroscopía infrarroja, RMN- H^1 , análisis elemental y puntos de fusión.

2.2.3. Síntesis de complejos.

Los complejos fueron preparados utilizando los aldehydatos de Ni(II) y Cu(II); los aldehydatos se obtuvieron a partir de la reacción entre los aldehídos bromados y las sales de $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ y $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, en razón estequiométrica 2:1 respectivamente. Antes de ser utilizados se secaron en una pistola Ablerhalden provista de pentóxido de fósforo en reflujo con xileno y vacío de 10^{-2} atmósferas. Dos métodos de preparación general fueron utilizados:

a) Reacción del aldehydato de níquel o cobre (II) con las aminas correspondientes en razones molares apropiadas y utilizando etanol como

solvente, haciendo refluir a una temperatura determinada. Los sólidos en suspensión se filtraron y se lavaron con mezcla de etanol-agua. Se secaron en pistola provista de pentóxido de fósforo y vacío de 10^{-2} atmósferas.

- b) Se hizo refluir a una temperatura de 35°C y agitación constante, una suspensión de alhidato del metal correspondiente, con un ligero exceso de amina, en razón estequiométrica 1:2 en diclorometano como solvente con sulfato de sodio anhidro. Las soluciones resultantes se filtraron en caliente, los filtrados se recibieron sobre sulfato de sodio anhidro y se filtró una vez más. Las soluciones se colocaron dentro de una desecadora provista de pentóxido de fósforo y el solvente fue removido con vacío, obteniéndose finalmente los complejos respectivos.

Todos los complejos fueron caracterizados por espectroscopía infrarroja, en los casos que fue posible por espectroscopía RMN- H^1 análisis elemental y puntos de fusión.

CAPITULO III

RESULTADOS

3.1. Síntesis de aldehídos bromados:

En las figuras 48 y 49, se muestran los espectros NMR- H^1 de los aldehídos bromados sintetizados y en ellos se encuentran las asignaciones de las señales correspondientes; los resultados obtenidos fueron tomados como criterio de pureza para ser empleados como reactivos precursores en la formación de las bases de Schiff.

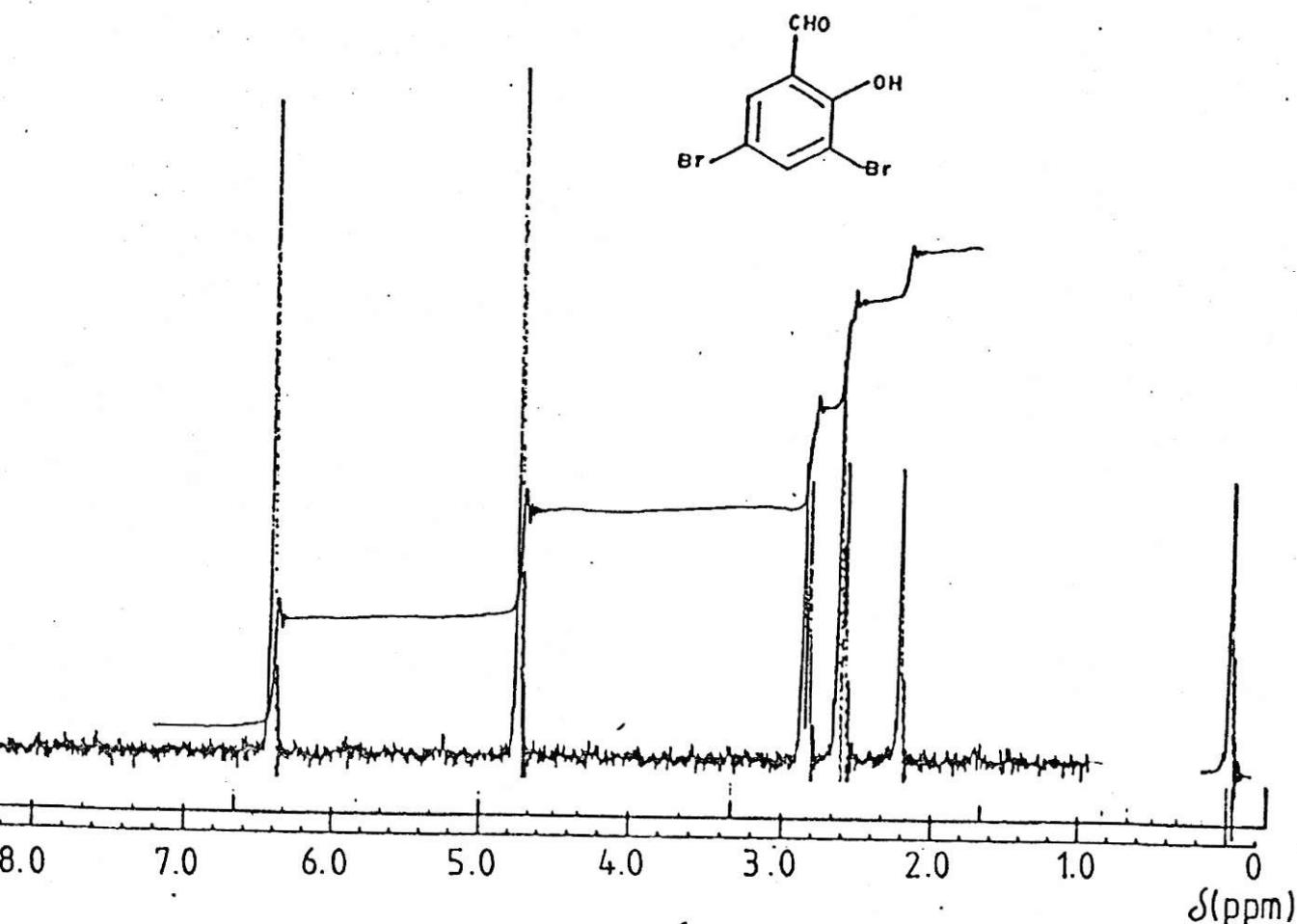


Fig. 48. Espectros RMN- H^1 para 3,5 di Bromosalicilaldehído en solución de $CDCl_3$ y TMS como referencia interna.

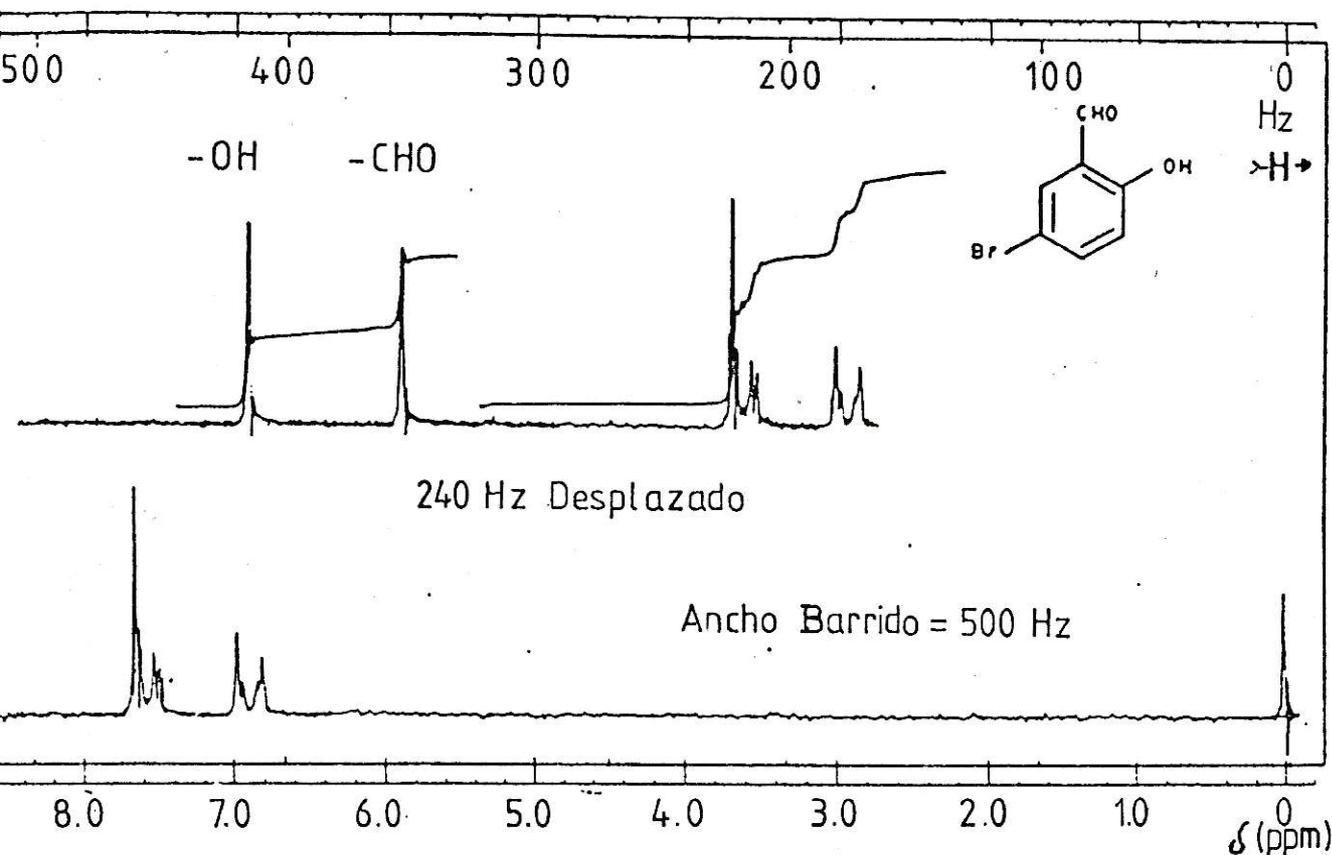


Fig. 49. Espectros RMN- H^1 para el 5-Bromosalicilaldehído en solución de $CDCl_3$ y TMS como referencia interna.

Las propiedades físicas para los aldehídos indican: el 3,5 di Bromosalicilaldehído, color amarillo claro, un punto de fusión de 82-83 C sin descomposición; para el 5-Bromosalicilaldehído, color blanco, un punto de fusión de 105°C sin descomposición.

En las figuras 50 y 51 se muestran los espectros infrarrojos para los aldehídos correspondientes, en ellos se pueden observar las frecuencias características a los estiramientos de los grupos OH y carbonilo respectivamente.

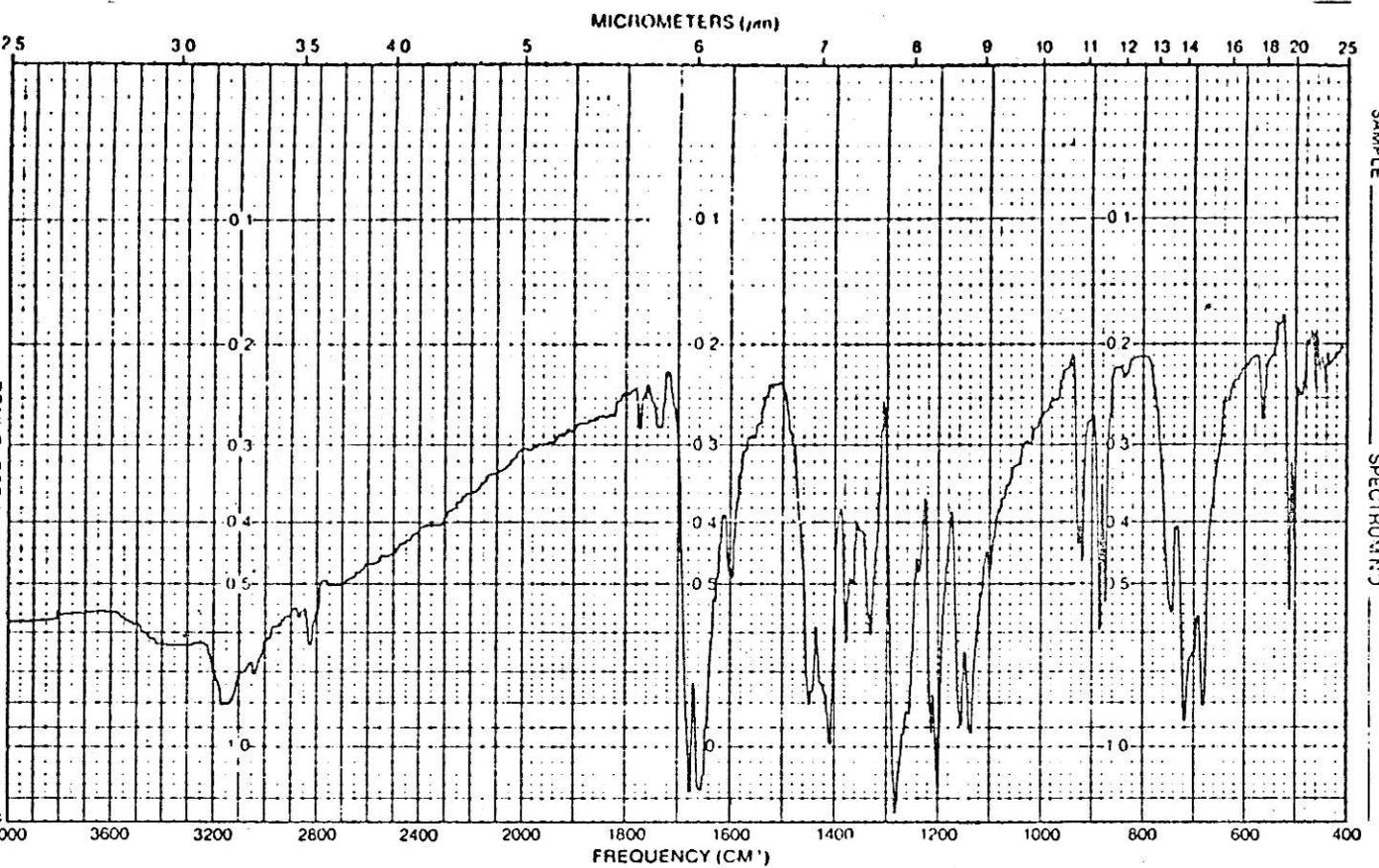


Fig. 50. Espectro infrarrojo para el 3,5 dibromosalicilaldehído en pastilla de KBr.

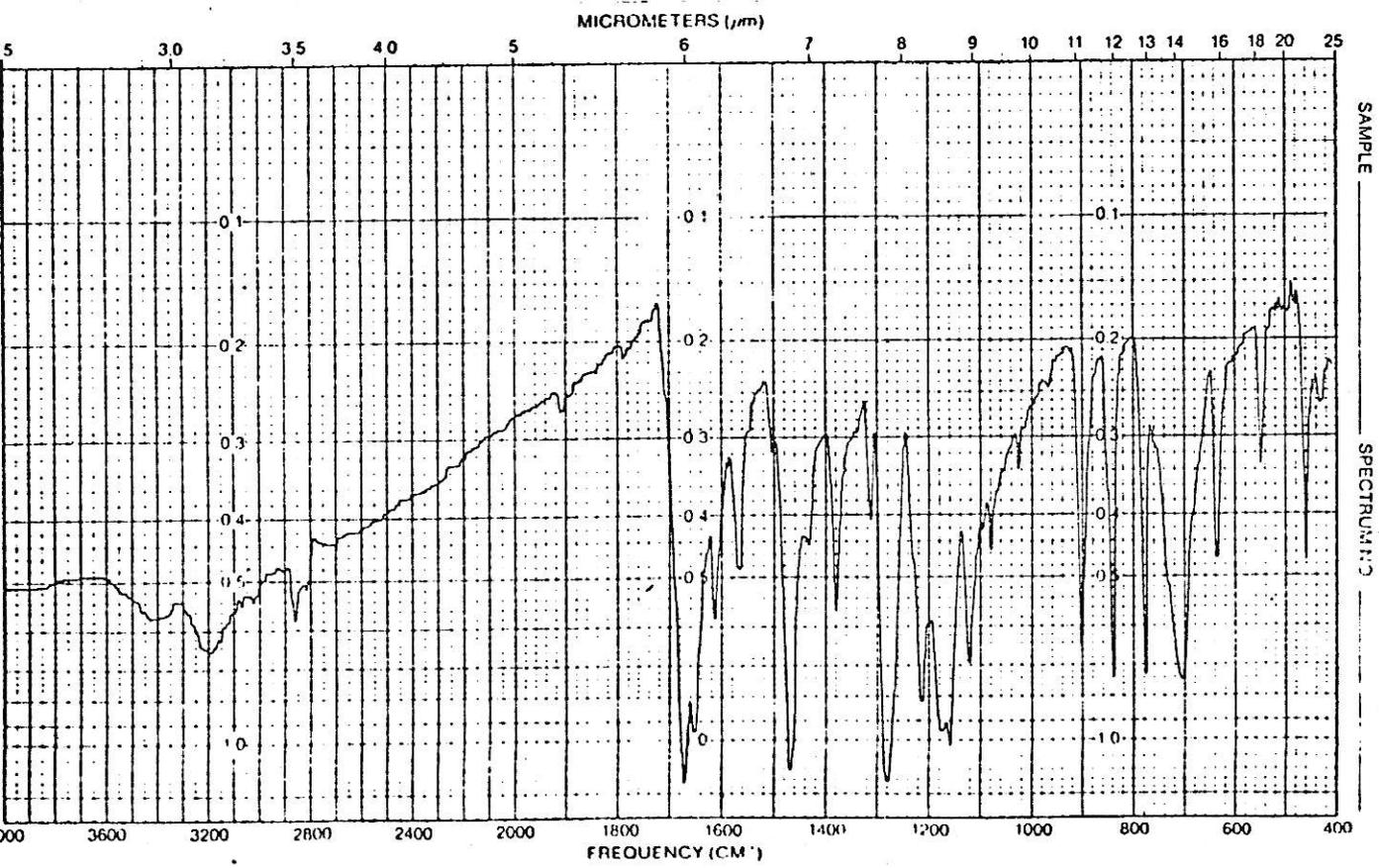
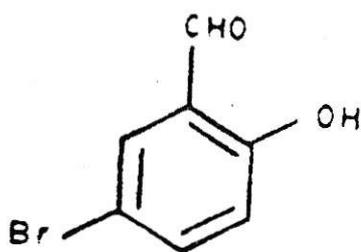


Fig. 51. Espectro infrarrojo para el 5-bromosalicilaldehído en pastilla de KBr.

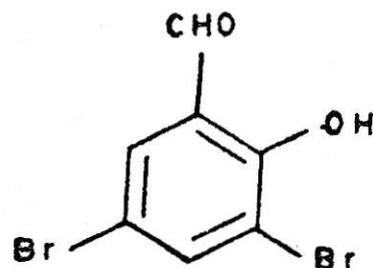
3.1. Síntesis de ligantes.

3.1.1. Propiedades físicas: Todas las bases de Schiff sintetizadas corresponden a sólidos de color amarillo, con la excepción de la obtenida a partir del 5-Bromosalicilaldehído y la etilamina, que a temperatura ambiente es líquida de color amarillo-anaranjada. Para los efectos de nomenclatura se utilizarán los siguientes nombres y abreviaturas:

Aldehídos:



5-Bromosalicilaldehído
5-Br(SA)

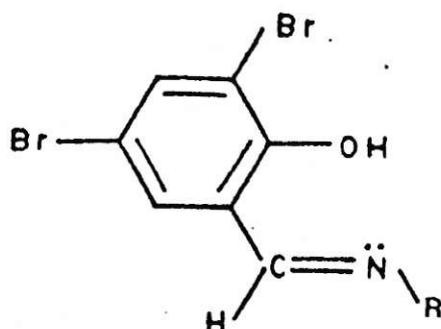


3,5 diBromosalicilaldehído
3,5-diBr(SA)

Aminas: Amoníaco: H_2NH : H_2 -AM; metilamina: $\text{NH}_2\text{-CH}_3$: H_2 -META; etilamina: $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$: H_2 -ETA; isopropilamina: $\text{NH}_2\text{-CH-(CH}_3)_2$: H_2 -ISOPA ; terbutilamina: $\text{NH}_2\text{-C-(CH}_3)_3$: H_2 -TERBA; bencilamina: $\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$: H_2 -BENZA; etilendiamina: $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$: H_4 -En ; propilendiamina: $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$: H_4 -1,3 Pn.

Bases de Schiff:

Derivadas del 5-Bromosalicilaldehído:



N-R : AM; META; ETA; ISOPA; TERBA; BENZA.

Nombres:

N-(5-Bromosalicilaldimina) : 5-Br(SA)-AM

N-Metil(5-Bromosalicilaldimina) : 5-Br(SA)-META

N-Etil (5-Bromosalicilaldimina) : 5-Br(SA)-ETA

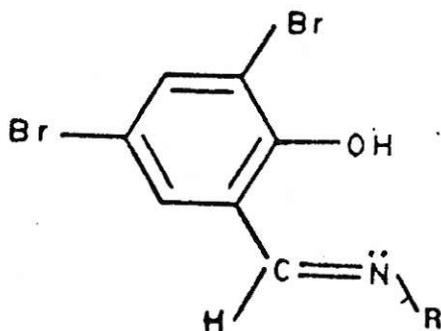
N-Isopropil(5-Bromosalicilaldimina): 5-Br(SA)-ISOPA

N-Terbutil(5-Bromosalicilaldimina): 5-Br(SA)-TERBA

N-Bencil(5-Bromosalicilaldimina) : 5-Br(SA)-BENZA

Bases de Schiff.

Derivadas del 3,5-diBromosalicilaldehído:



N-R: AM; META; ETA; ISOPA; TERBA; BENZA.

Nombres:

N-(3,5-diBromosalicilaldimina) : 3,5-diBr(SA)-AM

N-Metil(3,5-diBromosalicilaldimina): 3,5-diBr(SA)-META

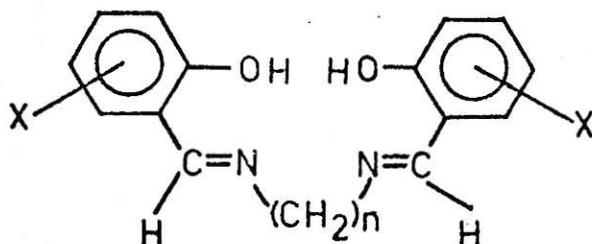
N-Etil(3,5-diBromosalicilaldimina) : 3,5-diBr(SA)-ETA

N-Isopropil(3,5-diBromosalicilaldimina): 3,5-diBr(SA)-ISOPA

N-Terbutil(3,5-diBromosalicilaldimina) : 3,5-diBr(SA)-TERBA

N-Bencil(3,5-diBromosalicilaldimina) : 3,5-diBr(SA)-BENZA

Bases de Schiff tetrudentadas derivadas del 5-Br(SA) y 3,5-diBr(SA):



X : 5-Br; 3,5-diBr ; n: 2,3

Nombres:

N,N'-bis-(5-Bromosaliciliden)-1,2 diaminoetano : (5-Br(SA))₂En

N,N'-bis-(5-Bromosaliciliden)-1,2 diaminopropano : (5-Br(SA))₂Pn

N,N'-bis-(3,5-diBromosaliciliden)-1,2 diaminoetano : (3,5-Br₂(SAL))₂En

N,N'-bis-(3,5-diBromosaliciliden)-1,3 diaminopropano : (3,5-Br₂(SAL))₂Pn

En la Tabla 11 se encuentran los puntos de fusión para las dos series de bases de Schiff sintetizadas:

Tabla 11. Puntos de fusión para bases de Schiff derivadas del 5-Br(SA) y 3,5-diBr(SA) con las diferentes aminas:

Serie : 5-Br(SA)-N-R		Serie : 3,5-diBr(SA)-N-R	
5-Br(SA)-AM	143	3,5-diBr(SA)-AM	229
5-Br(SA)-META	67	3,5-diBr(SA)-META	168
5-Br(SA)-ÉTA	< 20	3,5-diBr(SA)-ETA	69
5-Br(SA)-ISOPA	71	3,5-diBr(SA)-ISOPA	< 20
5-Br(SA)-TERBA	82	3,5-diBr(SA)-TERBA	90
5-Br(SA)-BENZA	75	3,5-diBr(SA)-BENZA	93
5-Br(SA)-En	193	3,5-diBr(SA)-En	245
5-Br(SA)-Pn	132	3,5-diBr(SA)-Pn	151

En la Tabla 12, se encuentran datos analíticos para las bases de Schiff derivadas del 5-Br(SA) y 3,5-diBr(SA).

Tabla 12. Análisis elemental para bases Schiff derivadas.
5-Br(SA) y 3,5 Br₂(SA).

Compuesto	Fórmula	% C	% H	% N	% Br
5-Br(SA) - AM	C ₇ H ₆ ONBr	*42.03	3.02	7.0	39.94
		42.1	2.99	6.92	40.61
5-Br(SA) - META	C ₈ H ₈ ONBr	*44.88	3.80	6.54	37.33
		45.10	3.90	6.67	38.2
5-Br(SA) - ETA	C ₉ H ₁₀ ONBr	*47.39	4.42	6.14	35.03
5-Br(SA) - TERBA	C ₁₁ H ₁₄ ONBr	*51.58	5.51	5.46	31.19
		52.03	5.62	5.55	31.16
5-Br(SA) - BENZA	C ₁₄ H ₁₂ ONBr	*57.95	4.16	4.83	27.53
		56.90	4.30	4.99	27.42
5-Br(SA) - En	C ₁₆ H ₁₄ O ₂ H ₂ Br ₂	*45.1	3.31	6.57	37.50
		45.6	3.39	6.42	37.45
5-Br(SA) - Pn	C ₁₇ H ₁₆ O ₂ N ₂ Br ₂	*47.91	3.78	6.57	37.50
		47.37	3.98	6.52	37.40
3,5-diBr(SA)- AM	C ₇ H ₅ ONBr	30.14	1.81	5.02	57.29
3,5-diBr(SA)-META	C ₈ H ₇ ONBr ₂	*32.79	2.40	4.78	54.55
		31.95	2.53	4.96	-
3,5-diBr(SA)-ETA	C ₉ H ₉ ONBr ₂	*35.22	2.95	4.56	52.05
		35.67	3.12	4.72	-
3,5-diBr(SA)-TERBA	C ₁₁ H ₁₃ ONBr ₂	*39.43	3.91	4.18	47.69
		39.12	4.03	4.05	-
3,5-diBr(SA)-BENZA	C ₁₄ H ₁₂ ONBr ₂	*45.56	3.01	3.8	43.30
		45.01	3.25	3.98	-
3,5-diBr(SA)-En	C ₁₆ H ₁₂ O ₂ N ₂ Br ₄	*32.91	2.07	4.80	54.73
		32.25	2.04	4.93	-
3,5-diBr(SA)-Pn	C ₁₇ H ₁₄ N ₂ O ₂ Br ₄	*34.15	2.35	4.68	53.45
		33.98	2.63	4.87	-

* Calculado.

Para los ligantes, 5-Br(SA)-ISOPA y 3,5-diBr(SA)-ISOPA, los espectros RMN- H^1 que se muestran en las figuras 52 y 53, han sido tomados como criterio de pureza.

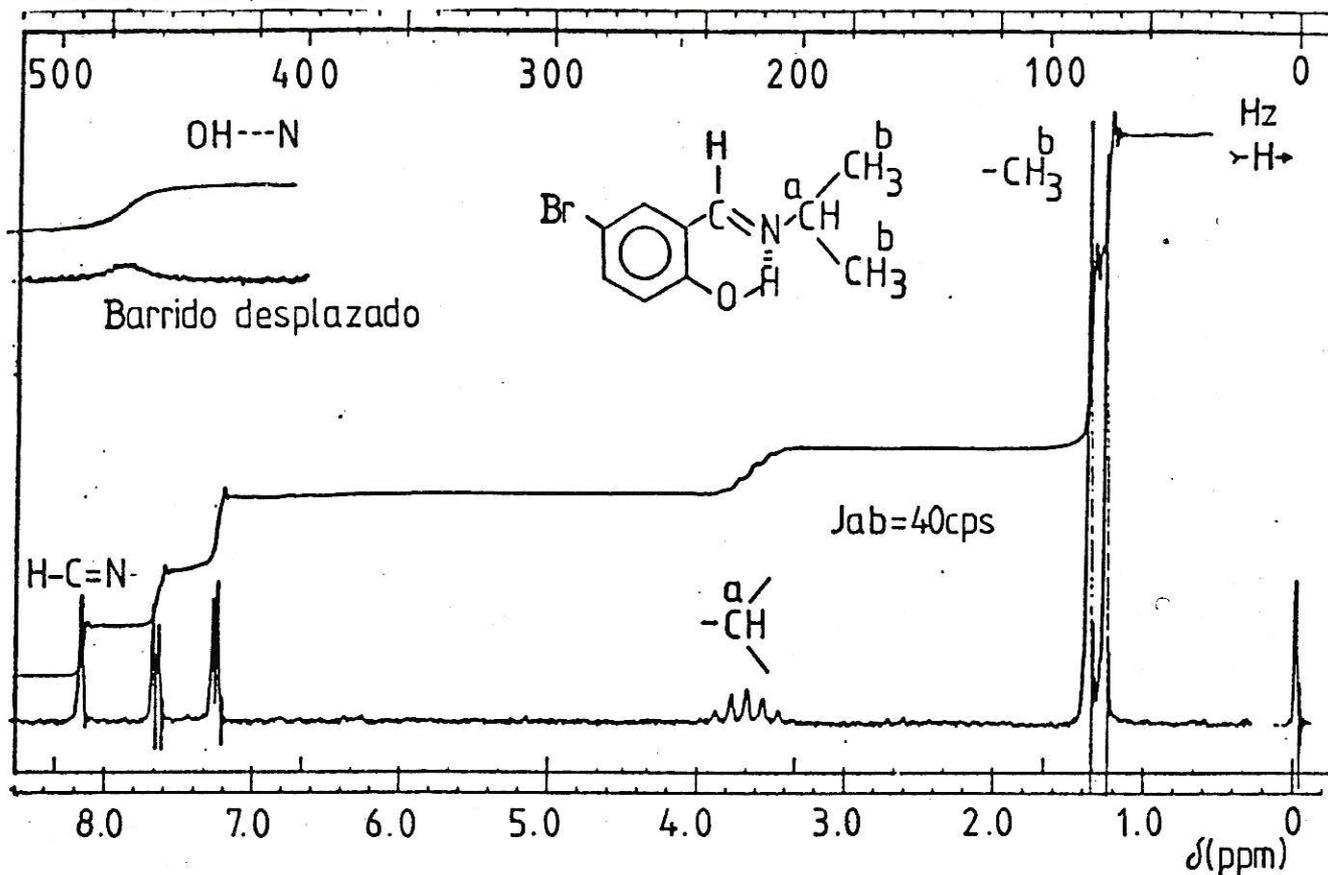


Fig. 52. Espectros RMN- H^1 para la base Schiff: 5-Br(SA)-ISOPA EN $CDCl_3$.

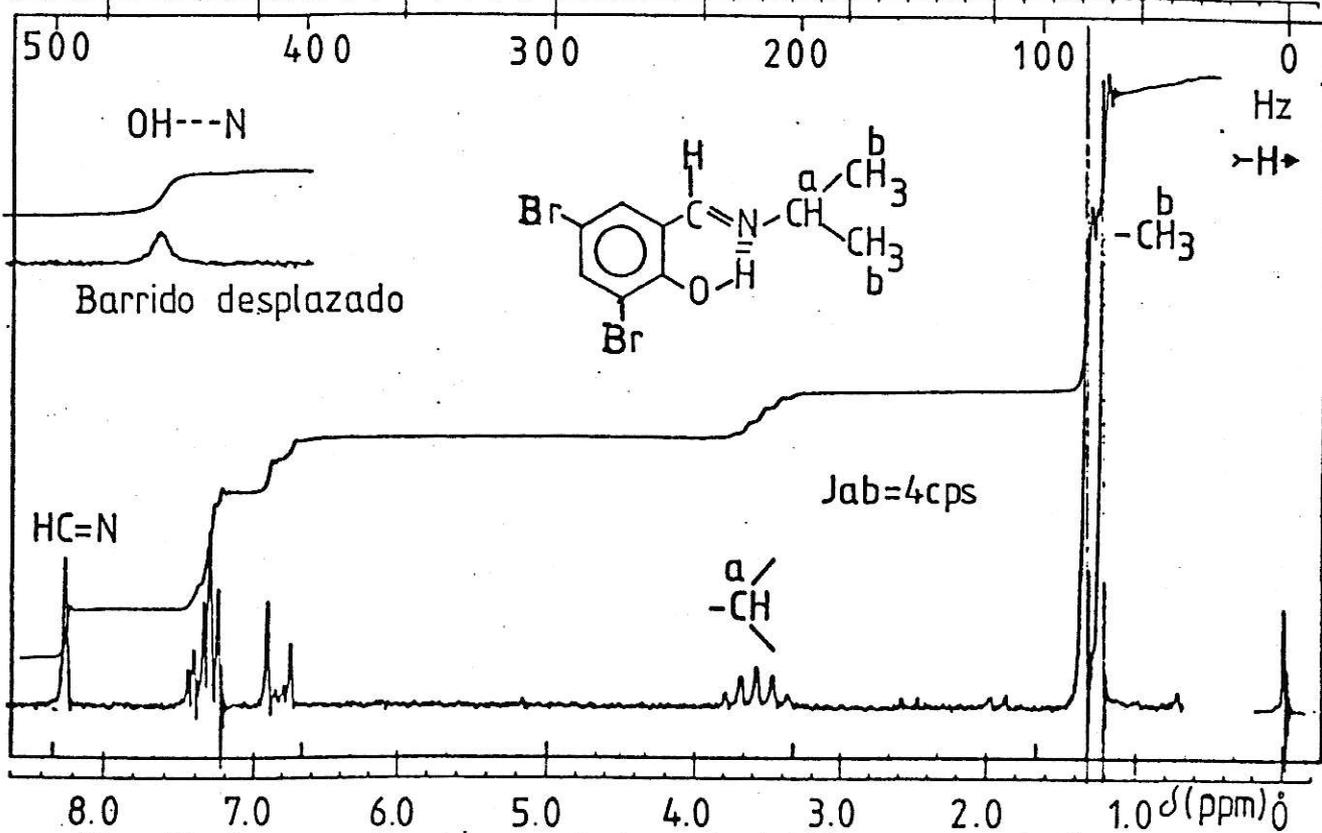


Fig. 53. Espectro RMN- H^1 para la base de Schiff: 3,5-diBr(SA)-ISOPA $CDCl_3$.

3.1.2. Propiedades espectroscópicas.

En la Tabla 13 se resumen los resultados de RMN- H^1 para los ligantes y las asignaciones correspondientes:

ANTES	H-C=N-	OH-	α -CH ₂ -	β -CH ₂ -	H _a	H _B	Protones Aromáticos	Protones Aromáticos	Observaciones
r(SA)-AM	8.70	13.0	--	--	--	--	--	6.76-7.45	DMSO-D ₅
-diBr(SA)-AM	8.52	Intercambio H ₂ O Solv.	--	--	--	--	7.48-7.75	--	DMSO-D ₅
r(SA)-META	8.22	13.38	--	--	3.47(d)	--	--	6.73-7.43	
-diBr(SA)-META	8.20	14.58	--	--	3.52(d)	--	7.30-7.70	--	
r(SA)-ETA	8.26	13.60	--	--	3.66(c,d)	1.30(t)	--	6.75-7.46	
-diBr(SA)-ETA	8.22	14.83	--	--	3.62(c,d)	1.38(t)	7.26-7.70	--	
r(SA)-ISOPA	8.27	13.63	--	--	3.58(m)	1.3 (d)	--	67 - 74	
-diBr(SA)-ISOPA	8.16	14.69	--	--	3.66(m)	1.3 (d)	71-78	--	
r(SA)-TERBA	8.24	14.30	--	--	--	1.38(s)	--	6.73-7.43	
-diBr(SA)-TERBA	8.12	15.62	--	--	--	1.43(s)	7.25-7.70	--	
r(SA)-BENZA	8.24	14.30	--	--	4.8 (d)	7.30(s)	--	6.73-7.46	
-diBr(SA)-BENZA	8.25	14.53	--	--	4.83(d)	7.32(s)	7.25-7.70	--	
r(SA)-En	8.24	13.05	3.94	--	--	--	--	6.73-7.45	
-diBr(SA)-En	8.62	Intercambio H ₂ O Solv.	4.1.	--	--	--	7.65-7.88	--	DMSO-D ₅
r(SA)-Pn	8.27	13.30	3.72	2.1 (q)	--	--	--	6.73-7.46	
-diBr(SA)-Pn	8.25	14.20	3.75	2.13(q)	--	--	7.3-7.7	--	

En la Tabla 14 se muestran las frecuencias de las absorciones más características en el infrarrojo, en pastillas de KBr (cm^{-1}), para las dos series de ligantes.

Tabla 14. Frecuencias de las absorciones más características en el infrarrojo para las bases de Schiff derivadas del 5-Br(SA) y 3,5-diBr(SA).

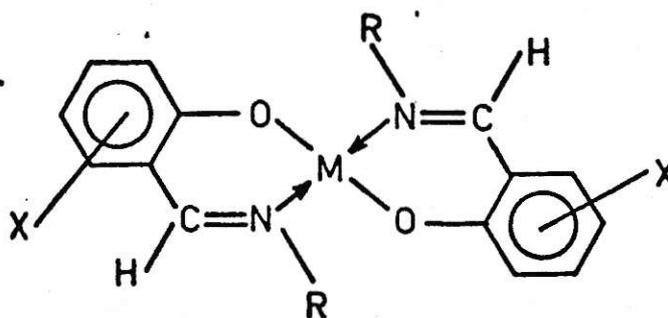
Ligantes	$\nu_{\text{C}=\text{N}}$	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$	$\nu_{\text{C}-\text{O}}$	$\nu_{\text{C}-\text{Br}}$
5-Br(SA)-AM	1620	1600	1310	685
5-Br(SA)-META	1638	1610	1280	630
5-Br(SA)-ETA	1630	1600	1275	625
5-Br(SA)-ISOPA	1635	1570	1280	670
5-Br(SA)-TERBA	1622	1590	1280	630
5-Br(SA)-BENZA	1625	1560	1270	688
5-Br(SA)-En	1622	1560	1268	680
5-Br(SA)-Pn	1625	1600	1270	621
3,5-diBr(SA)-AM	1620	1590	1315	685
3,5-diBr(SA)-META	1640	1572	1210	680
3,5-diBr(SA)-ETA	1640	1580	1210	678
3,5-diBr(SA)-ISOPA	1620	1570	1290	720
3,5-diBr(SA)-TERBA	1622	1570	1185	675
3,5-diBr(SA)-BENZA	1620	1580	1280	690
3,5-diBr(SA)-En	1630	1575	1280	675
3,5-diBr(SA)-Pn	1620	1580	1280	675

3.3. Síntesis de complejos.

3.3.1. Propiedades Físicas:

Para los efectos de nomenclatura se utilizarán los siguientes nombres y fórmulas para los complejos:

Complejos del tipo : $M(X-N-SA-R)_2$



M : Cu(II), Ni(II)

R : AM, META, ETA, ISOPA, TERBA, BENZA

X : 5-Br ; 3,5-Br₂

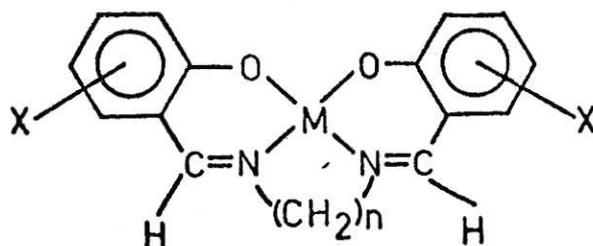
Nombres y fórmulas:

Bis(5-Bromo-N-Salicilaldimino)Níquel (II)	Ni(5-Br-(SA)-N-AM) ₂
Bis(5-Bromo-N-metilsalicilaldimino)Níquel(II)	Ni(5-Br-(SA)-N-META) ₂
Bis(5-Bromo-N-etilsalicilaldimino)Níquel(II)	Ni(5-Br(SA)-N-ETA) ₂
Bis(5-Bromo-N-isopropilsalicilaldimino)Níquel(II)	Ni(5-Br(SA)-N-ISOPA) ₂
Bis(5-Bromo-N-terbutilsalicilaldimino)Níquel(II)	Ni(5-Br(SA)-N-TERBA) ₂
Bis(5-Bromo-N-bencilsalicilaldimino)Níquel(II)	Ni(5-Br(SA)-N-BENZA) ₂
Bis(5-Bromo-N-Salicilaldimino)Cobre(II)	Cu(5-Br(SA)-N-AM) ₂
Bis(5-Bromo-N-metilsalicilaldimino)Cobre(II)	Cu(5-Br(SA)-N-META) ₂
Bis(5-Bromo-N-etilsalicilaldimino)Cobre(II)	Cu(5-Br(SA)-N-ETA) ₂

Bis(5-Bromo-N-isopropilsalicilaldimino)Cobre(II)	$\text{Cu}(5\text{-Br}(\text{SA})\text{-N-ISOPA})_2$
Bis(5-Bromo-N-terbutilsalicilaldimino) Cobre(II)	$\text{Cu}(5\text{-Br}(\text{SA})\text{-N-TERBA})_2$
Bis(5-Bromo-N-bencilsalicilaldimino)Cobre(II)	$\text{Cu}(5\text{-Br}(\text{SA})\text{-N-BENZA})_2$
Bis(3,5-diBromo-N-Salicilaldimino)Níquel(II)	$\text{Ni}(3,5\text{-Br}_2(\text{SA})\text{-N-AM})_2$
Bis(3,5-diBromo-N-metilsalicilaldimino)Níquel(II)	$\text{Ni}(3,5\text{-Br}_2(\text{SA})\text{-N-META})_2$
Bis(3,5-diBromo-N-etilsalicilaldimino)Níquel(II)	$\text{Ni}(3,5\text{-Br}_2(\text{SA})\text{-N-ETA})_2$
Bis(3,5-diBromo-N-isopropilsalicilaldimino)Níquel(II)	$\text{Ni}(3,5\text{-Br}_2(\text{SA})\text{-N-ISOPA})_2$
Bis(3,5-diBromo-N-terbutilsalicilaldimino)Níquel(II)	$\text{Ni}(3,5\text{-Br}_2(\text{SA})\text{-N-TERBA})_2$
Bis(3,5-diBromo-N-bencilsalicilaldimino)Níquel(II)	$\text{Ni}(3,5\text{-Br}_2(\text{SA})\text{-N-BENZA})_2$
Bis(3,5-diBromo-N-Salicilaldimino)Cobre(II)	$\text{Cu}(3,5\text{-Br}_2(\text{SA})\text{-N-AM})_2$
Bis(3,5-diBromo-N-metilsalicilaldimino)Cobre(II)	$\text{Cu}(3,5\text{-Br}_2(\text{SA})\text{-N-METAL})_2$
Bis(3,5-diBromo-N-etilsalicilaldimino)Cobre(II)	$\text{Cu}(3,5\text{-Br}_2(\text{SA})\text{-N-ETA})_2$
Bis(3,5-diBromo-N-isopropilsalicilaldimino)Cobre(II)	$\text{Cu}(3,5\text{-Br}_2(\text{SA})\text{-N-ISOPA})_2$
Bis(3,5-diBromo-N-terbutilsalicilaldimino)Cobre(II)	$\text{Cu}(3,2\text{-Br}_2(\text{SA})\text{-N-TERBA})_2$
Bis(3,5-diBromo-N-bencilsalicildimino) Cobre(II)	$\text{Cu}(3,5\text{-Br}_2(\text{SA})\text{-N-BENZA})_2$

Complejos del tipo : $\text{M}(\text{X-SA})_2 - \text{Y}$

Y : En, Pn



n : 2,3

m : Cu(II), Ni(II)

X : 5-Br; 3,5 Br₂

Nombres y fórmulas:

N,N'-bis-(5-Bromosaliciliden)-1,2 diaminoetano Níquel(II)	$Ni(5BrSA)_2En$
N,N'-bis-(5-Bromosaliciliden)-1,3 diaminopropano Níquel(II)	$Ni(5BrSA)_2Pn$
N,N'-bis-(5-Bromosaliciliden)-1,2 diaminoetano Cobre (II)	$Cu(5BrSA)_2En$
N,N'-bis-(5-Bromosaliciliden)-1,3 diaminopropano Cobre(II)	$Cu(5BrSA)_2Pn$
N,N'-bis(3,5-diBromosaliciliden)-1,2 diaminoetano Níquel(II)	$Ni(3Br_2SA)_2En$
N,N'-bis(3,5-diBromosaliciliden)-1,3 diaminopropano Níquel(II)	$Ni(3,5Br_2SA)_2Pn$
N,N'-bis(3,5-diBromosaliciliden)-1,2 diaminoetano Cobre(II)	$Cu(3,5Br_2SA)_2En$
N,N'-bis(3,5-diBromosaliciliden)-1,3 diaminopropano Cobre(II)	$Cu(3,5Br_2SA)_2Pn$

En la Tabla 15 se muestran propiedades físicas y análisis elemental de metal para los complejos de níquel (II) y Cobre(II) obtenidos a partir de las bases de Schiff descritas en el punto 3.2.1.

Tabla 15. Propiedades físicas y análisis elemental de metal para complejos de Cu(II) y Ni(II) derivados de bases de Schiff obtenidas a partir del 5-Br-SA y 3,5-diBr-SA.

Complejos	Punto de fusión	Color	% Metal	
			T	Exp
$Ni(5-Br(SA)-N-AM)_2$	325	Pardo-Obscuro	12.85	12.88
$Ni(5-Br(SA)-N-META)_2$	270	Verde-Claro	12.20	12.37
$Ni(5-Br(SA)-N-ETA)_2$	245	Verde-Claro	11.45	11.55
$Ni(5-Br(SA)-N-ISOPA)_2$	185	Verde-Obscuro	10.86	10.74
$Ni(5-Br(SA)-N-TERBA)_2$	248	Verde-Obscuro	10.3	10.20
$Ni(5-Br(SA)-N-BENZA)_2$	265	Verde-Claro	9.97	10.14
$Ni(5-Br(SA)_2 En$	335	Pardo-Amarillo	12.20	12.20

(Continuación Tabla 15).

Complejos	Punto de fusión	Color	% Metal	
			T	Exp.
$\text{Ni}(\text{5BrSA})_2\text{Pn}$	257	Verde-Claro	11.80	11.80
$\text{Ni}(\text{3,5-Br}_2(\text{SA})\text{-N-AM})_2$	> 360	Pardo-Claro	9.60	9.68
$\text{Ni}(\text{3,5-Br}_2(\text{SA})\text{-N-META})_2$	> 360	Verde-Claro	9.17	9.21
$\text{Ni}(\text{3,5-Br}_2(\text{SA})\text{-N-ETA})_2$	235	Verde	8.75	8.77
$\text{Ni}(\text{3,5-Br}_2(\text{SA})\text{-N-ISOPA})_2$	175	Verde-Obscuro	8.40	8.35
$\text{Ni}(\text{3,5-Br}_2(\text{SA})\text{-N-TERBA})_2$	273	Verde-Obscuro	8.07	8.05
$\text{Ni}(\text{3,5-Br}_2(\text{SA})\text{-N-BENZA})_2$	247	Verde	9.20	9.20
$\text{Ni}(\text{3,5 Br}_2\text{SA})_2\text{En}$	> 360	Amarillo	9.20	9.20
$\text{Ni}(\text{3,5 Br}_2\text{SA})_2\text{Pn}$	> 360	Amarillo-Claro	9.00	8.90
$\text{Cu}(\text{5-Br}(\text{SA})\text{-N-AM})_2$	190	Verde	13.76	13.80
$\text{Cu}(\text{5-Br}(\text{SA})\text{-N-META})_2$	250	Pardo-Obscuro	12.99	13.07
$\text{Cu}(\text{5-Br}(\text{SA})\text{-N-ETA})_2$	207	Verde	12.27	12.30
$\text{Cu}(\text{5-Br}(\text{SA})\text{-N-ISOPA})_2$	164	Pardo-Obscuro	11.65	11.72
$\text{Cu}(\text{5-Br}(\text{SA})\text{-N-TERBA})_2$	242	Pardo-Obscuro	11.07	11.02
$\text{Cu}(\text{5-Br}(\text{SA})\text{-N-BENZA})_2$	250	Verde-Claro	10.70	10.40
$\text{Cu}(\text{5BrSA})_2\text{En}$	258	Verde-Obscuro	13.00	13.10
$\text{Cu}(\text{5BrSA})_2\text{Pn}$	290	Pardo	12.70	12.70
$\text{Cu}(\text{3,5-Br}_2(\text{SA})\text{-N-AM})_2$	263	Verde-Claro	10.28	9.99
$\text{Cu}(\text{3,5-Br}_2(\text{SA})\text{-N-META})_2$	305	Verde-Claro	9.81	9.79
$\text{Cu}(\text{3,5-Br}_2(\text{SA})\text{-N-ETA})_2$	221	Verde-Obscuro	9.41	9.26
$\text{Cu}(\text{3,5-Br}_2(\text{SA})\text{-N-ISOPA})_2$	219	Pardo-Obscuro	9.30	9.10

(Continuación Tabla 15).

Complejos	Punto de fusión	Color	% Metal	
			T	Exp.
$\text{Cu}(3,5\text{-Br}_2(\text{SA})\text{-N-TERBA})_2$	227	Verde	8.68	8.5
$\text{Cu}(3,5\text{-Br}_2(\text{SA})\text{-N-BENZA})_2$	296	Amarillo-Verde	8.45	8.50
$\text{Cu}(3,5\text{ Br}_2\text{SA})_2\text{En}$	278	Verde-petróleo	9.84	9.88
$\text{Cu}(3,5\text{ Br}_2\text{SA})_2\text{PN}$	222	Verde-Obscuro	9.63	9.55

3.2.2. Propiedades espectroscópicas y magnéticas.

En la Tabla 16 se muestran los resultados de espectros infrarrojos para los complejos, indicándose las frecuencias de absorción más características en KBr (cm^{-1}).

Tabla 16. Frecuencias de absorción infrarrojas características para complejos de Cu(II) y Ni(II) en pastillas de KBr(cm^{-1})

Complejos	$\nu\text{C=N}$	$\nu\text{C=C}$	$\nu\text{C-O}$	$\nu\text{C-Br}$	$\nu\text{M-N}$	$\nu\text{M-O}$
$\text{Ni}(5\text{-Br}(\text{SA})\text{-N-Am})_2$	1610	1585	1312	705	400-600	510
$\text{Ni}(5\text{-Br}(\text{SA})\text{-N-META})_2$	1620	1590	1320	690	410-430	500
$\text{Ni}(5\text{-Br}(\text{SA})\text{-N-ETA})_2$	1610	1585	1320	685	425	500-530
$\text{Ni}(5\text{-Br}(\text{SA})\text{-N-ISOPA})_2$	1615	1585	1320	670	450	550
$\text{Ni}(5\text{-Br}(\text{SA})\text{-N-TERBA})_2$	1600	1570	1315	660	500-480-400	705
$\text{Ni}(5\text{-Br}(\text{SA})\text{-N-BENZA})_2$	1608	1580	1320	700	550-460	600
$\text{Ni}(5\text{BrSA})_2\text{ En}$	1615	1585	1310	645	410	530
$\text{Ni}(5\text{BrSA})_2\text{ Pn}$	1600	1575	1310	621	510	580

(Continuación Tabla 16).

Complejos	$\nu_{C=N}$	$\nu_{C=C}$	ν_{C-O}	ν_{C-Br}	ν_{M-N}	ν_{M-O}
$Ni(3,5-Br_2(SA)-N-AM)_2$	1600	1575	1310	730-720	390	515
$Ni(3,5-Br_2(SA)-N-META)_2$	1615	1580	1320	720	435	520
$Ni(3,5-Br_2(SA)-N-ETA)_2$	1600	1570	1320	710	430	505-515 525-600
$Ni(3,5-Br_2(SA)-N-ISOPA)_2$	1625	1550	1340	718	520	610-750
$Ni(3,5-Br_2(SA)-N-TERBA)_2$	1610	1575	1315	710	415	650
$Ni(3,5-Br_2(SA)-N-BENZA)_2$	1610	1575	1310	710	440-395	560
$Ni(3,5 Br_2 SA)_2En$	1630	1575	1310	685	410	510-530
$Ni(3,5 Br_2 SA)_2Pn$	1622	1575	1302	680	430	590
$Cu(5-Br(SA)-N-AM)_2$	1610	1585	1322	640	560	480
$Cu(5-Br(SA)-N-META)_2$	1625	1595	1310	684	578	405
$Cu(5-Br(SA)-N-ETA)_2$	1620	1585	1325	680	585	400-470
$Cu(5-Br(SA)-N-ISOPA)_2$	1622	1590	1325	680	545-530	370
$Cu(5-Br(SA)-N-TERBA)_2$	1618	1590	1320	650	590	530
$Cu(5-Br(SA)-N-BENZA)_2$	1610	1580	1320	690	590	438
$Cu(5BrSA)_2 En$	1640	1580	1305	680	575	450
$Cu(5BrSA)_2 Pn$	1620	1590	1320	680	565	465
$Cu(3,5-Br_2(SA)-N-AM)_2$	1615	1585	1330	720-730	590	470
$Cu(3,5-Br_2(SA)-N-META)_2$	1625	1580	1315	715	480	380
$Cu(3,5-Br_2(SA)-N-ETA)_2$	1620	1580	1325	700	540	400
$Cu(3,5-Br_2(SA)-N-ISOPA)_2$	1620	1580	1325	720	630-535	415
$Cu(3,5-Br_2(SA)-N-TERBA)_2$	1618	1580	1322	720	650	415

(Continuación Tabla 16)

$\text{Cu}(3,5\text{-Br}_2(\text{SA})\text{-N-BENZA})_2$	1620	1580	1320	705	560	400
$\text{Cu}(3,5\text{Br}_2\text{SA})_2\text{En}$	1640	1580	1305	680	570-605	470-500
$\text{Cu}(3,5\text{-Br}_2\text{SA})_2\text{Pn}$	1625	1580	1320	700	550	468

En la Tabla 17 se muestran los resultados de espectros electrónicos de emulsión de nujol, momentos magnéticos en fase sólida para los complejos de Cu(II) y Ni(II).

Tabla 17. Espectros electrónicos en emulsión de nujol y momentos magnéticos (25°C) en fase sólida para complejos de Ni(II) y Cu(II).

Compuestos	Transiciones d-d (KK)	Zona ligante (KK)	μ_{eff} (MB)
$\text{Ni}(5\text{-Br}(\text{SA})\text{-N-Am})_2$	18.2	22.7,23.8,28.9	0
$\text{Ni}(5\text{-Br}(\text{SA})\text{-N-META})_2$	16.1	22.2,23.8,31.3	0
$\text{Ni}(5\text{-Br}(\text{SA})\text{-N-ETA})_2$	10.9,16.4	22.7,23.8,31.3	1.0
$\text{Ni}(5\text{-Br}(\text{SA})\text{-N-ISOPA})_2$	15.87	23.2,23.9,32.8	0
$\text{Ni}(5\text{-Br}(\text{SA})\text{-N-TERBA})_2$	6.8,8.3,9.1,13.8,16.9	25.9,30.30	3.3
$\text{Ni}(5\text{-Br}(\text{SA})\text{-N-BENZA})_2$	9.1,15.8	22.7,30.3	2.24
$\text{Ni}(5\text{BrSA})_2 \text{En}$	17.8	21.3,23.3,27.4	0
$\text{Ni}(5\text{BrSA})_2 \text{Pn}$	8.3,10.8,12.9,15.3	25.0	3.29
$\text{Ni}(3,5\text{-Br}_2(\text{SA})\text{-N-AM})_2$	7.6,17.2	22.7,29.4	1.40
$\text{Ni}(3,5\text{-Br}_2(\text{SA})\text{-N-META})_2$	16.1	22.7,23.3	0

(Continuación Tabla 17).

Compuestos	Transiciones d-d (KK)	Zona ligante (KK)	μ_{eff} (MB)
Ni(3,5-Br ₂ (SA)-N-ETA) ₂	16.1	22.2,22.7,28.6	2.7
Ni(3,5-Br ₂ (SA)-N-ISOPA) ₂	14.7,18.87	20.83	0
Ni(3,5-Br ₂ (SA)-N-TERBA) ₂	6.6,8.1,8.7,12.6,16.6	19.6,25.6	3.3
Ni(3,5-Br ₂ (SA)-N-BENZA) ₂	16.1	23.3,29.4	0
Ni(3,5Br ₂ (SA) ₂ En	7.1,8.3,12.9,18.2	21.3,23.8,27.1	1.96
Ni(3,5Br ₂ (SA) ₂ Pn	7.4,8.6,14.2,17.5	27.1	1.89
Cu(5-Br(SAO-N-AM) ₂	16.7	25.0	1.80
Cu(5-Br(SA)-N-META) ₂	14.1	23.8,25.6	1.70
Cu(5-Br(SA)-N-ETA) ₂	8.2,15.2	26.3	1.60
Cu(5-Br(SA)-N-ISOPA) ₂	13.8,16.6,20	26.0	1.96
Cu(5-Br(SA)-N-TERBA) ₂	13.8,20.6	25.9,31.25	1,90
Cu(5-Br(SA)-N-BENZA) ₂	14.7,16.4	24.4,25.0	1.74
Cu(5BrSA) ₂ En	8.3,16.7	26.6	1.96
Cu(5BrSA) ₂ Pn	8.3,13.5,17.9	26.3	1.89
Cu(3,5-Br ₂ (SA)-N-AM) ₂	16.4	25.0	1.81
Cu(3,5-Br ₂ (SA)-N-META) ₂	14.3	25.0	1.70
Cu(3,5-Br ₂ (SA)-N-ETA) ₂	15.2	25.6	1.72
Cu(3,5-Br ₂ (SA)-N-ISOPA) ₂	13.1,19.2	25.9,30.7	1,95
Cu(3,5-Br ₂ (SA)-N-TERBA) ₂	14.70,15.8	26.3	1,98
Cu(3,5-Br ₂ (SA)-N-BENZA) ₂	15.2	27.0	1.82
Cu(3,5Br ₂ SA) ₂ En	18.9	27.0	1.92
Cu(3,5Br ₂ SA) ₂ Pn	17.1	24.4,25.6	1.92

Respecto a la solubilidad de los complejos en diferentes solventes, en general resultaron bastante insolubles; los complejos: $Ni(5-Br(SA)-N-ISOPA)_2$; $Ni(5-Br(SA)-N-TERBA)_2$; $Ni(3,5-Br_2(SA)-N-ISOPA)_2$ y $Ni(3,5-Br_2(SA)-N-TERBA)_2$ y su análogo de Cu(II) fueron solubles en solventes de baja polaridad principalmente cloroformo; los complejos derivados de ligantes tetradentados: $Ni(5BrSA)_2En$; $Cu(5BrSA)_2En$; $Ni(5BrSA)_2Pn$; $Ni(3,5Br_2SA)_2En$; $Cu(3,5Br_2SA)_2En$; $Ni(3,5Br_2SA)_2PN$ y $Cu(3,5Br_2SA)_2Pn$ presentaron, la mayoría de ellos, solubilidad en N,N dimetilformamida (DMF).

En la Tabla 18 se muestran resultados de espectros electrónicos en solución de cloroformo en los complejos en que fue posible realizar mediciones:

Tabla 18. Espectros electrónicos de algunos complejos de Ni(II) y ligantes en solución de cloroformo.

COMPUESTOS	TRANSICIONES		
	d-d	n--- π^*	n--- π^* LIGANTES
$Ni(5Br-SA-TERBA)_2$	6389(21)	23255(ba)	23255(3400)
	8323(ba)	25974(7000)	25974(8700)
	10989(6)	26666(9275)	30581(9000)
	14184(34)	30478(9100)	
	16806(95)		
	18518(ba)		
		6329(35)	23255(ba)
$Ni(3,5Br_2-SA-TERBA)_2$	9433(ba)	25906(7176)	29940(25200)
	11013(10)		
	13888(43)		
	16666(104)		
	18867(ba)		

(Continuación Tabla 18).

COMPUESTOS	TRANSICIONES		
	d-d	n---π*	n---π* LIGANTES
	7067(22)	25316(40500)	24096(2300)
	9523(ba)	25906(38000)	30675(5200)
	10989(15)		
Ni(5Br-SA-ISOPA) ₂	14285(ba)		
	16666(33)		
	6452(33)	23255(ba)	23255(25641)
	10204(ba)	25641(3000)	30303(41040)
Ni(3,5Br ₂ -SA-ISOPA) ₂	11160(9)	29762(3318)	
	16181(35)		

Valores en cm^{-1} . Entre paréntesis extinción molar, ϵ , en l.mol.cm^{-1} ;
(ba) banda ancha.

En las figuras 54 y 55 se muestran los espectros electrónicos correspondientes.

Fig. 54. Espectros en solución de Cloroformo : (A) $\text{Ni}(\text{3,5-Br}_2(\text{SA})\text{-N-ISOPA})_2$; (B) $\text{Ni}(\text{5-Br}(\text{SA})\text{-N-ISOPA})_2$ concentración $2.0 \times 10^{-2} \text{M}$; (.....) ligantes en concentración $1.0 \times 10^{-4} \text{M}$.

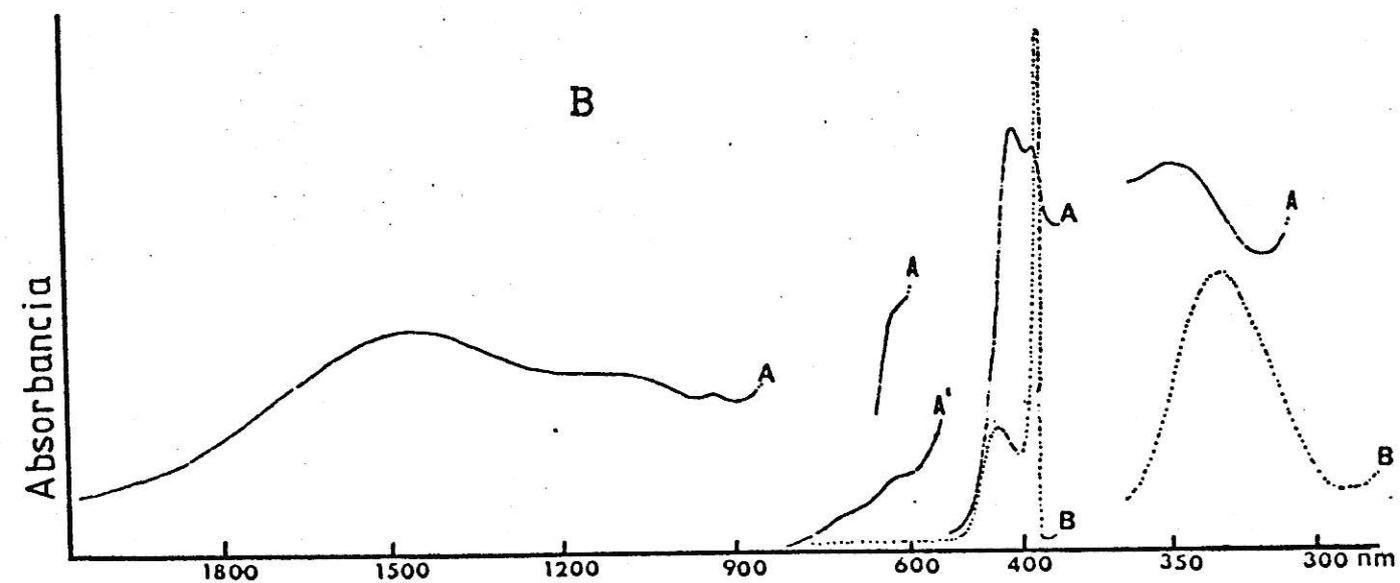
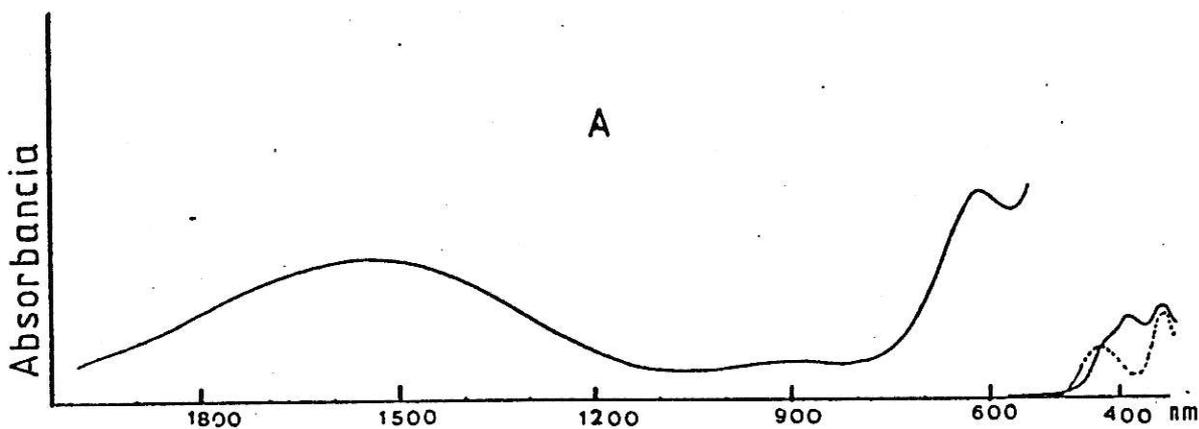
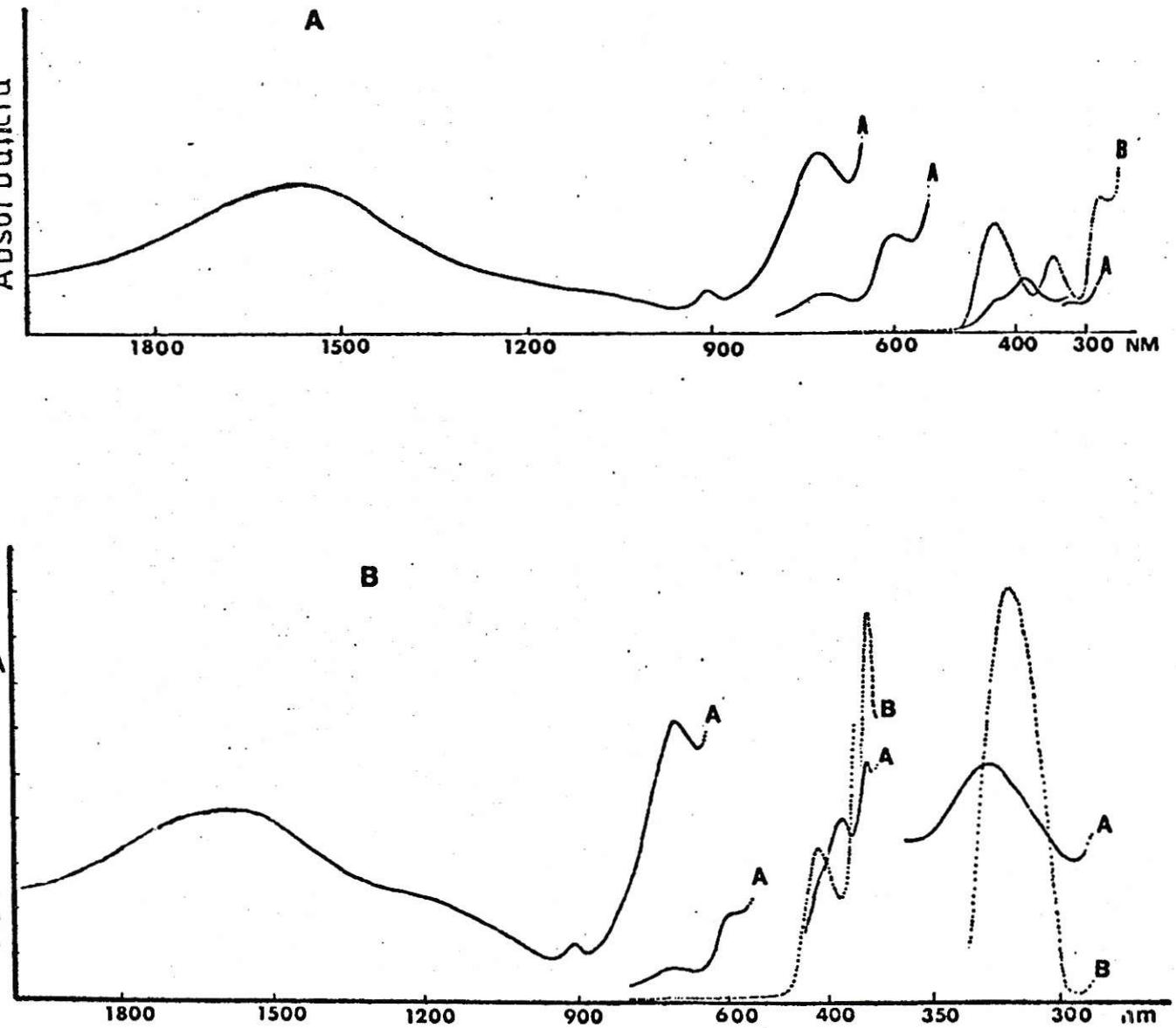


Fig. 55. Espectros electrónicos en solución de cloroformo:
 (A) $\text{Ni}(\text{3,5-Br}_2(\text{SA})\text{-N-TERBA})_2$; (B) $\text{Ni}(\text{5-Br}(\text{SA})\text{-N-TERBA})_2$
 concentración 2.0×10^{-2} M; (.....) ligantes en con-
 centración 1.0×10^{-4} M.



En la Tabla 19 se muestran los resultados de resonancia magnética de protones (RMN- H^1) para los complejos de Ni(II) solubles en cloroformo, con las asignaciones de los protones aromáticos correspondientes y el grupo R unido al enlace azometino; además en la misma Tabla, se encuentran los momentos magnéticos en solución, obtenidos por el método de Evans.

Tabla 19. Resultados de Espectros de Resonancia Magnética de Protones (RMN- H^1) para algunos complejos de Ni(II), en $CDCl_3$, TMS como referencia interna y sus momentos magnéticos en el mismo solvente y TMS como referencia interna y externa a $33^\circ C$ (desplazamientos químicos en ppm).

Compuestos	$H_3^{(a)}$	$H_4^{(a)}$	$H_6^{(a)}$	$-CH_3(R)^{(a)}$	$\mu_{eff}^{(b)}$
$Ni(5Br-SA-ISOPA)_2$	+ 6.0	- 17.5	- 10.1	- 5.8	3.02
$Ni(3,5Br_2-SA-ISOPA)$	-	- 27.0	- 10.8	- 9.1	2.92
$Ni(5Br-SA-TERBA)_2$	+ 21.7	- 29.5	- 9.5	- 21.5	3.20
$Ni(3,5Br_2-SA-TERBA)$	-	- 29.5	- 10.3	- 21.5	3.22

(a) Desplazamiento en ppm.

(b) En magneton de Bohr.

En las figuras 56 y 57 se muestran los espectros RMN- H^1 para los complejos: $Ni(5-Br(SA)-N-ISOPA)_2$; $Ni(3,5-Br_2(SA)-N-ISOPA)_2$ y $Ni(5-Br(SA)-N-TERBA)$; $Ni(3,5-Br_2(SA)-N-TERBA)_2$ respectivamente en la escala de 100 ppm.

Fig. 56. Espectros RMN- H^1 para los complejos : $Ni(3,5-Br_2(SA)-N-ISOPA)_2$ y $Ni(5-Br(SA)-N-ISOPA)_2$ en $CDCl_3$, TMS como referencia interna a $33^\circ C$.

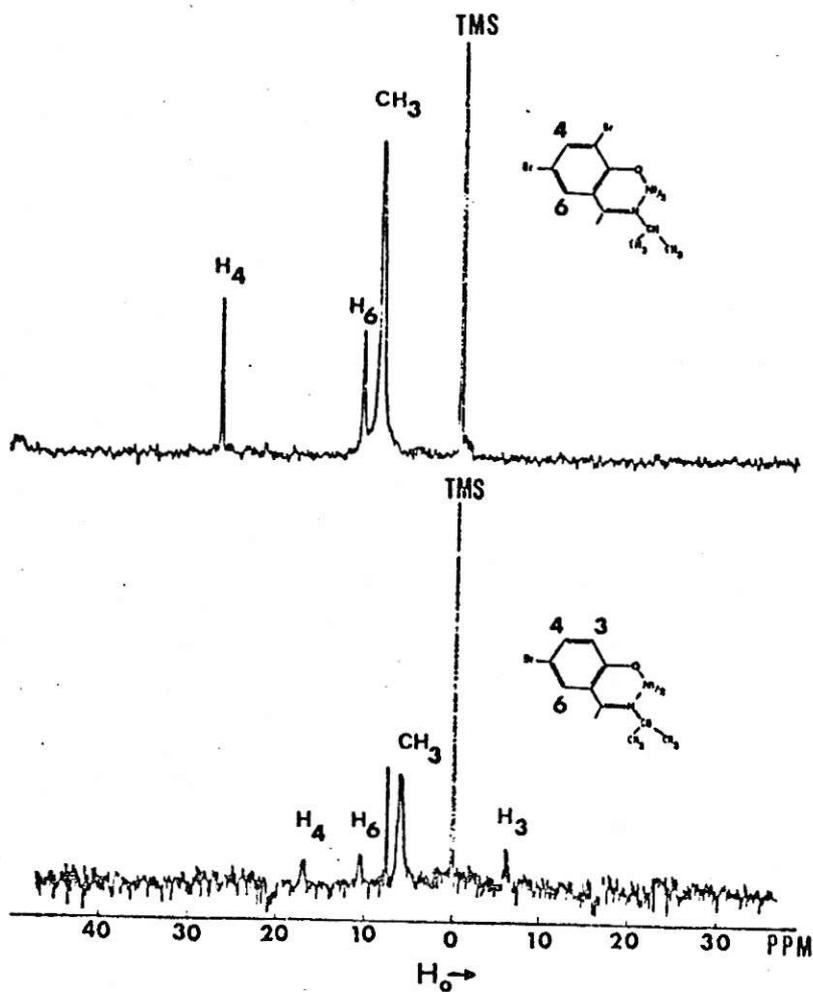
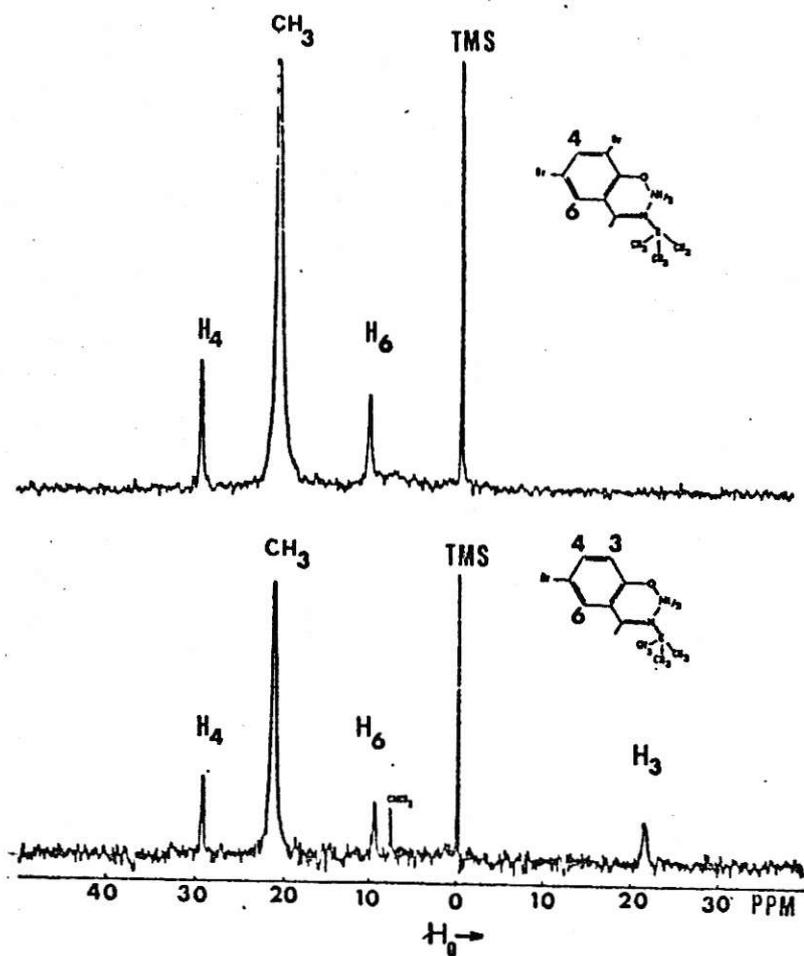


Fig. 57. Espectros RMN- H^1 para los complejos : $Ni(3,5-Br_2(SA)-N-TERBA)_2$ y $Ni(5-Br(SA)-N-TERBA)_2$ en $CDCl_3$ a $33^\circ C$ y TMS como referencia interna.



En las figuras 58 y 59 se muestran espectros RMN- H^1 a temperatura variable, para los complejos $Ni(5-Br(SA)-N-ISOPA)_2$ y $Ni(3,5-Br_2(SA)-N-TERBA)_2$ respectivamente, en $CDCl_3$ como solvente y TMS como referencia interna, en un rango aproximado de $-50-80^\circ C$.

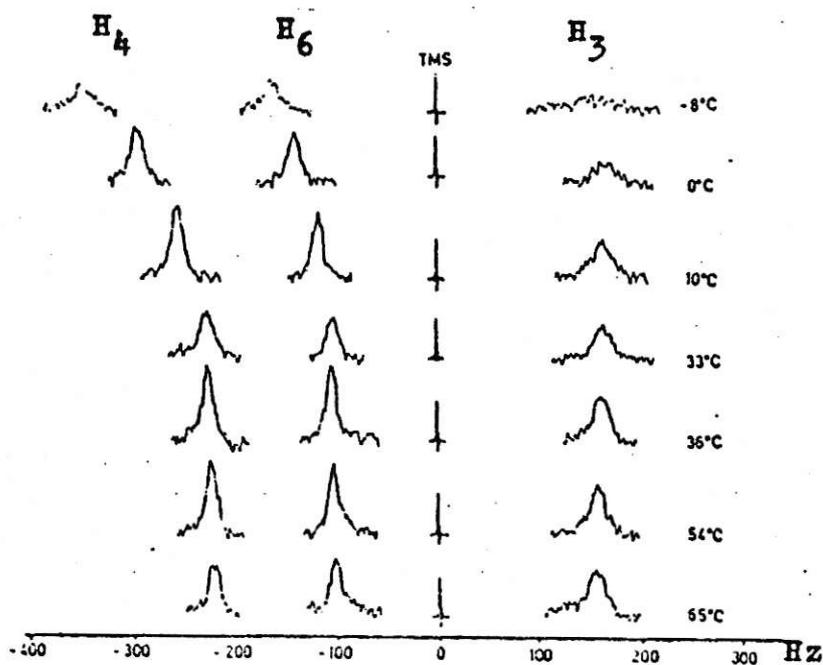


Fig. 58. Espectro RMN- H^1 a temperatura variable para el complejo $Ni(5-Br(SA)-N-ISOPA)_2$ en $CDCl_3$ y TMS como referencia interna.

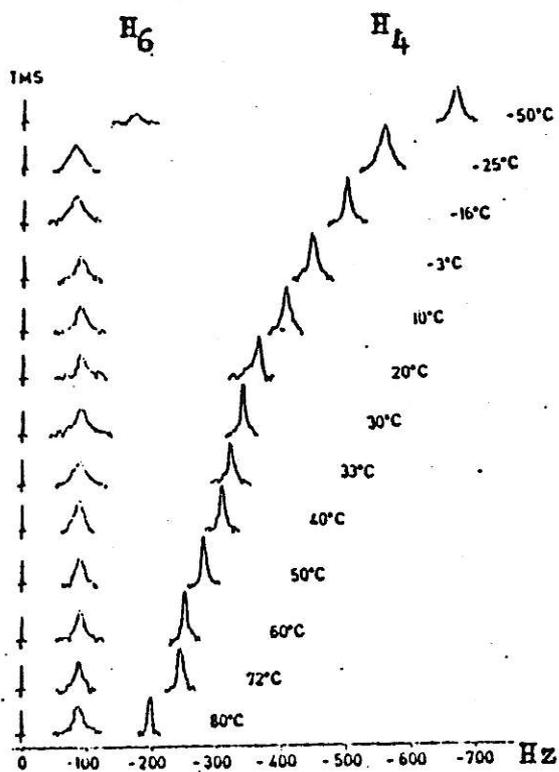


Fig. 59. Espectro RMN- H^1 a temperatura variable para el complejo $\text{Ni}(3,5\text{-Br}_2(\text{SA})\text{-N-TERBA})_2$ en CDCl_3 y TMS como referencia interna.

En la Tabla 20 se encuentran resultados de espectros electrónicos para los complejos : $\text{Cu}(5\text{-Br}(\text{SA})\text{-N-ISOPA})_2$; $\text{Cu}(3,5\text{-Br}_2(\text{SA})\text{-N-ISOPA})_2$; $\text{Cu}(5\text{-Br}(\text{SA})\text{-N-TERBA})_2$ y $\text{Cu}(3,5\text{-Br}_2(\text{SA})\text{-N-TERBA})_2$, en solución de cloroformo.

Tabla 20. Resultados de espectros electrónicos para algunos complejos de $\text{Cu}(\text{II})$ en solución de CHCl_3 . (Valores en $\text{KK}, (\epsilon)$ en $1.\text{mol}.\text{cm}^{-1}$).

COMPUESTOS	TRANSICIONES	ZONA LIGANTE
$\text{Cu}(5\text{-Br}(\text{SA})\text{-N-ISOPA})_2$	15.4 (200)	26.3 (10972)
	20.8 (1142)	
$\text{Cu}(5\text{-Br}(\text{SA})\text{-N-TERBA})_2$	13.2 (260)	26.0 (9098)
	20.0 (1403)	31.3 (6885)
$\text{Cu}(3,5\text{-Br}_2(\text{SA})\text{-N-ISOPA})_2$	15.87 (220)	26.3 (11635)
	20.83 (1005)	
$\text{Cu}(3,5\text{-Br}_2(\text{SA})\text{-N-TERBA})_2$	12.8 (230)	25.6 (10000)
	19.6 (1136)	
	22.2 (11570)	

En las figuras 60 y 61 se muestran los espectros electrónicos correspondientes.

Fig. 60. Espectros electrónicos para los complejos : $\text{Cu}(5\text{-Br}(\text{SA})\text{-N-ISOPA})_2$ y $\text{Cu}(3,5\text{-Br}_2(\text{SA})\text{-N-ISOPA})_2$ en solución de CHCl_3 .

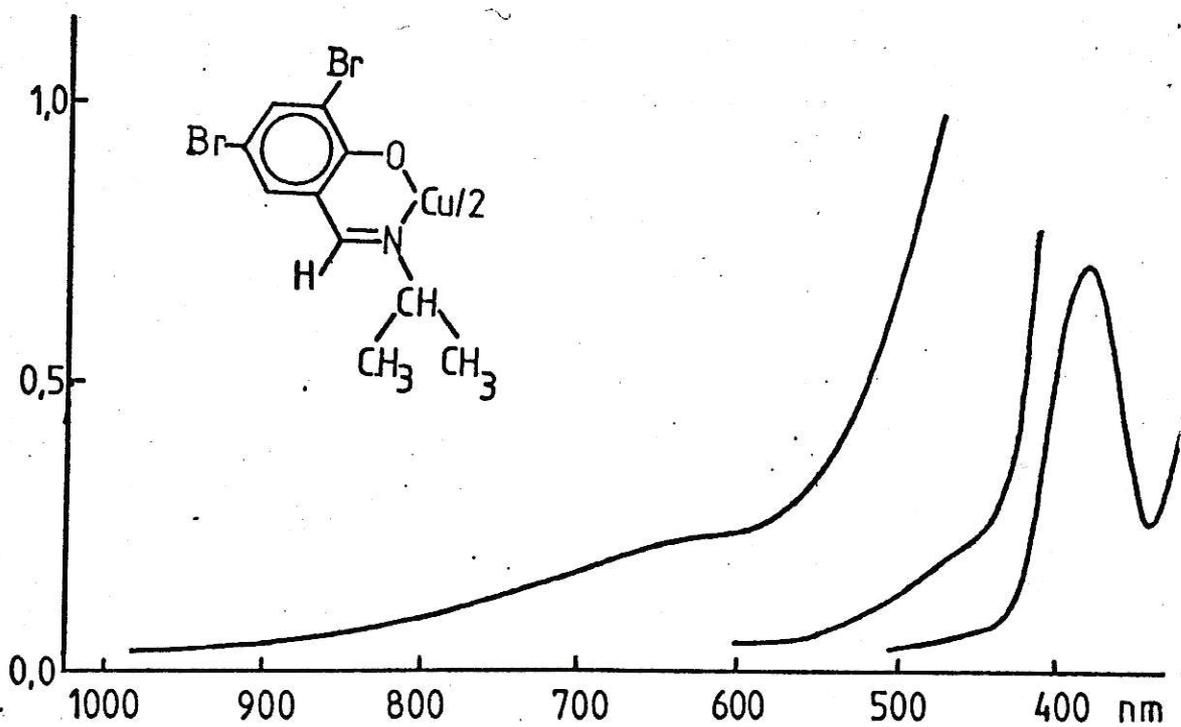
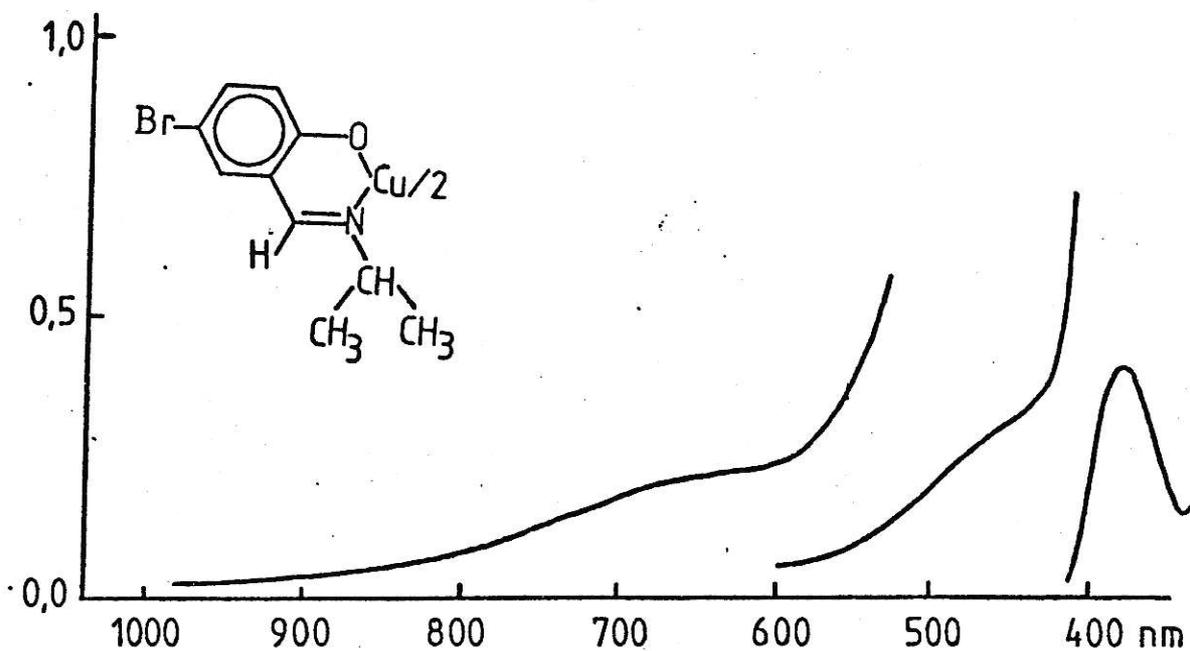
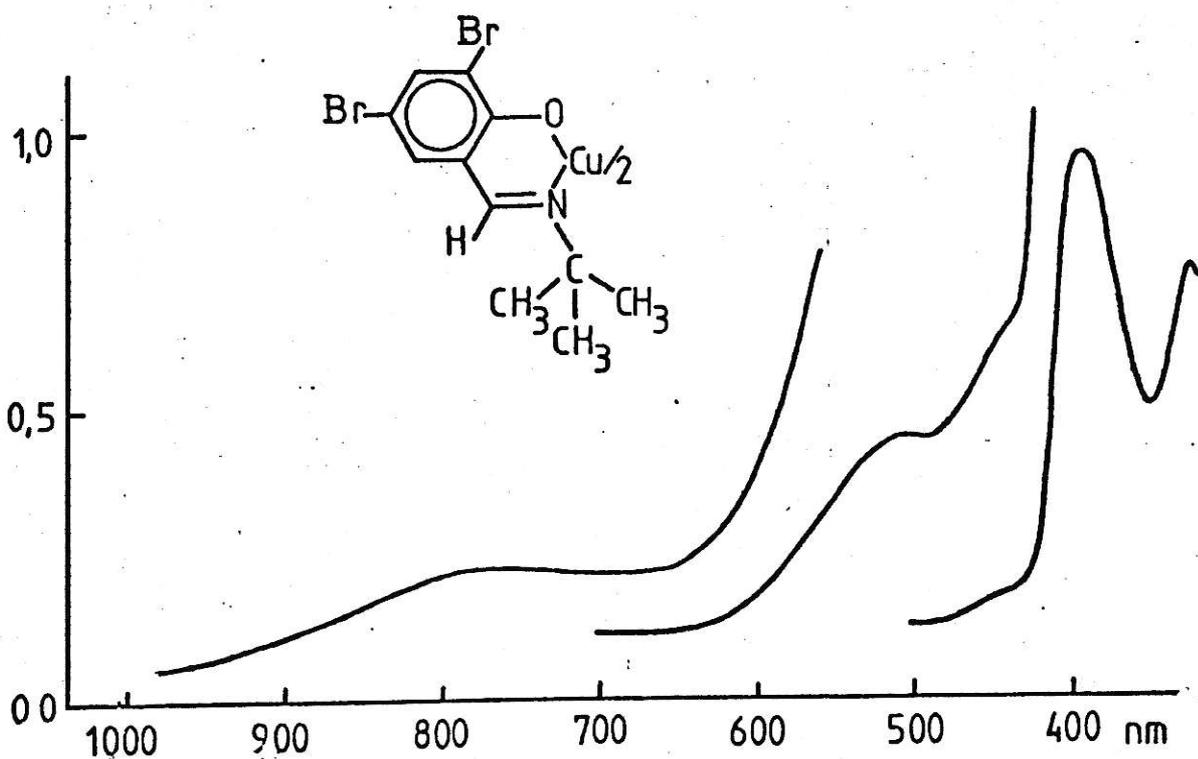
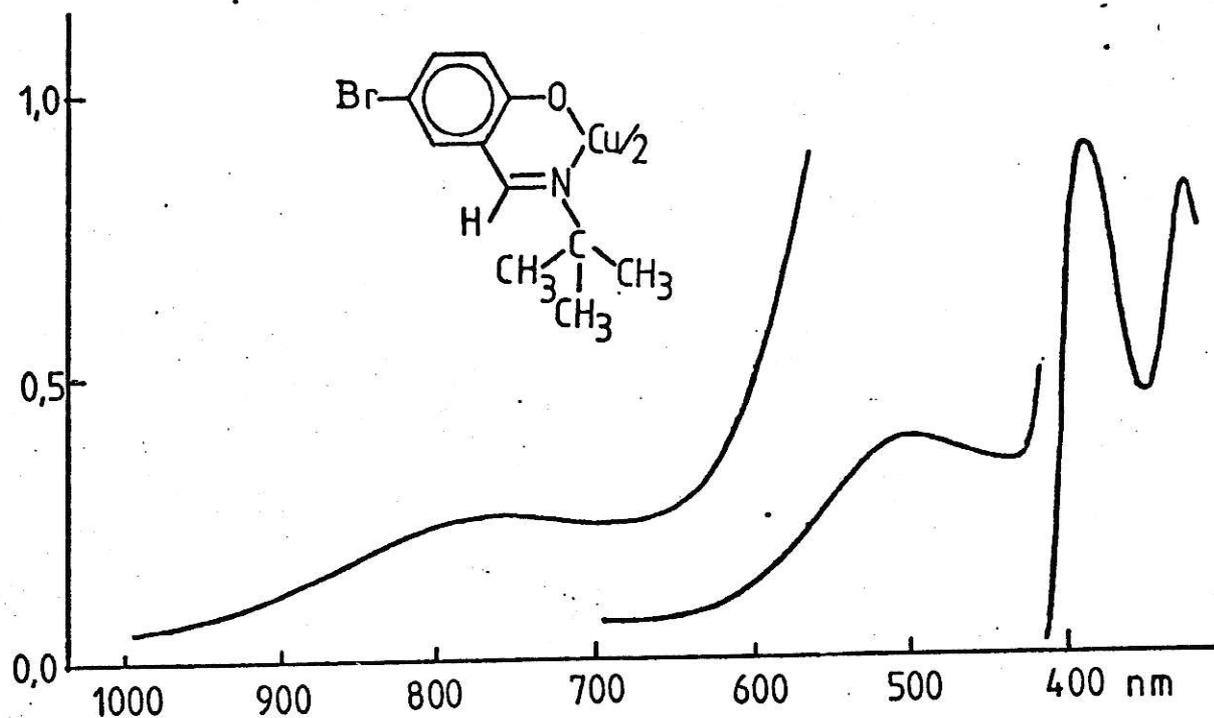


Fig. 61. Espectros electrónicos para los complejos : $\text{Cu}(5\text{-Br}(\text{SA})\text{-N-TERBA})_2$ y $\text{Cu}(3,5\text{-Br}_2(\text{SA})\text{-N-TERBA})_2$ en solución de CHCl_3 .



Para los complejos solubles en N, N dimetilformamida se realizaron los registros de sus espectros electrónicos y las medidas de voltametría cíclica; con el objeto de ser rigurosos en este último tipo de medida, se realizaron los análisis elementales de C,H,N de los complejos correspondientes. La Tabla 21 resume los datos de análisis elemental de C,H,N, resultados de espectros electrónicos y voltametría cíclica.

Tabla 21. Datos analíticos, espectros electrónicos y voltametría cíclica en solución de DMF para complejos de Ni(II) y Cu(II).

Compuestos	Análisis				ESPEC. ELECTR. d-d ^(a) Transiciones (ϵ)	VOLTAMOGRAMAS	
	C	H	N	M		E _{pc} ^(b)	C _{pa} ^(b)
Ni(5BrSA) ₂ En	39.8	2.50	5.80	12.2	17.8	-1.36	-1.30
	39.6	2.73	5.96	12.2		0.82	0.88
Ni(3.5Br ₂ SA) ₂ En	30.0	1.57	4.37	9.2	7.0(80)	0.51	0.57
	30.1	1.62	4.56	9.2	14.1(315)		
					20.0(160)		
Ni(5BrSA) ₂ Pn	41.1	2.84	5.64	11.8	6.9(65)	0.49	0.55
	40.5	2.92	5.82	11.8	15.0(79)		
					17.2(80)		
Ni(3.5Br ₂ SA) ₂ Pn	31.2	1.84	4.31	9.0	17.2(250)	-1.22	-1.16
	31.2	1.91	4.46	8.9		0.54	0.60
						0.80	0.86
Cu(5BrSA) ₂ En	39.4	2.47	5.74	13.0	16.8(310)	-0.74	-0.62
	39.7	2.53	5.79	13.1		-0.93	-1.08

(Continuación Tabla 21).

Compuestos	Análisis				ESPEC. ELECTR. d-d ^(a) Transiciones (ϵ)	VOLTAMOGRAMAS	
	C	H	N	M		E _{pc} ^(b)	E _{pa} ^(b)
Cu(5BrSA) ₂ Pn	40.7	2.81	5.58	12.7	16.5(200)	-0.86	-0.80
	40.6	3.01	5.74	12.7			

a) Valores en kK; extinción molar, ϵ , en $l.mol.cm^{-1}$.

b) E_{pc} y E_{pa}, picos anódicos y catódicos en volts versus ECS.

.. Velocidad 200 mV/s.

C A P I T U L O IV

DISCUSION DE RESULTADOS

4.0. Ligantes y Complejos:

Los resultados obtenidos son interpretados en términos de las diferentes características del 5-Br(SA) y 3,5-diBr(SA), de las diferentes aminas utilizadas y de la naturaleza del ión metálico que participa en la formación de los complejos.

4.1. Propiedades físicas de ligantes y complejos.

Todas las bases de Schiff preparadas son sólidos amarillos con la excepción de las bases : 5-Br(SA)-N-ETA y 3,5-diBr(SA)-N-ISOPA, que a temperatura ambiente son líquidas de color amarillo-anaranjadas. Las mediadas de punto de fusión, indican que las derivadas del 3,5-dibromo presentan valores más altos que las obtenidas a partir del 5-bromosalicilaldehído (Tabla II); los resultados pueden interpretarse por la mayor masa molar de las derivadas del 3,5-di-Br(SA). Destacan los altos puntos de fusión para algunos complejos (Tabla 15), según los cuales, podrían potencialmente ser utilizados en estudios de catálisis heterogénea ¹³⁰. Datos analíticos de : Carbono, Hidrógeno, Nitrógeno y Bromo para ligantes y Níquel (II) y Cu(II) para los complejos, confirman la estequiometría propuesta para los productos sintetizados.

4.2. Espectro RMN-H¹ de ligantes.

Los resultados indican que al comparar los espectros de ambas series, la señal del protón fenólico para las bases de Schiff derivadas

del 3,5-diBr(SA), aparece a más bajo campo y con un ensanchamiento mayor, que las derivadas del 5-Br(SA). Por otro lado, la señal del protón azometino ($\underline{H} - C=N-R$) se observa a campo más bajo para la serie del 5-Br(SA) en comparación con la serie del 3,5-diBr(SA)(Tabla 13).

Los resultados anteriores han sido interpretados en términos de un equilibrio conformacional en solución, existente para las bases de Schiff derivadas del 3,5-diBr(SA)¹³¹; el hidrógeno fenólico podría quelatarse por enlace de hidrógeno al nitrógeno azometino o al halógeno en su vecindad, tal como se muestra en la Fig. 62

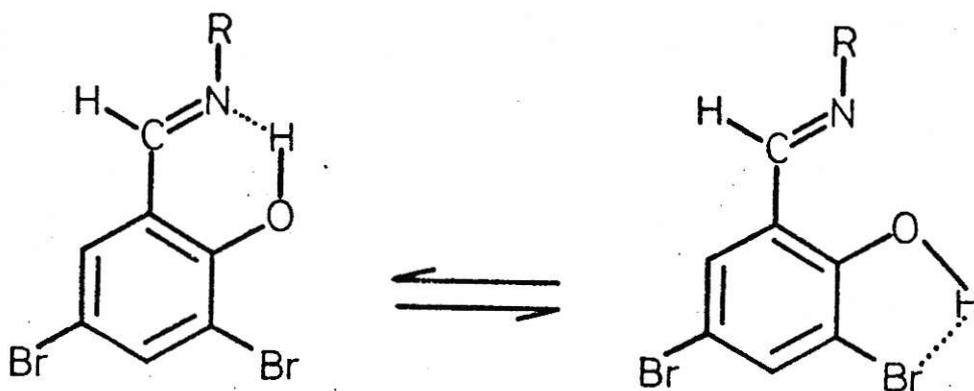
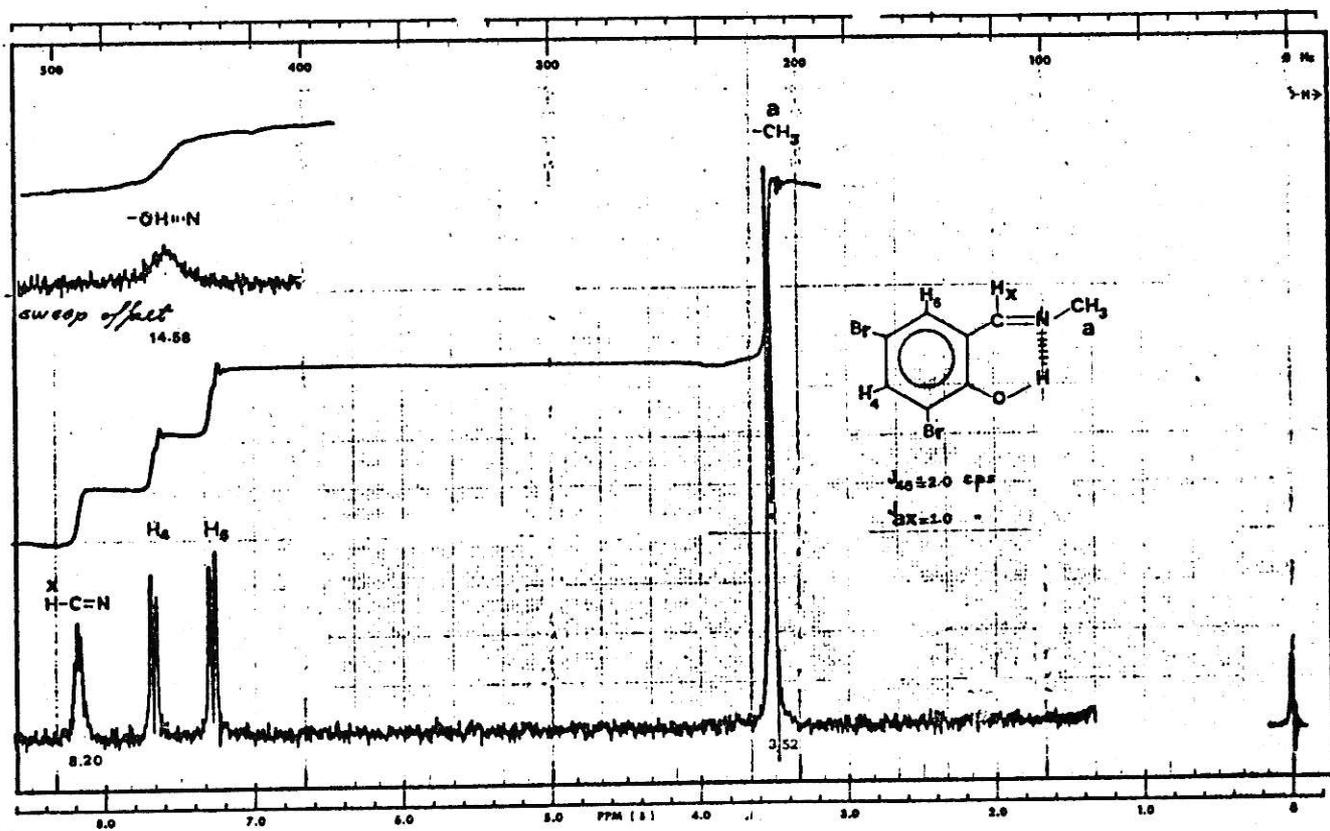
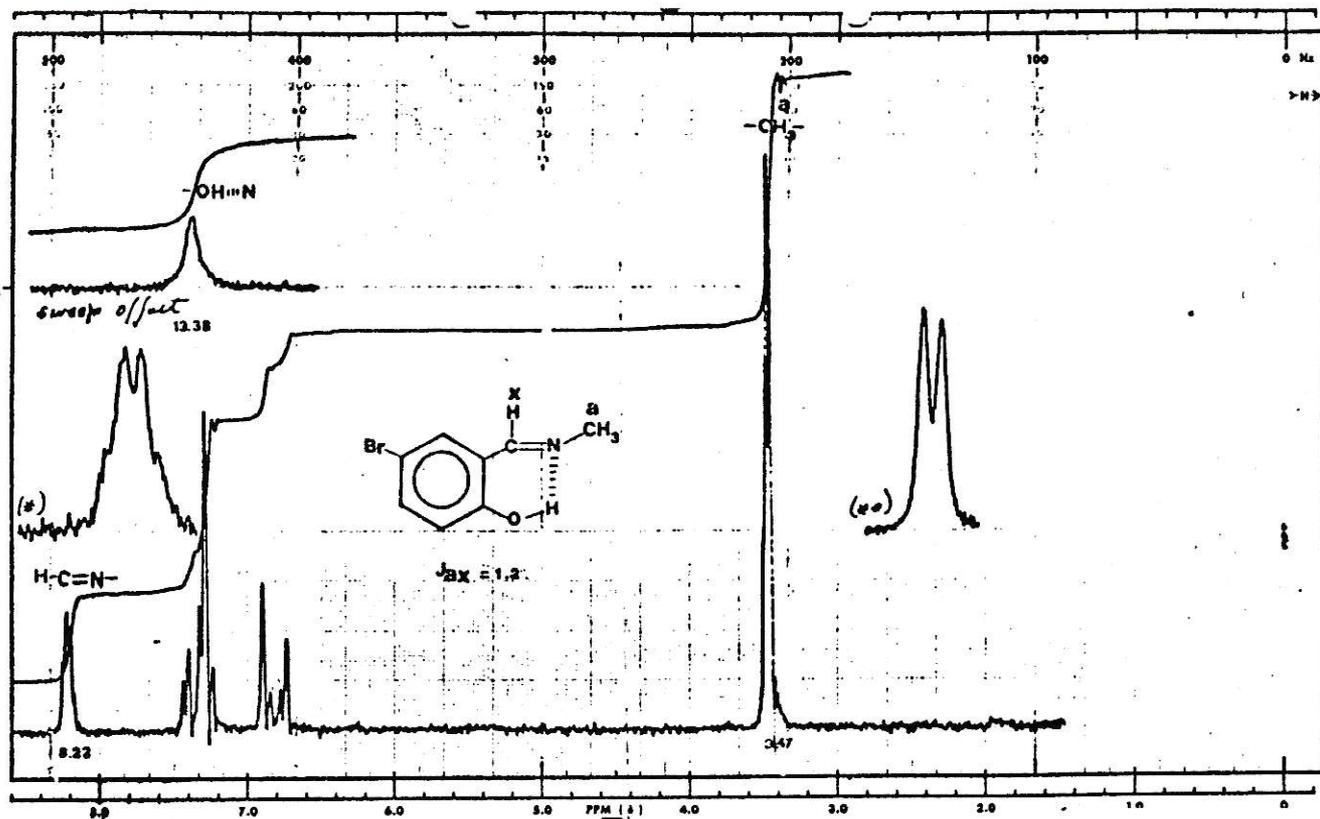


Fig. 62. Equilibrio conformacional en solución de $CDCl_3$ para las bases de Schiff derivadas del 3,5-diBr(SA).

El equilibrio indicado, explicaría los desplazamientos para las señales del hidrógeno fenólico y el hidrógeno azometino en la serie del 3,5-diBr(SA), observándose a más bajo y alto campo respectivamente. El hidrógeno fenólico al formar enlace de hidrógeno con el átomo de

bromo vecino, permitiría que el enlace C_1-C (azometino) pueda rotar libremente, haciendo que el hidrógeno azometino se aproxime a la zona de apantallamiento del anillo bencénico rompiendo la coplanaridad con este último y apareciendo en el espectro con un desplazamiento químico a más alto campo en comparación con la serie del 5-Br(SA); por otro lado, el hidrógeno fenólico se aproxima más a la zona de desapantallamiento del anillo bencénico apareciendo en el espectro con un desplazamiento químico a más bajo campo; las diferencias observadas no son muy grandes por lo que se asumiría que el equilibrio se encontraría desplazado hacia la izquierda. El hecho de no observar el equilibrio conformacional en la serie del 5-Br(SA), se explicaría por la ausencia del átomo de bromo en posición 3, esto implicaría que la rotación libre del enlace C_1-C (azometino), sería más restringida por formación de enlace de hidrógeno entre el hidrógeno fenólico y el nitrógeno azometino, provocando este último un mayor desapantallamiento en el hidrógeno inicialmente aldehídico, observándose en los espectros con un desplazamiento químico a más bajo campo en comparación con la serie 3,5-diBr(SA). Estos resultados se muestran en las figuras 63 y 64 para las bases de Schiff: 5-Br(SA)-N-META y 3,5-diBr(SA)-META.

De acuerdo a los espectros de las figuras 63 y 64, se puede observar que la señal O-H...N presenta un mayor ensanchamiento y se encuentra desplazada a más bajo campo para el ligante 3,5-diBr(SA)-N-META (14.58 ppm) comparada con el ligante 5-Br(SA)-N-META (13.38 ppm); un comportamiento opuesto se observa para el hidrógeno azometino (H-C=N-R), así para el ligante 3,5-diBr(SA)-N-META se encuentra en 8.2 ppm, en cambio para el derivado del 5-Br(SA) se encuentra en 8.22 ppm.



Respecto a los protones aromáticos en estos sistemas, en los espectros, se observa una señal multiplete centrada en 6.73-7.43 ppm para la serie de las bases de Schiff derivadas del 5-Br(SA) y en 7.3-7.70 ppm para las bases de Schiff derivadas del 3,5-diBr(SA); para el caso de la primera serie (bases derivadas del 5-Br(SA)), el sistema aromático corresponde a un anillo bencénico trisustituído, con tres sustituyentes diferentes en posición asimétrica, formando un sistema del tipo ABC o ABX, originando un acoplamiento complejo, tanto orto como meta. La figura 64, muestra esta situación para el ligante 5-Br(SA)-N-META. En el caso de las bases de Schiff derivadas del 3,5-diBr(SA), el sistema aromático consiste en un anillo bencénico tetrasustituído en posición 1,2,3 y 5; cuando la tetrasustitución deja dos protones en posición meta y los grupos dejan dos protones en posición meta y los grupos 1 y 3 no son iguales, como ocurre en estos sistemas, los protones aromáticos interaccionan formando un sistema del tipo AB, con una constante de acoplamiento $J_{3,5}$ de 3 cps, dando lugar en el espectro a una señal doblete-doblete. Los resultados experimentales, confirman estas observaciones. Las figuras 48 y 65 muestran espectros típicos para el aldehído precursor 3,5-diBr(SA) y el ligante 3,5-diBr(SA)-N-META en la zona aromática.

De acuerdo a los resultados de la Tabla 13, los espectros de RMN- H^1 de los ligantes estudiados, en general muestran un predominio de la forma tautomérica enol-imino, esto es, por las señales singletes observadas tanto para el hidrógeno azometino como para el hidrógeno fenólico, destacándose para este último caso, el ensanchamiento de la señal debido a la formación del enlace intramolecular OH...N.

El ligante 3,5-diBr(SA)-N-TERBA, presenta un comportamiento diferente al descrito anteriormente, observándose en su espectro una señal doblete, tanto para el hidrógeno azometino como para el hidrógeno fenólico, con un valor de la constante de acoplamiento $J_{3,5}$ de 4 cps, registrándose además, un mayor desplazamiento químico de las señales tanto a alto como bajo campo respectivamente. Los resultados obtenidos, se muestran en la figura 65, para los ligantes : 5-Br(SA)-N-TERBA y 3,5-diBr(SA)-N-TERBA.

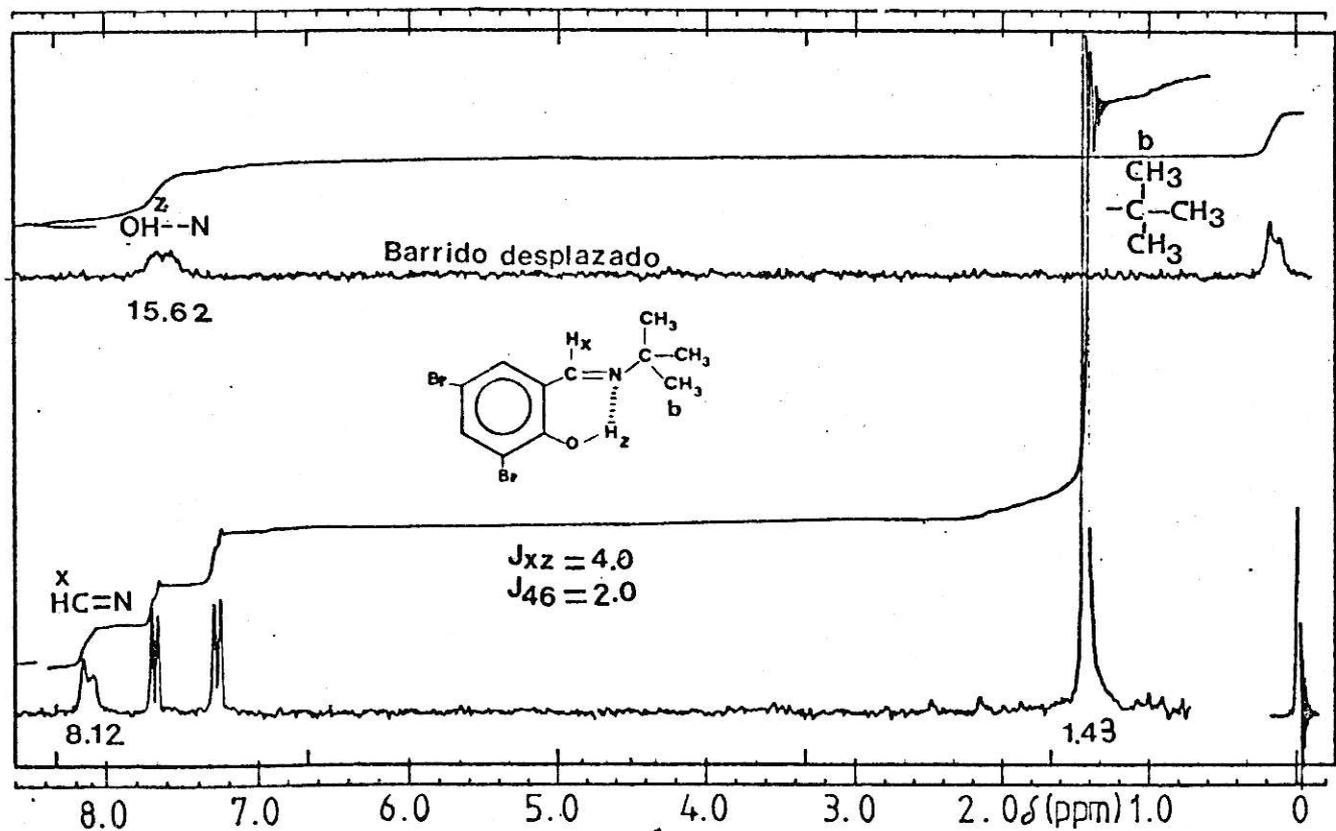
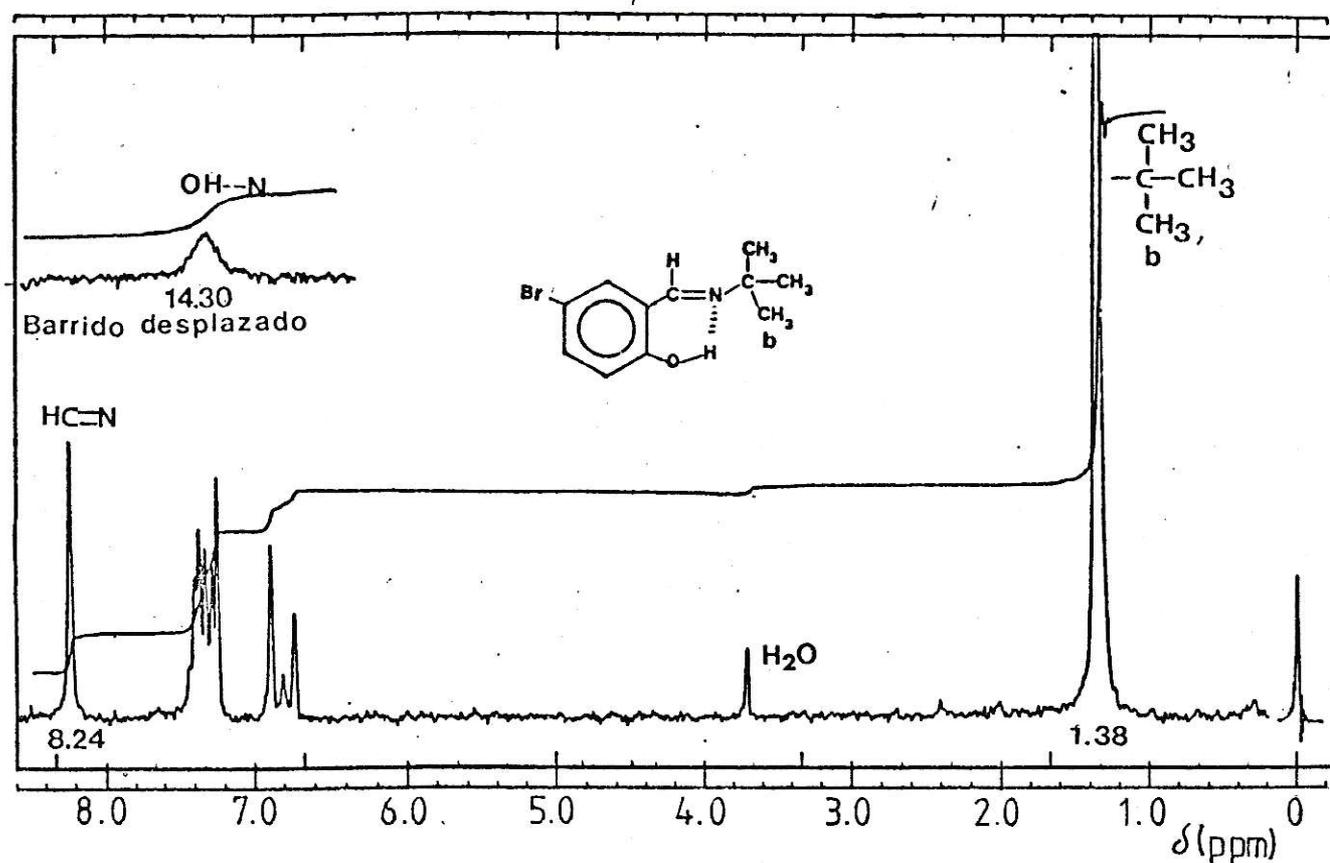


Fig. 65. Espectro RMN- H^1 para los ligandos, 5-Br(SA)-N-TERBA y 3,5-diBr₂(SA)-N-TERBA en $CDCl_3$, TMS como referen-

El acoplamiento entre el hidrógeno azometino y el hidrógeno fenólico, se verificó por desacoplamiento de spin sobre el hidrógeno fenólico, registrándose para el hidrógeno azometino una señal singlete. Tal situación se muestra en la figura 66.

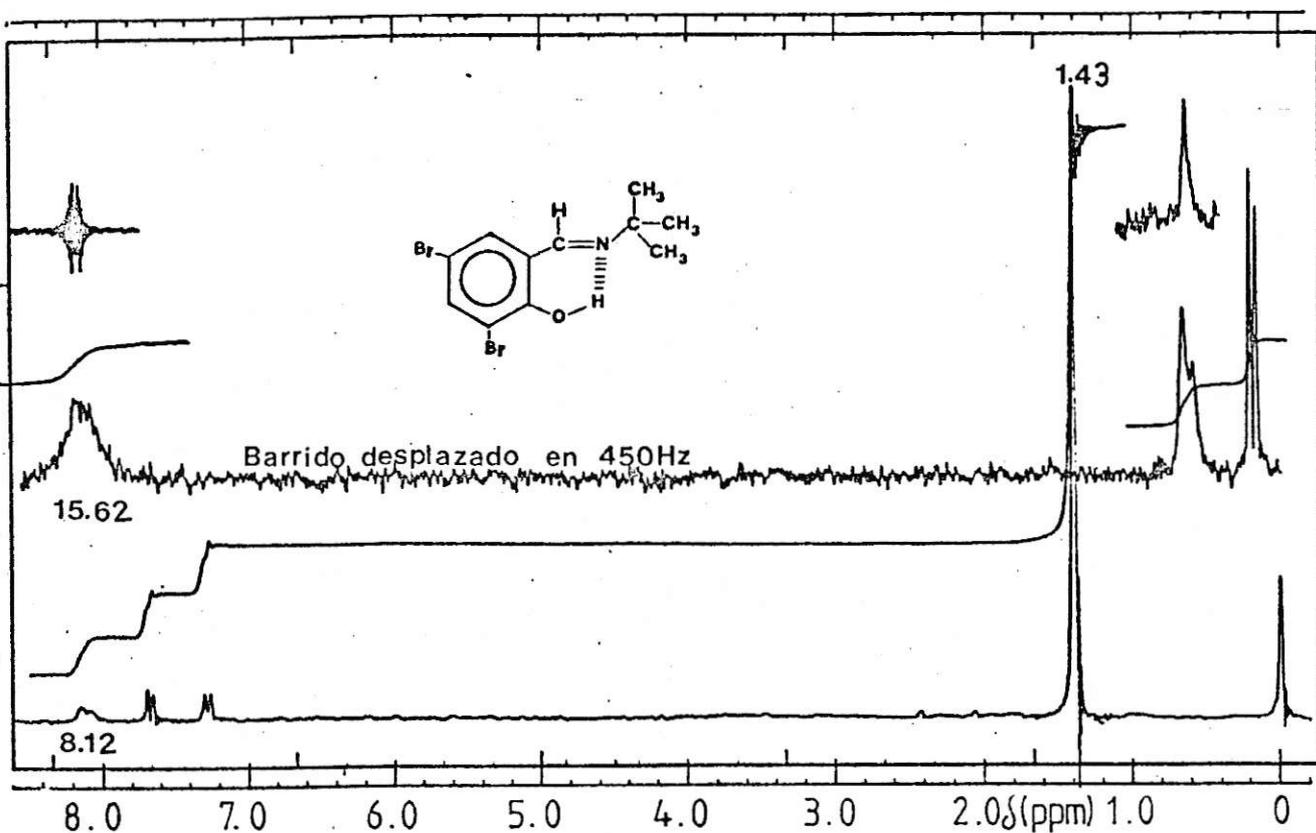


Fig. 66. Espectro NMR- H^1 para el ligante 3,5-diBr(SA)-N-TERBA en $CDCl_3$ como solvente y TMS como referencia interna. Desacoplamiento de spin.

Los resultados obtenidos, pueden ser interpretados por la existencia de un equilibrio tautomérico en solución del tipo enol-imino o benceno-quinoide y ceto-amina, desplazado hacia la forma tautomérica

ceto-amina, tal como muestra la figura 67.

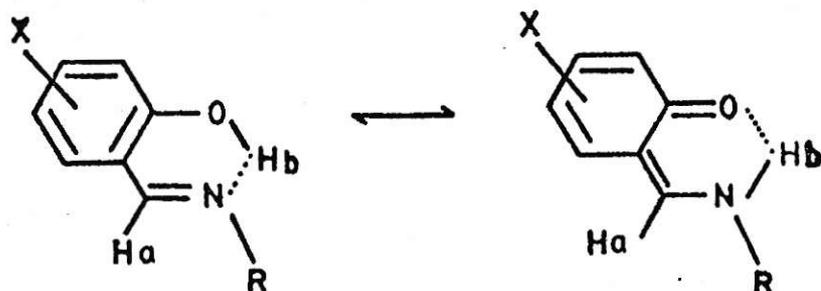


Fig. 67. Equilibrio tautomérico enol-imino-ceto-amina para la base de Schiff: 3,5-diBr(SA)-N-TERBA.

El predominio de la forma ceto-amina, se encontraría favorecido por la posición orto del átomo de bromo con respecto al OH en el anillo del salicilaldehído, el cual por efecto inductivo estaría haciendo aumentar la acidéz del protón fenólico. También, el aumento de la basicidad del nitrógeno por presencia del grupo terbutilo, sería el otro factor, que explicaría la formación del enlace N-H (forma amina), dejando el grupo fenólico en la forma $-C=O$ (forma ceto). Se comprobó que el efecto observado, es dependiente del tipo de solvente; al cambiar su polaridad, por ejemplo CCl_4 , se observó un predominio del tautómero enol-imino, tal como muestra la figura 68.

Los resultados de RMN- H^1 para los complejos, se discuten en el punto 4.1.4, principalmente para algunos derivados de níquel, que presentan una solubilidad adecuada en solventes deuterados, en este caso, cloroformo. No fue posible el registro de espectros derivados de cobre, debido al gran ensanchamiento de las señales provocado por el

carácter paramagnético del ión Cu(II).

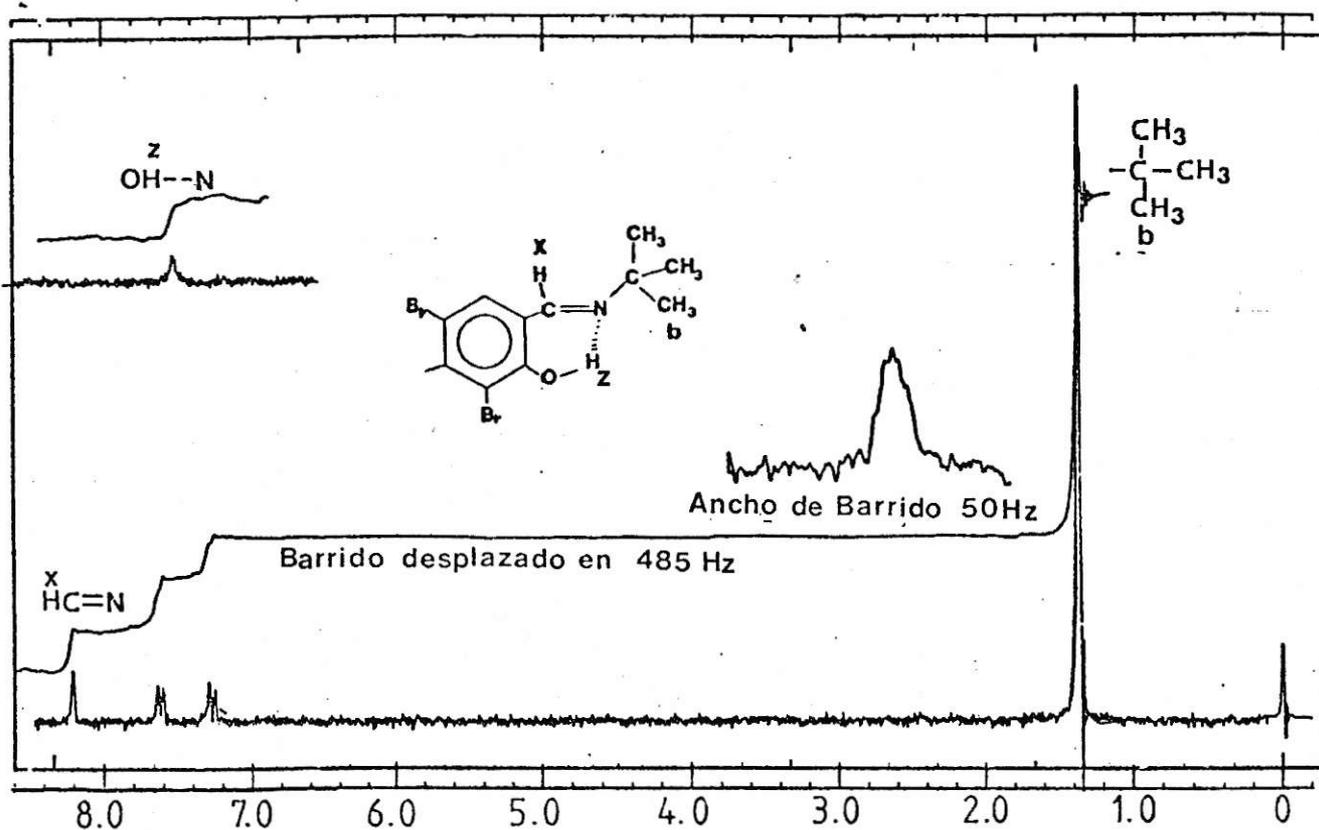


Fig. 68. Espectro RMN- H^1 para la base de Schiff 3,5-diBr(SA)-N-TERBA en CCl_4 como solvente y TMS como referencia interna a temperatura ambiente.

Los resultados obtenidos para el ligante 3,5-diBr(SA)-N-TERBA fueron importantes, porque permitieron establecer el diseño de la síntesis de los complejos correspondientes. Si se utiliza solvente de polaridad menor que la de cloroformo los rendimientos son mayores, esto es, por el predominio en solución de la especie enol-imina, la cual tiene propiedades coordinantes más acentuadas que la especie ceto-amina.

4.1.3. Infrarrojo de Ligantes y Complejos.

La comparación de los espectros infrarrojos de ligantes y complejos, permiten asignar las frecuencias vibracionales más características en estos sistemas: νOH , $\nu\text{C=N}$, $\nu\text{C-O}$, $\nu\text{C=C}$, $\nu\text{Metal-Ligante}$ y $\nu\text{C-Br}$. Debido al extenso acoplamiento vibracional observado una interpretación detallada no es posible.

En este estudio, para las frecuencias vibracionales $\nu\text{C=N}$, $\nu\text{C-O}$ y $\nu\text{C=C}$, se han encontrado que las asignaciones están de acuerdo con las realizadas por Percy⁵¹ y Gluvinsky⁵⁴. Los datos resumidos en las Tablas 14 y 16, permiten deducir que la frecuencia de estiramiento $\nu\text{C=N}$ se encuentra en todos los complejos a menor frecuencia con respecto al ligante libre; la frecuencia vibracional $\nu\text{C-O}$, presenta un comportamiento opuesto, encontrándose a mayor frecuencia y la frecuencia vibracional $\nu\text{C=C}$ aparece con un desplazamiento análogo a la frecuencia $\nu\text{C=N}$.

Los resultados obtenidos pueden ser interpretados por formación de un anillo quelato de seis miembros con cierto carácter de deslocalización π y la existencia de un sistema con resonancia cruzada (Cross Resonance), donde participan orbitales $d\pi$ del ión metálico central y π de los ligandos, tal como muestra la figura 69.

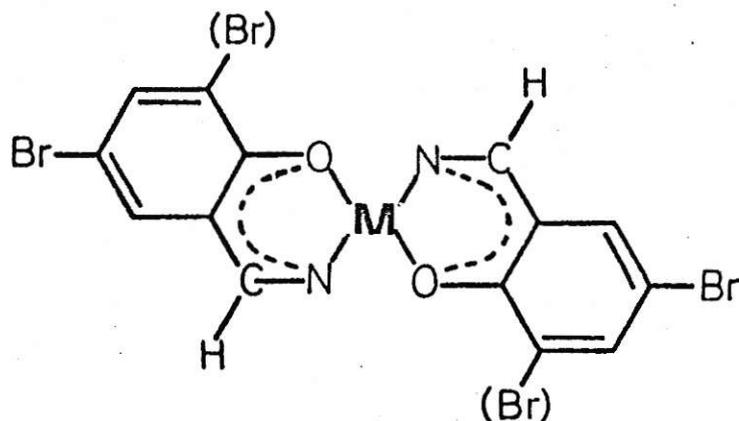


Fig. 69. Deslocalización de la nube π por formación de anillos

La observación anterior se explicaría por una reducción de la energía de vibración de la frecuencia de estiramiento $\nu_{C=N}$ y $\nu_{C=C}$ y un reforzamiento de la unión simple ν_{C-O} , adquiriendo un carácter de doble enlace.

La figura 70 nos muestra un espectro infrarrojo característico obtenido para el ligante 5-Br(SA)-N-AM y su complejo de Níquel observándose las modificaciones en la posición de las frecuencias vibracionales $\nu_{C=N}$, $\nu_{C=O}$ y $\nu_{C=C}$. La figura 71 y 72 muestran casos análogos para los ligantes 3,5-Br₂(SA)-N-AM y 3,5-Br₂(SA)-N-ETA y sus complejos de níquel correspondientes. Comportamiento similar se observa para los derivados de Cu(II).

Respecto a la asignación de la frecuencia vibracional de estiramiento ν_{OH} , debería esperarse para los ligantes libres una banda de absorción en la posición de 3600 cm^{-1} correspondiente a OH libre. Sin embargo, esta situación no se observa, encontrándose en todos los casos una banda ancha en la región de los $3100\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$, que ha sido interpretada como debido a la formación de un enlace de hidrógeno intramolecular del tipo OH...N, lo cual es confirmado por los espectros de NMR-H¹ en solución.

Las figuras 73 y 74 muestran espectros infrarrojos característicos para los ligantes : 5-Br(SA)-N-AM y 3,5-Br₂(SA)-N-AM en la región de $3400\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ y las figuras 75 y 76 para sus complejos de níquel respectivos. En este último caso en la región donde se observa la formación del enlace intramolecular, aparece una banda aguda, que ha sido asignada a la frecuencia de estiramiento NH, donde H corresponde al

grupo R unido al nitrógeno azometino, de acuerdo a la formulación descrita en la figura 1. Para el resto de los complejos en esta región, se observan las frecuencias de estiramiento características de los grupos alquilo asignadas C-H.

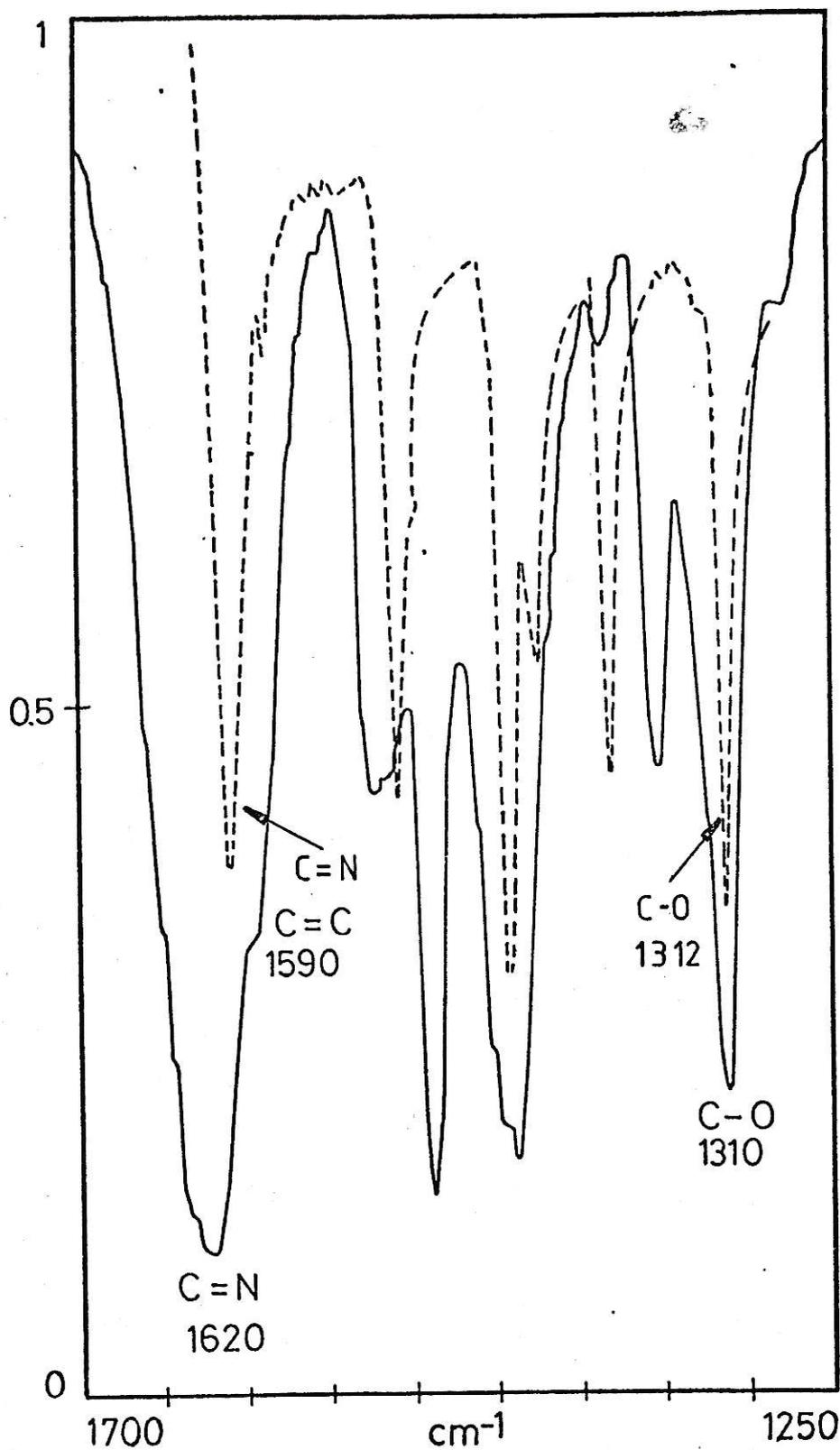


Fig. 70. Espectros infrarrojos para el ligante: 5-Br(SA)-N-AM(—) y su complejo de níquel: Ni(5-Br(SA)-N-AM)₂(.....)

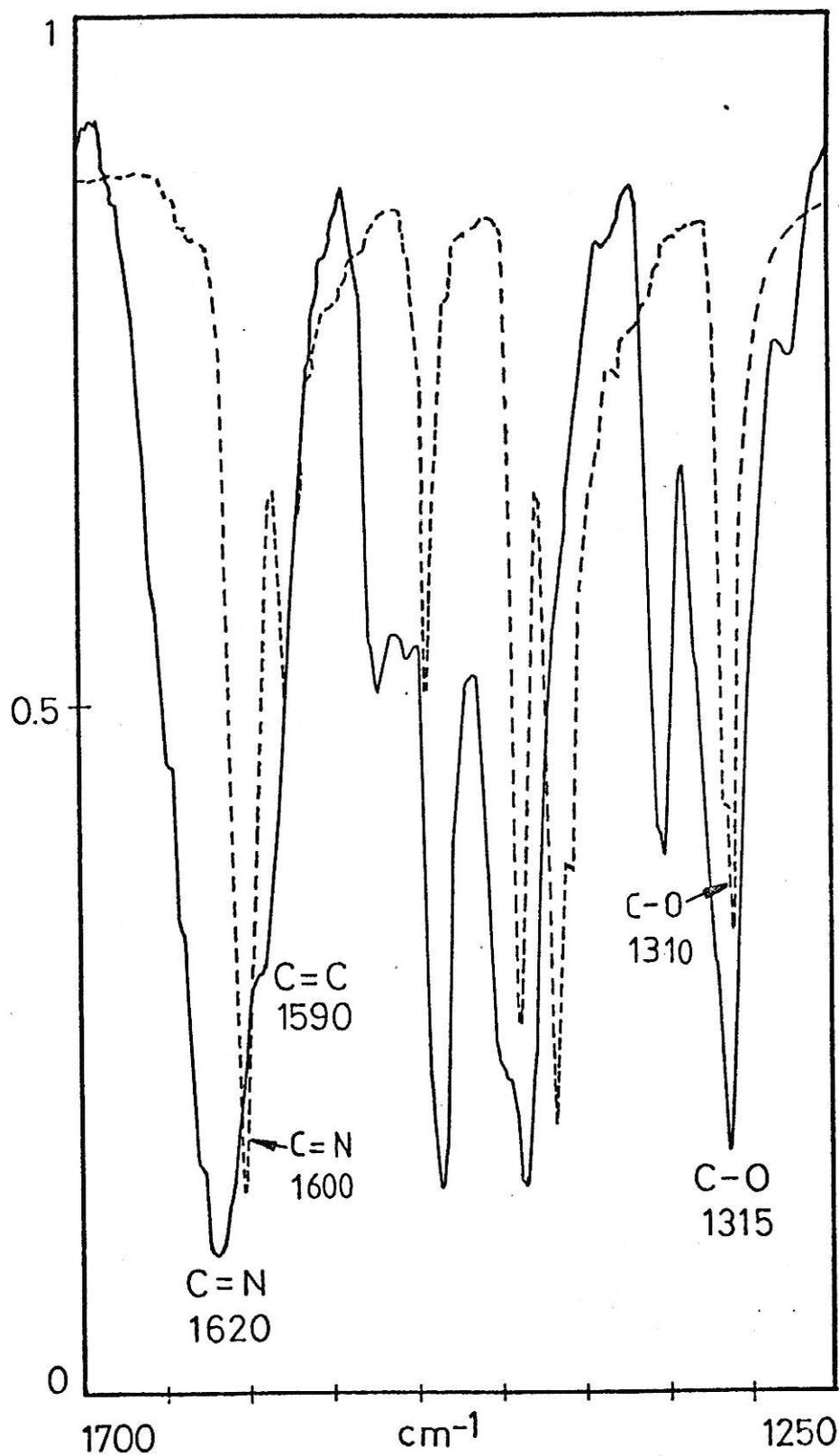


Fig. 71. Espectros infrarrojos para el ligante: 3,5-diBr(SA)-N-AM (—) y su complejo de níquel: $\text{Ni}(3,5\text{-Br}_2(\text{SA})\text{-N-AM})_2$ (.....)

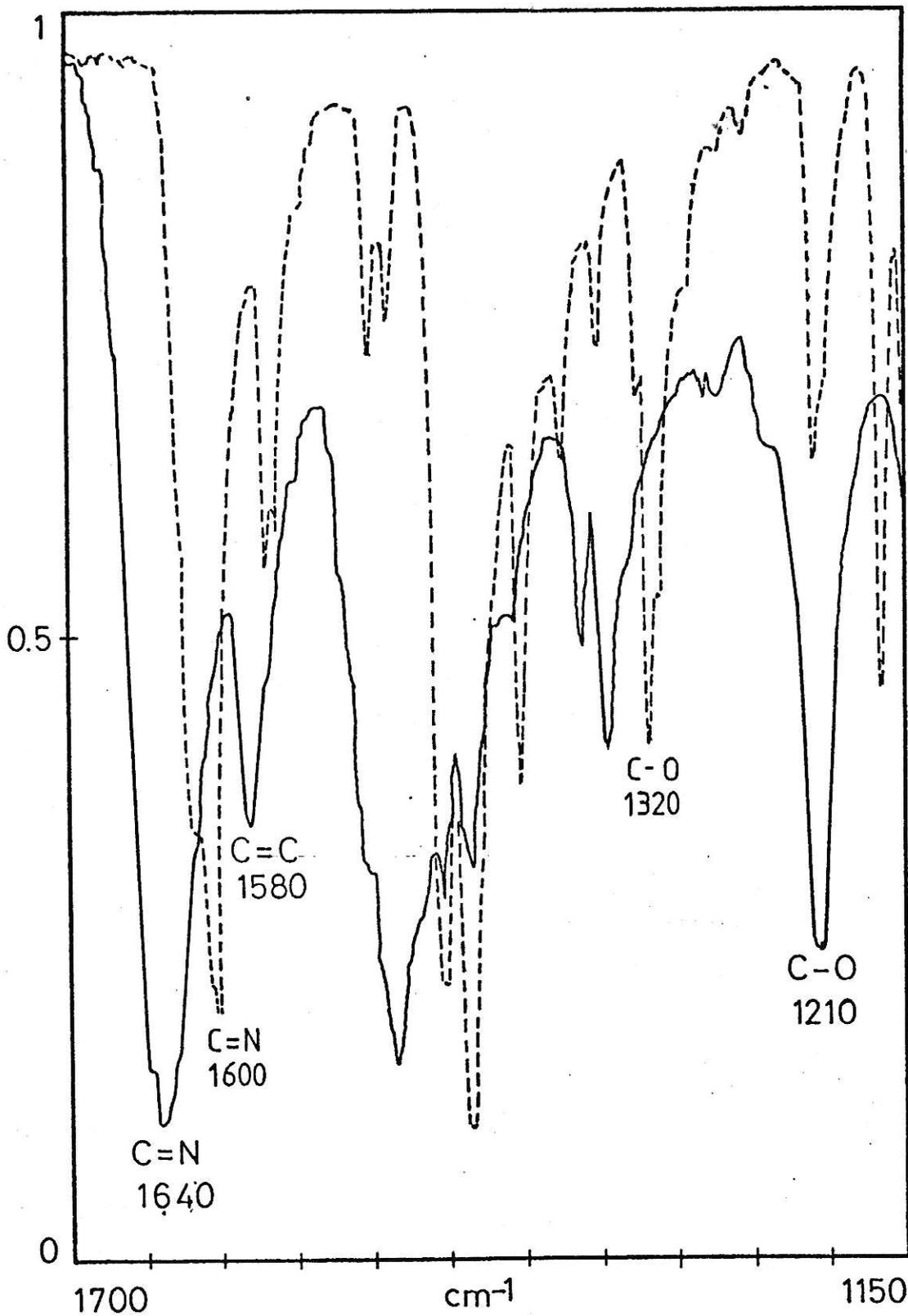


Fig. 72. Espectros infrarrojos para el ligante: 3,5-diBr(SA)-N-ETA(—) y su complejo de níquel: Ni(3,5-Br₂(SA)-N-ETA)₂(....).

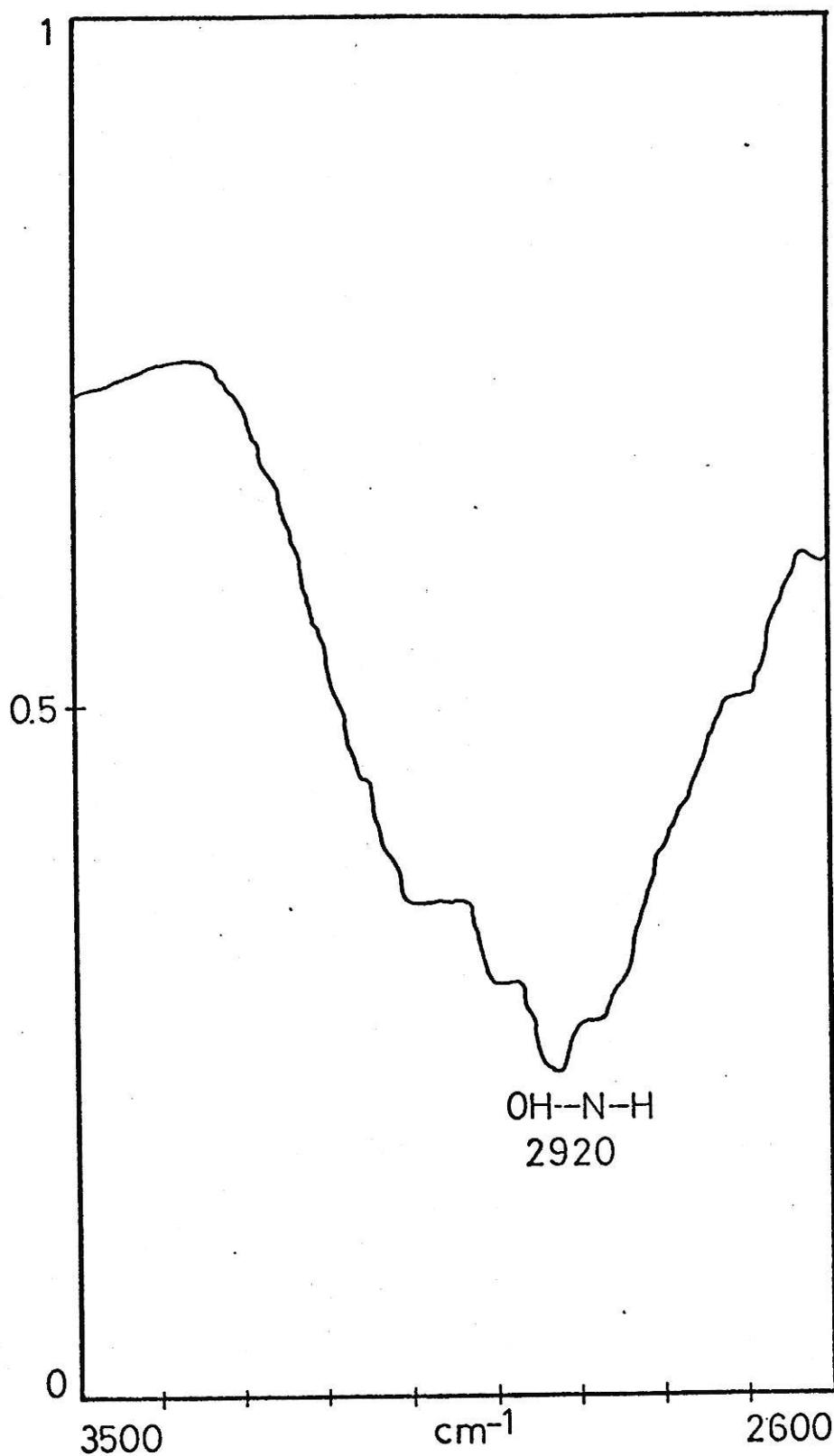


Fig. 73. Espectro infrarrojo para el ligante: 5-Br(SA)-N-AM en la región del enlace intramolecular.

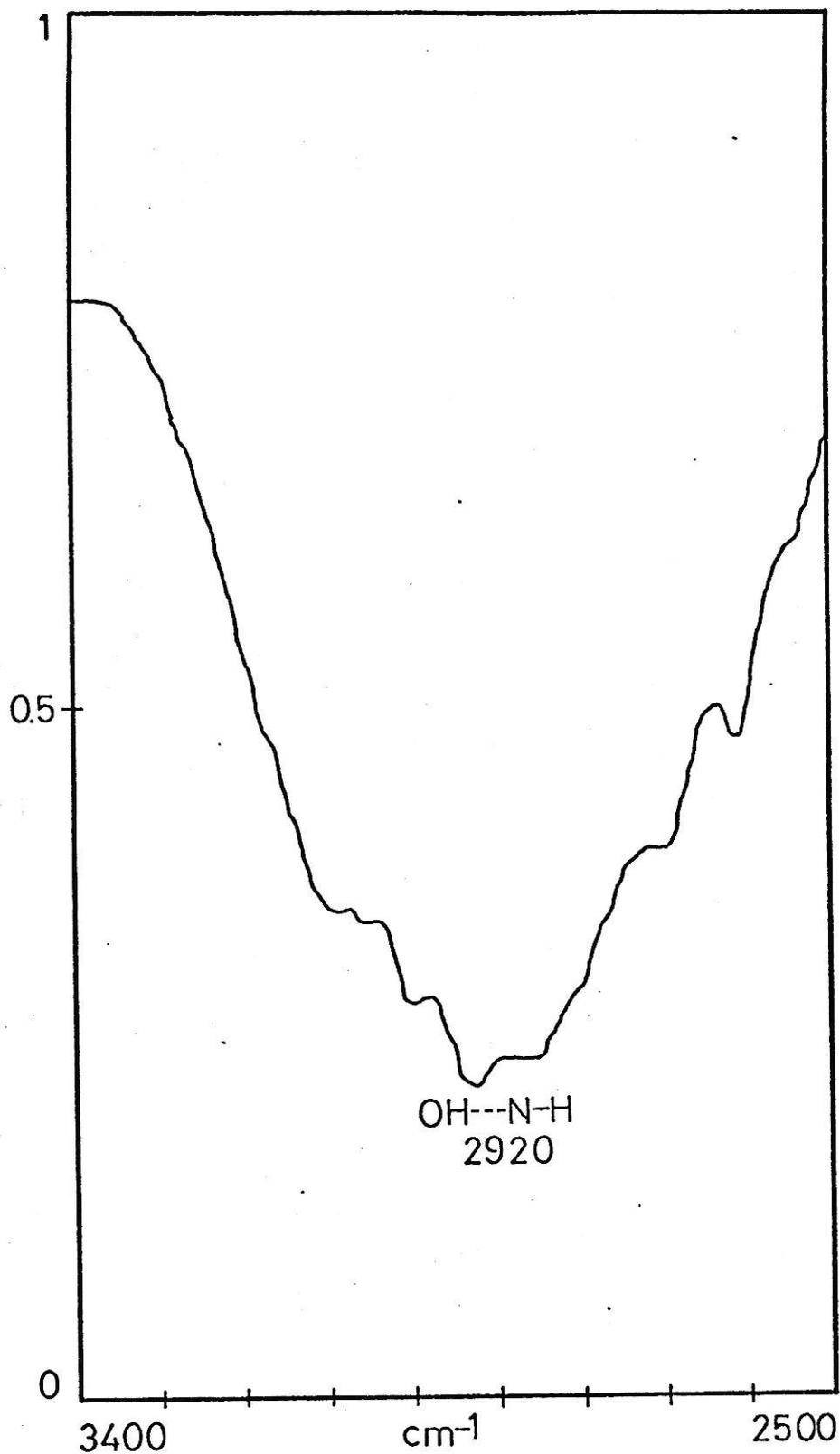


Fig. 74. Espectro infrarrojo para el ligante: 3,5-diBr(SA)-N-AM en la región del enlace intramolecular.

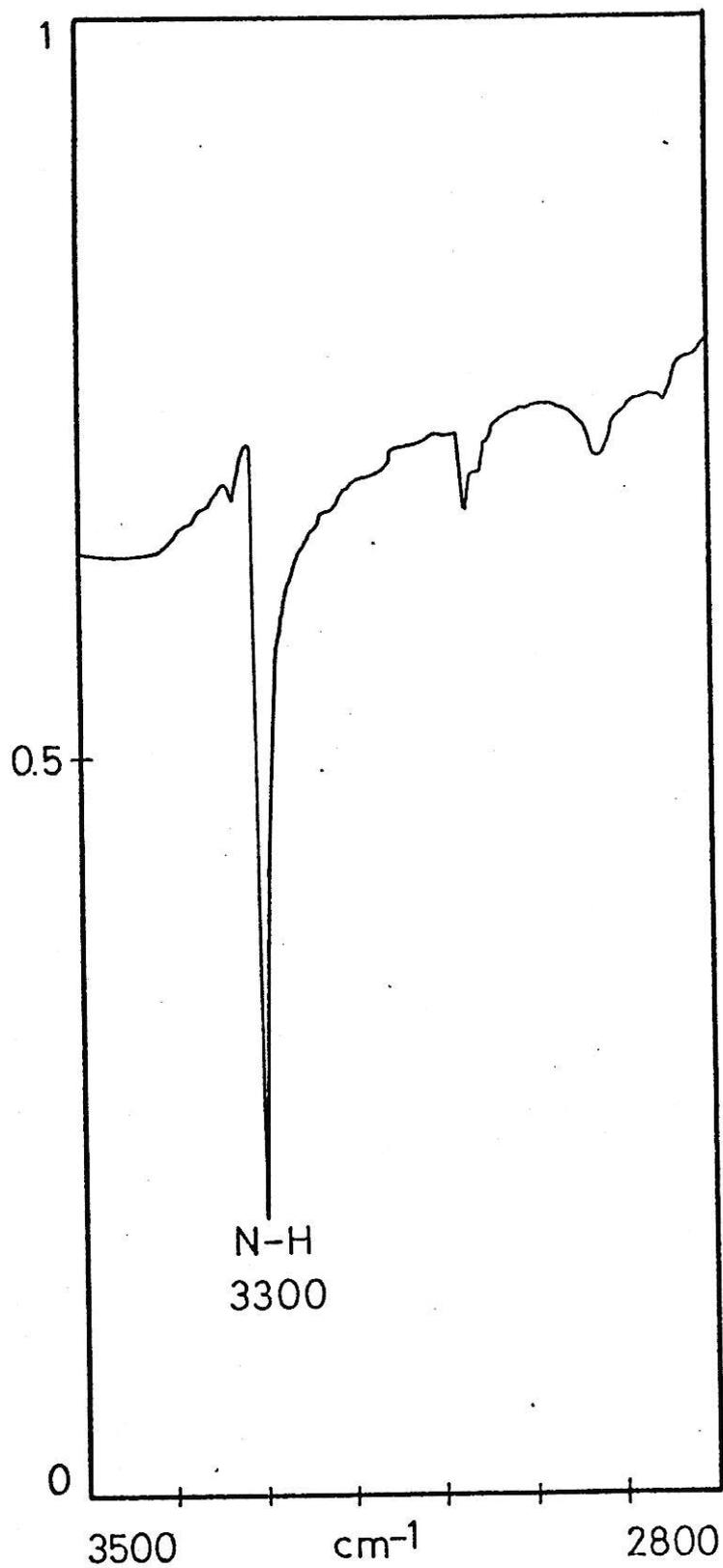


Fig. 75. Espectro infrarrojo para el complejo: $\text{Ni}(3,5\text{-Br}_2(\text{SA})\text{-N-AM})_2$ en la región del enlace intramolecular.

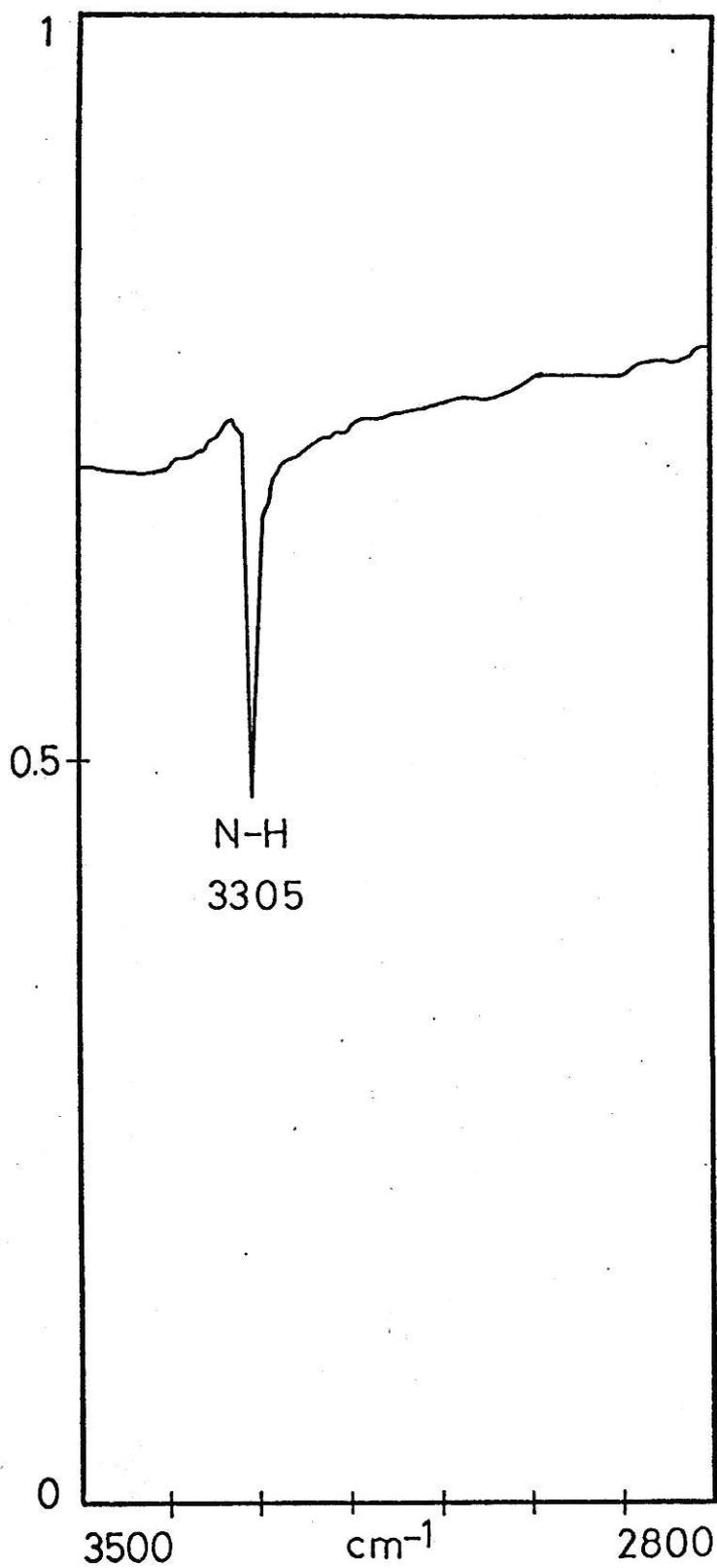


Fig. 76. Espectro infrarrojo para el complejo: $\text{Ni}(5\text{-Br}(\text{SA})\text{-N-AM})_2$ en la región del enlace intramolecular.

Para todas las bases de Schiff, la frecuencia vibracional C-Br se registró en la zona de $600-700\text{ cm}^{-1}$, encontrándose desplazada a más alta frecuencia para la serie del 3,5-diBr(SA)(Tabla 14). En el caso de los complejos de níquel y cobre esta tendencia se mantiene, observándose las mismas modificaciones, con un desplazamiento a alto campo en ambos casos por efectos de coordinación (Tabla 17). Espectros característicos para los ligantes 5-Br(SA)-N-ETA y 3,5-diBr-N-ETA y sus complejos de cobre se muestran en las figuras 77 y 78, en la zona de $600-800\text{ cm}^{-1}$.

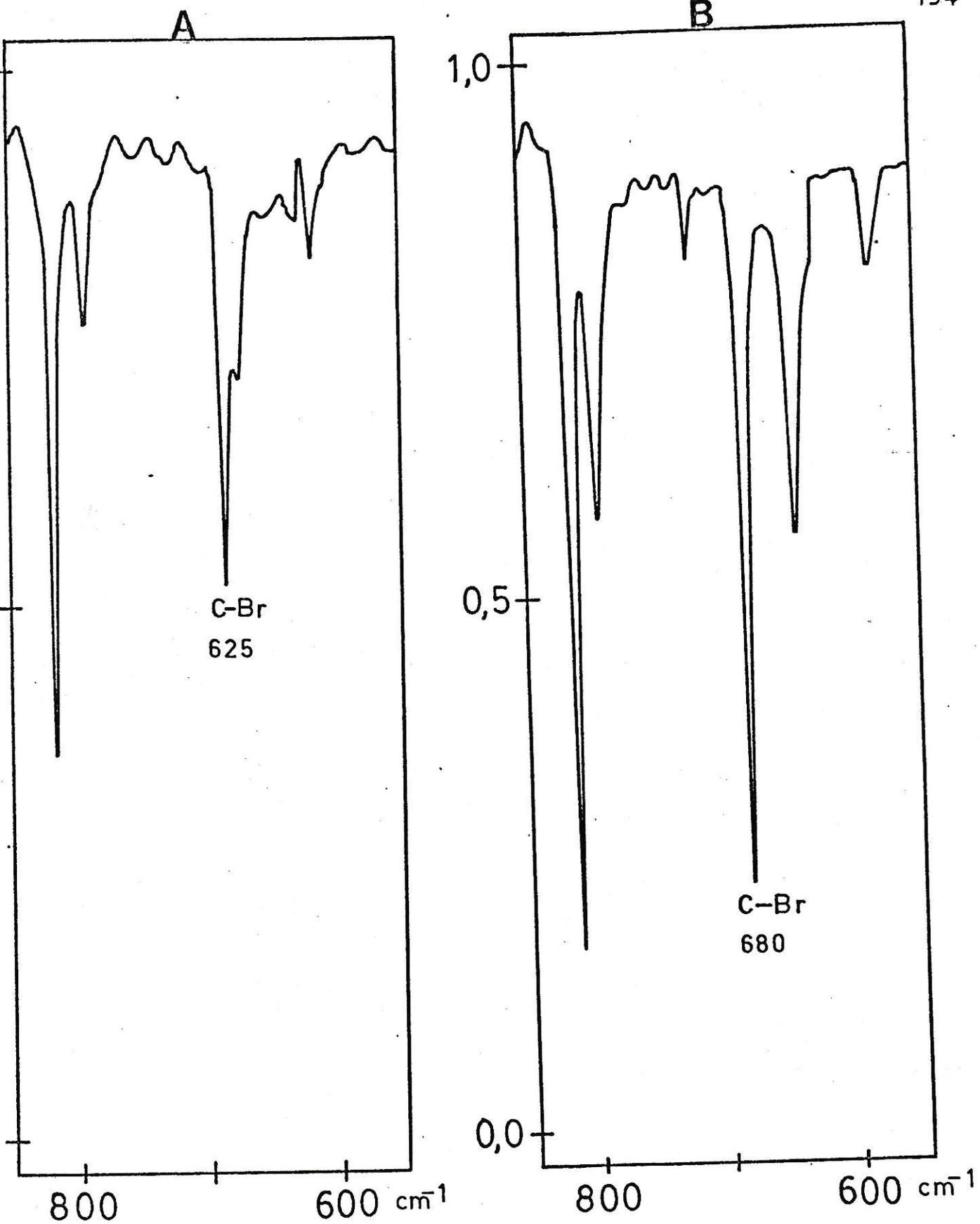


Fig. 77. Espectros infrarrojos para el ligante: 5-Br(SA)-N-ETA (A) y su complejo de cobre: $\text{Cu}(5\text{-Br(SA)-N-ETA})_2$ (B) en la zona de 600-800 cm^{-1} .

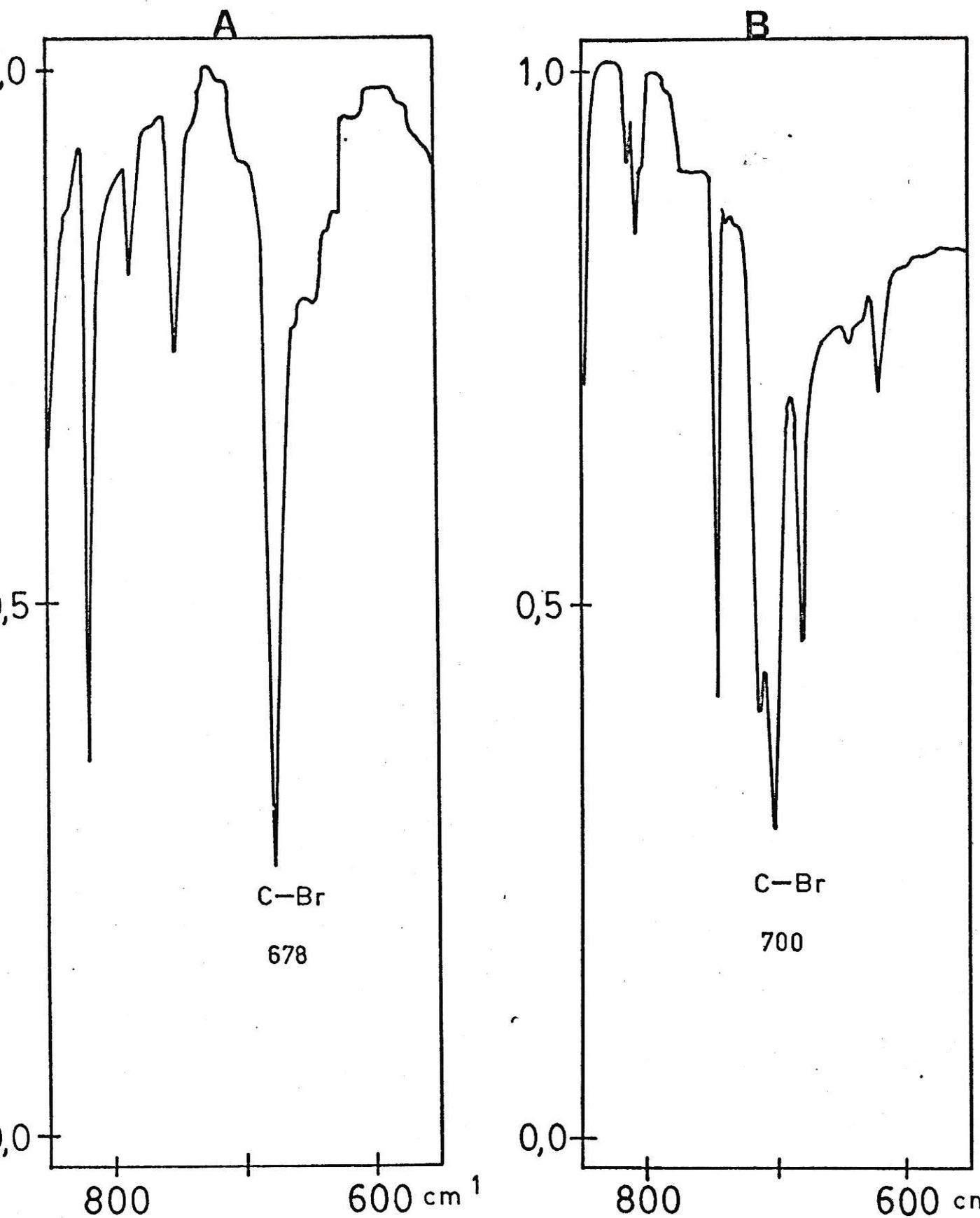


Fig. 78. Espectros infrarrojos para el ligante :
3,5-diBr(SA)-N-ETA (A) y su complejo de
cobre: $\text{Cu}(3,5\text{-Br}_2(\text{SA})\text{-N-ETA})_2$ (B) en la

Se ha realizado una asignación tentativa para la vibración metal-ligante, en este caso, $\nu_{\text{Cu-N}}$; $\nu_{\text{Cu-O}}$; $\nu_{\text{Ni-N}}$ y $\nu_{\text{Ni-O}}$ resumidas en la Tabla 16. Estas bandas son de baja intensidad y aparecen en la zona comprendida entre $370\text{-}630\text{ cm}^{-1}$ y se encuentran ausentes en el espectro del ligante libre. Para los complejos de níquel las asignaciones han sido realizadas basadas en los trabajos de P.Gluevchinsky y colaboradores⁵⁴, encontrándose la frecuencia vibracional Ni-O en el rango de $600\text{-}390\text{ cm}^{-1}$ y la frecuencia vibracional Ni-N entre $510\text{ y }750\text{ cm}^{-1}$. Las bandas de absorción indicadas no serían puras y corresponderían vibraciones con acoplamiento vibracional con armónicos de anillos aromáticos. Los resultados obtenidos no permiten establecer diferencias entre ambas series de complejos ni tampoco correlacionarlos con datos de espectros electrónicos y magnetoquímica. Las figuras 79 y 80 muestran espectros comparativos característicos en la zona metal-ligante para los complejos de níquel derivados de los ligantes 5-Br(SA)-N-META y 3,5-diBr(SA)-N-META. Para los complejos de cobre las asignaciones se han realizado de acuerdo a los trabajos de G.C.Percy y colaboradores^{46,51}, encontrándose la frecuencia vibracional $\nu_{\text{Cu-N}}$ en el rango de $630\text{-}540\text{ cm}^{-1}$ y la frecuencia vibracional Cu-O entre $370\text{-}530\text{ cm}^{-1}$, también en este caso no corresponderían a vibraciones puras, presentando acoplamiento vibracional con armónicos de anillos aromáticos. En forma análoga a los complejos de níquel, no es posible realizar una sistematización de los resultados obtenidos en función de: aldehído precursor, datos de espectros electrónicos y magnetoquímica. Las figuras 81 y 82 muestran espectros comparativos característicos para complejos de cobre derivados de los ligantes 5-Br(SA)-N-META y 3,5-diBr(SA)-N-META.

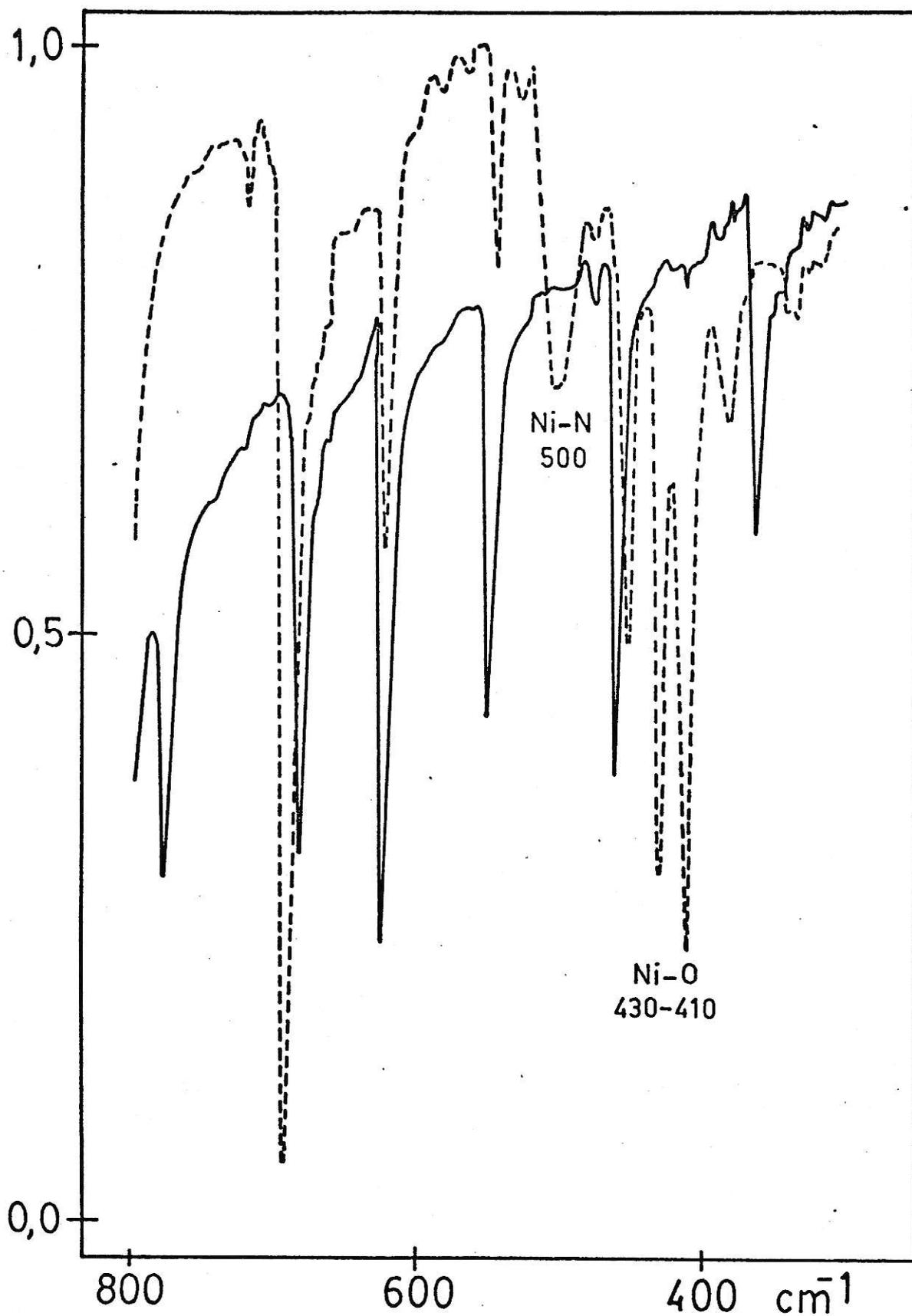


Fig. 79. Espectros infrarrojos para el ligante :
5-Br(SA)-N-META (—) y su complejo de
níquel: $\text{Ni}(5\text{-Br(SA)-N-META})_2$ (....) zona

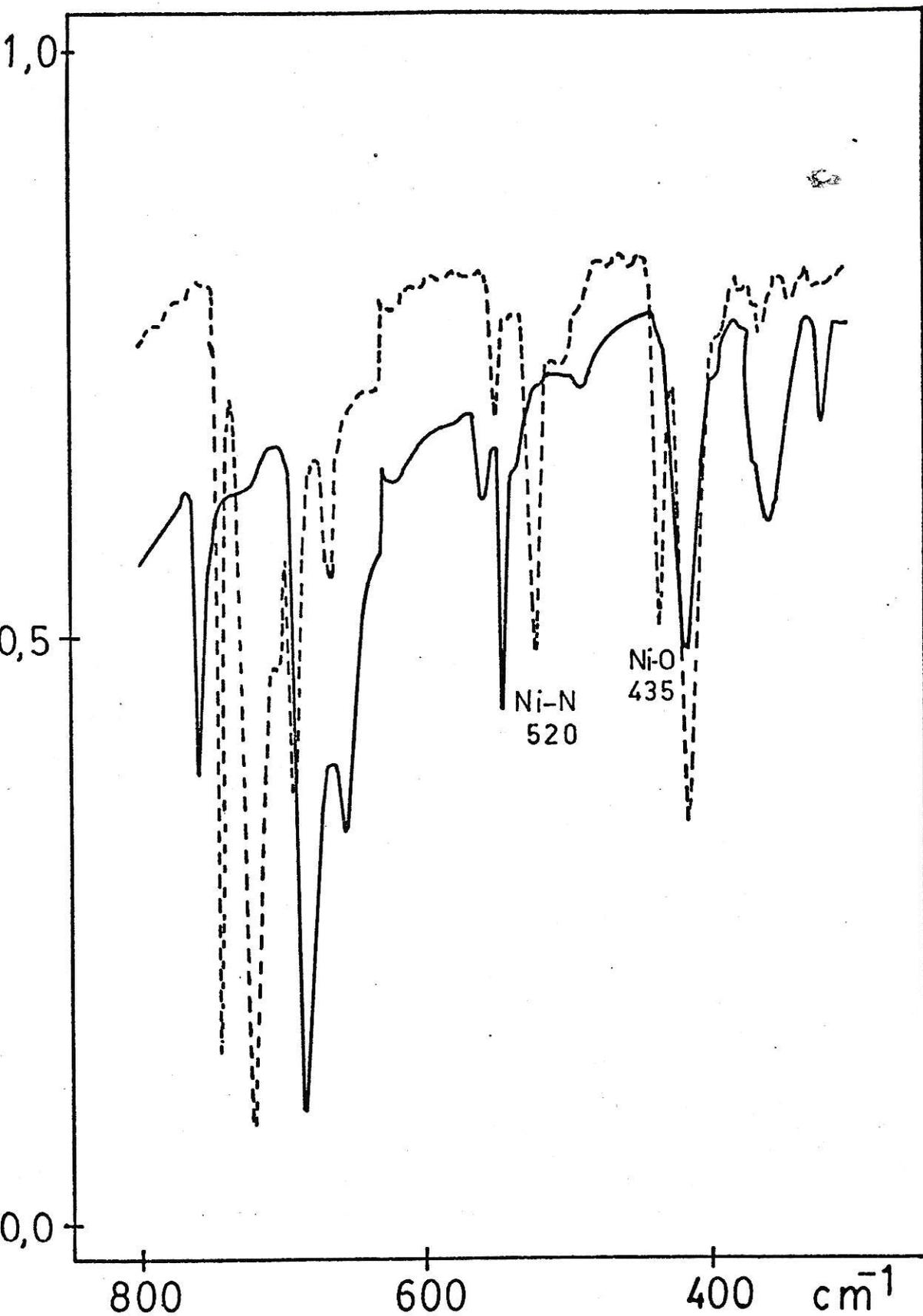


Fig.80. Espectros infrarrojos para el ligante :
 3,5-diBr(SA)-N-META (—) y su complejo
 de níquel : $\text{Ni}(3,5\text{-Br}_2(\text{SA})\text{-N-META})_2$ (....)
 zona metal-ligante.

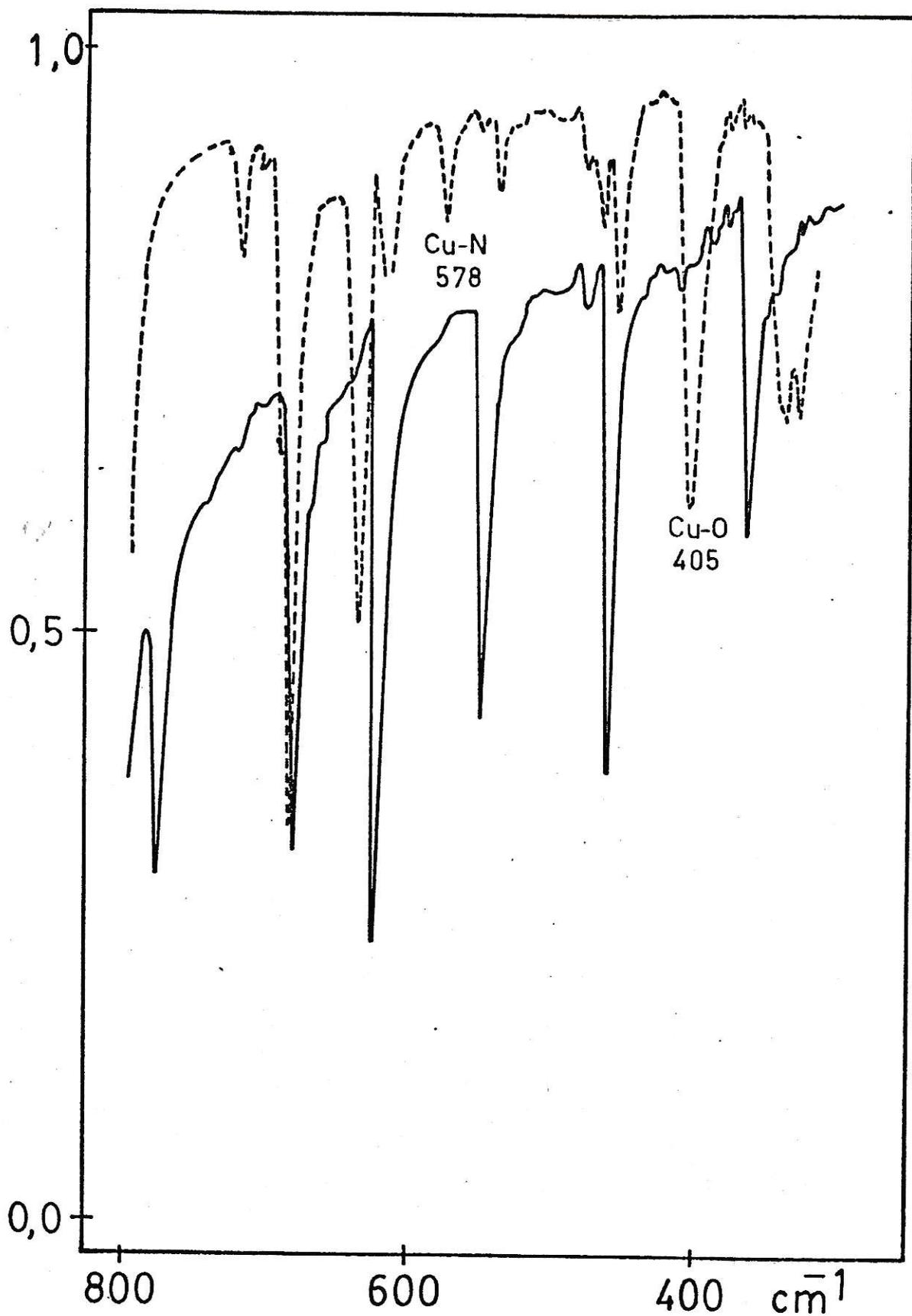


Fig.81. Espectros infrarrojos para el ligante : 5-Br(SA)-N-META (—) y su complejo de cobre: $\text{Cu}(5\text{-Br(SA)-N-META})_2$ (....) zona metal ligante

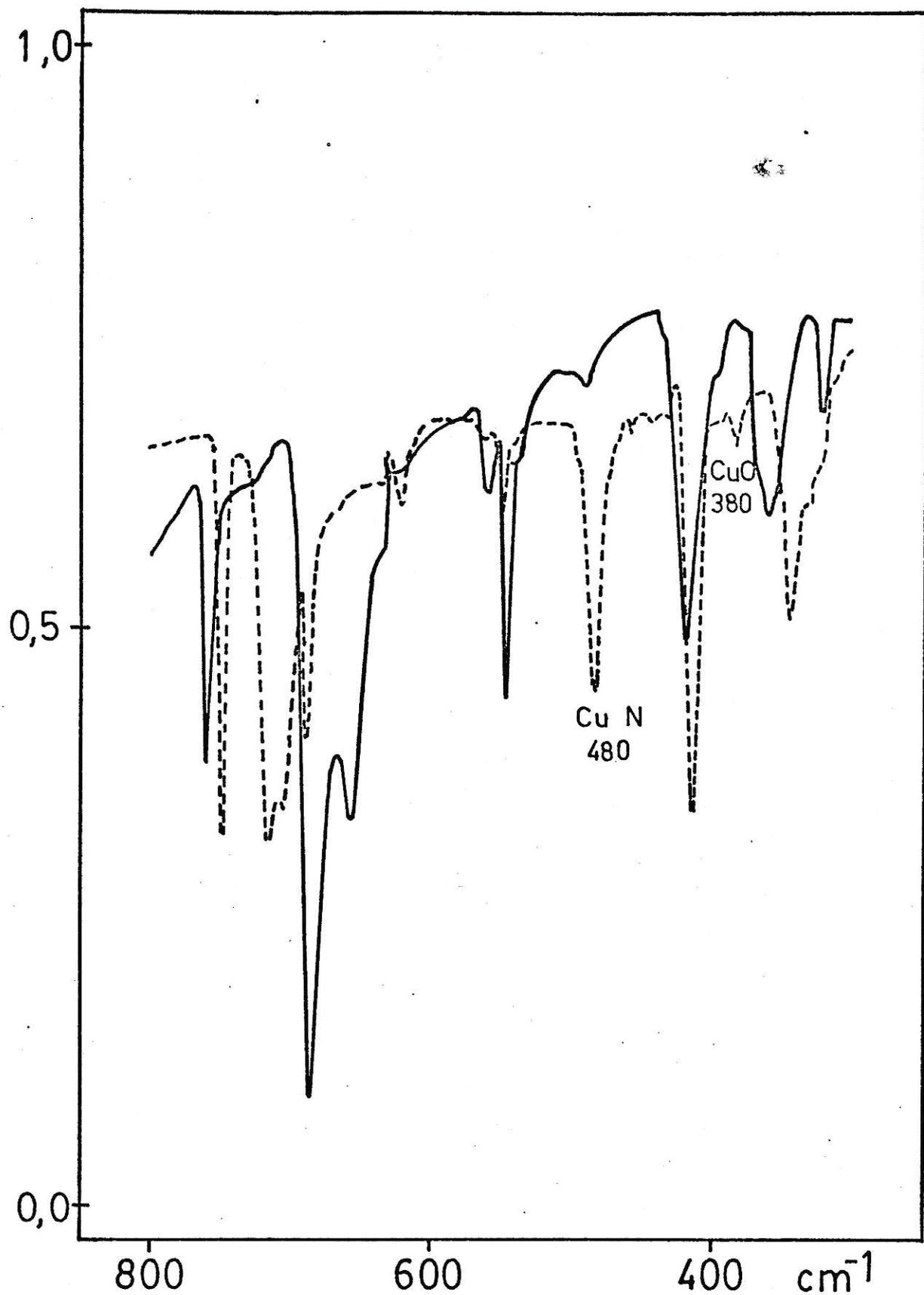


Fig. 82. Espectros infrarrojos para el ligante :
3,5-diBr(SA)-N-META (—) y su complejo
de cobre: $\text{Cu}(3,5\text{-Br}_2(\text{SA})\text{-N-META})_2$ (.....)

4.4. Espectros electrónicos y medidas de magnetoquímica en fase sólida.

Los resultados obtenidos y resumidos en la Tabla 17, permiten analizar los factores que influirían en la estereoquímica que presentan los complejos, los cuales estarían relacionados con : a) Naturaleza del Grupo R unido al nitrógeno azometino; b) Tipo de sustitución en el anillo del salicilaldehído y c) Naturaleza de la cadena puente para los complejos derivados de ligantes donde intervienen diaminas precursoras. En todos los casos el análisis se correlacionará con las medidas de magnetoquímica correspondiente.

4.4.1. Influencia de la naturaleza del Grupo R.

Independiente de la sustitución en el anillo del salicilaldehído, los complejos con el grupo R : AM, META, ETA y BENZA, presentan una estereoquímica planar, observándose en sus espectros sólo una banda de absorción en la región de $14200-18200\text{ cm}^{-1}$, asignada a la transición electrónica ${}^2A_{1g} \leftarrow {}^2B_{1g}$ para los complejos de cobre y ${}^1A_{1g} \leftarrow {}^1B_{1g}$ para los complejos de níquel^{28,78}. El hecho que estos radicales induzcan preferentemente una estructura planar, está de acuerdo con observaciones realizadas por otros autores⁷⁷ y se explicaría por el tamaño de estos grupos los cuales no ejercen gran impedimento estérico y no provocan distorsión de la estructura. Los valores de momentos magnéticos, indican que los complejos de níquel son diamagnéticos y los de cobre paramagnéticos con un electron desapareado.

En este trabajo, a diferencias de otros^{72,74,75}, cuando R : AM y META sólo ha sido aislada la especie planar de níquel sin

comportamiento paramagnético. Excepción al comportamiento anterior, lo constituyen los complejos: $\text{Ni}(5\text{-Br}(\text{SA})\text{-N-ETA})_2$, $\text{Ni}(3,5\text{-Br}_2(\text{SA})\text{-N-ETA})_2$ y $\text{Ni}(5\text{-Br}(\text{SA})\text{-N-BENZA})_2$, los cuales, presentan momentos magnéticos que se encuentran en valores intermedios a los correspondientes de especies planares y pseudotetraédricos o pseudooctaédricos, 1.0, 2.24 y 1.4 MB respectivamente; estos resultados pueden explicarse en términos de la existencia de una mezcla de especies en estado sólido, en éste caso diamagnéticas y paramagnéticas. S. Yamada y colaboradores¹³², ha encontrado que los complejos pueden interconvertirse de una especie a otra, siendo de pendiente este cambio de la temperatura de síntesis de los complejos, encontrándose favorecida la interconversión de planar a tetraédrico o asociado. En este caso, los espectros obtenidos, muestran características de la existencia de especies asociadas y planares, con dos bandas de absorción en la región de $15000\text{-}17000\text{ cm}^{-1}$ y $8200\text{-}14000\text{ cm}^{-1}$, que justificarían los resultados experimentales, sin embargo, es necesario realizar estudios más detallados para confirmar esta observación, por ejemplo análisis térmico diferencial (ATD). El complejo $\text{Ni}(3,5\text{-Br}_2(\text{SA})\text{-N-ETA})_2$ presenta un valor de momento magnético de 2.7 MB, sin embargo, el espectro electrónico no permite explicarlo, encontrándose una banda ancha en la región de 16.1 kK característica de especies planares.

Los complejos $\text{Cu}(5\text{-Br}(\text{SA})\text{-N-ETA})_2$ y $\text{Cu}(5\text{-Br}(\text{SA})\text{-N-BENZA})_2$, presentan un comportamiento similar a sus análogos de níquel; los espectros electrónicos y medidas de magnetoquímicas, permiten deducir la posible existencia de un equilibrio en estado sólido entre especies planares y pseudotetraédricas¹³², sin descartar la posibilidad de interacción cobre-cobre en el caso del complejo $\text{Cu}(5\text{-Br}(\text{SA})\text{-N-META})_2$ por el menor valor del

momento magnético (Tabla 17).

Cuando el grupo R es un grupo alquilo secundario o α -ramificado, en este caso, ISOPA y TERBA, los complejos tienden a presentar estructuras distorsionadas, observación que se deduce a partir de sus espectros electrónicos y momentos magnéticos, obteniéndose en este caso espectros característicos de especies pseudotetraédricas. Estos resultados están de acuerdo con los informados en la literatura^{67,68,69,90}, y se explicarían por efecto estérico ejercido por estos grupos. La excepción a este comportamiento son los complejos: $\text{Ni}(5\text{-Br}(\text{SA})\text{-N-ISOPA})_2$ y $\text{Ni}(3,5\text{-Br}_2(\text{SA})\text{-N-ISOPA})_2$ los cuales son planares y diamagnéticos, sin embargo, resultados análogos han sido informados con otros sustituyentes⁷⁷ (Tabla 1), lo que indicaría que la sustitución en el anillo del salicilaldehído por átomos de bromo tampoco afecta la estructura planar del complejo.

Espectros electrónicos característicos de especies planares y pseudotetraédricas, se muestran en las figuras 83, 84, 85, 86 y 87 para los complejos: $\text{Ni}(5\text{-Br}(\text{SA})\text{-N-META})_2$; $\text{Cu}(3,5\text{-Br}_2(\text{SA})\text{-N-BENZA})_2$; $\text{Ni}(5\text{-Br}(\text{SA})\text{-N-ISOPA})_2$; $\text{Ni}(5\text{-Br}(\text{SA})\text{-N-TERBA})_2$ y $\text{Cu}(5\text{-Br}(\text{SA})\text{-N-TERBA})_2$ respectivamente.

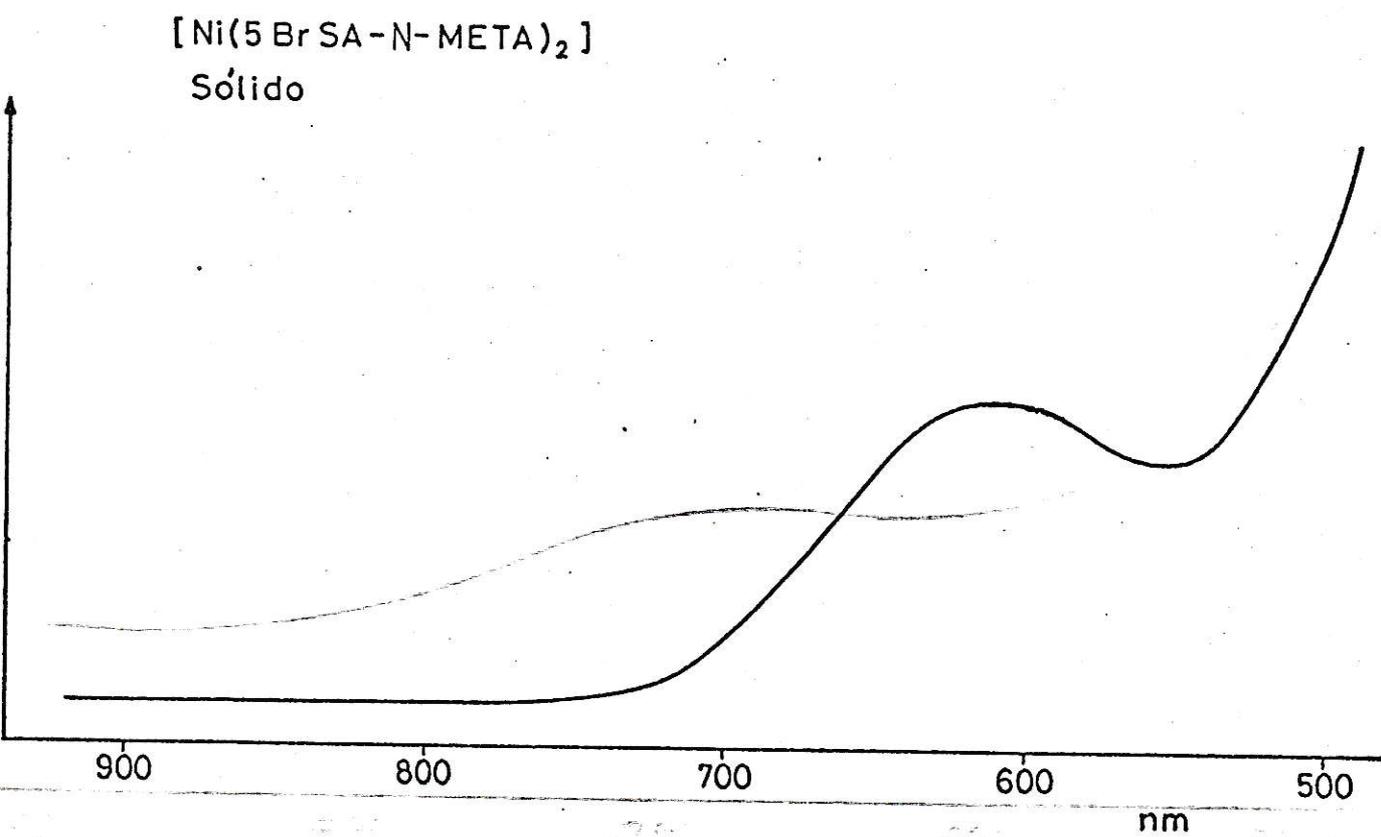


Fig. 83. Espectro electrónico para el complejo :
 $\text{Ni}(5\text{-Br}(\text{SA})\text{-N-META})_2$. Fase sólida.

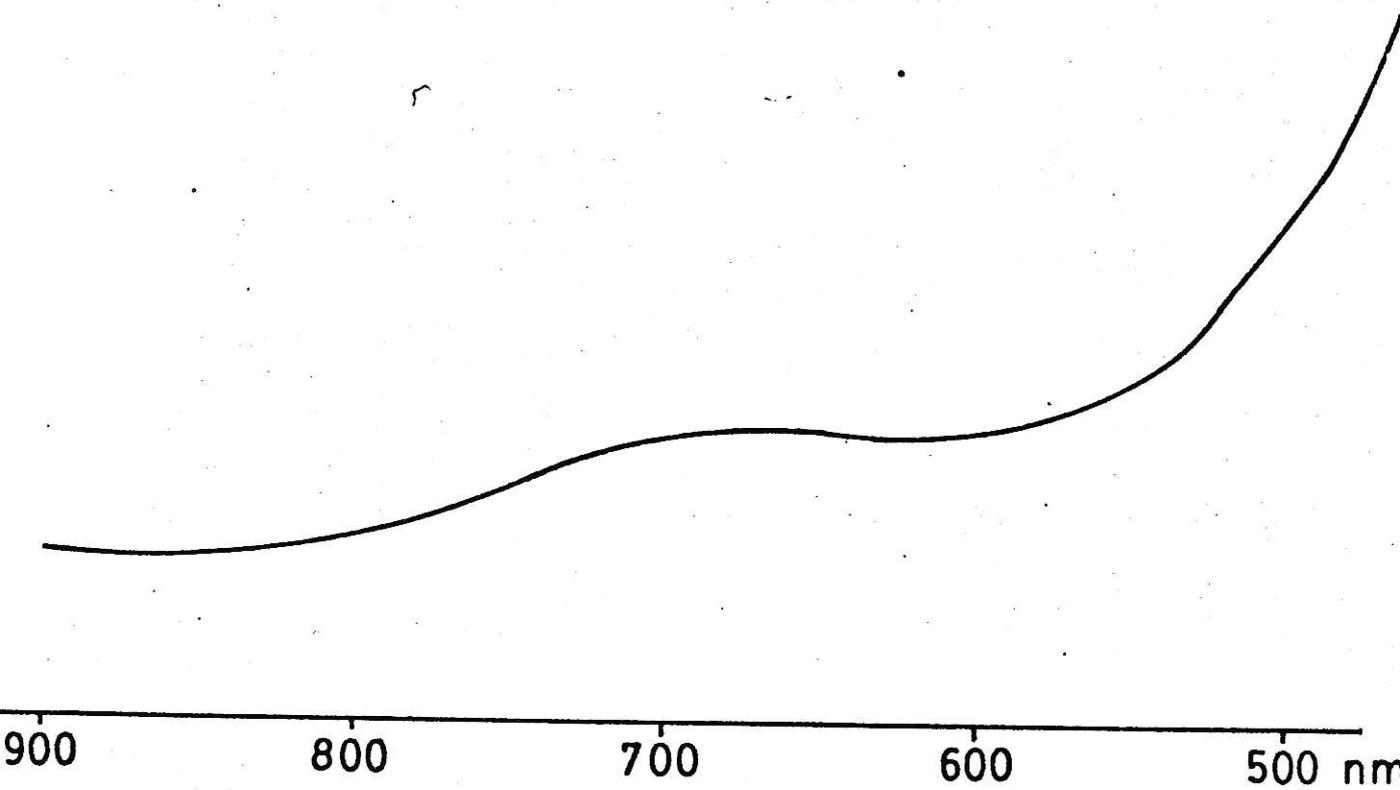
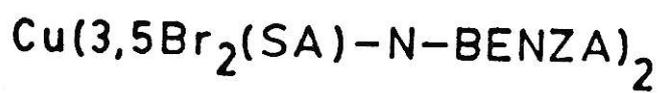


Fig. 84. Espectro electrónico para el complejo :
 $\text{Cu}(3,5\text{-Br}_2(\text{SA})\text{-N-BENZA})_2$. Fase sólida.

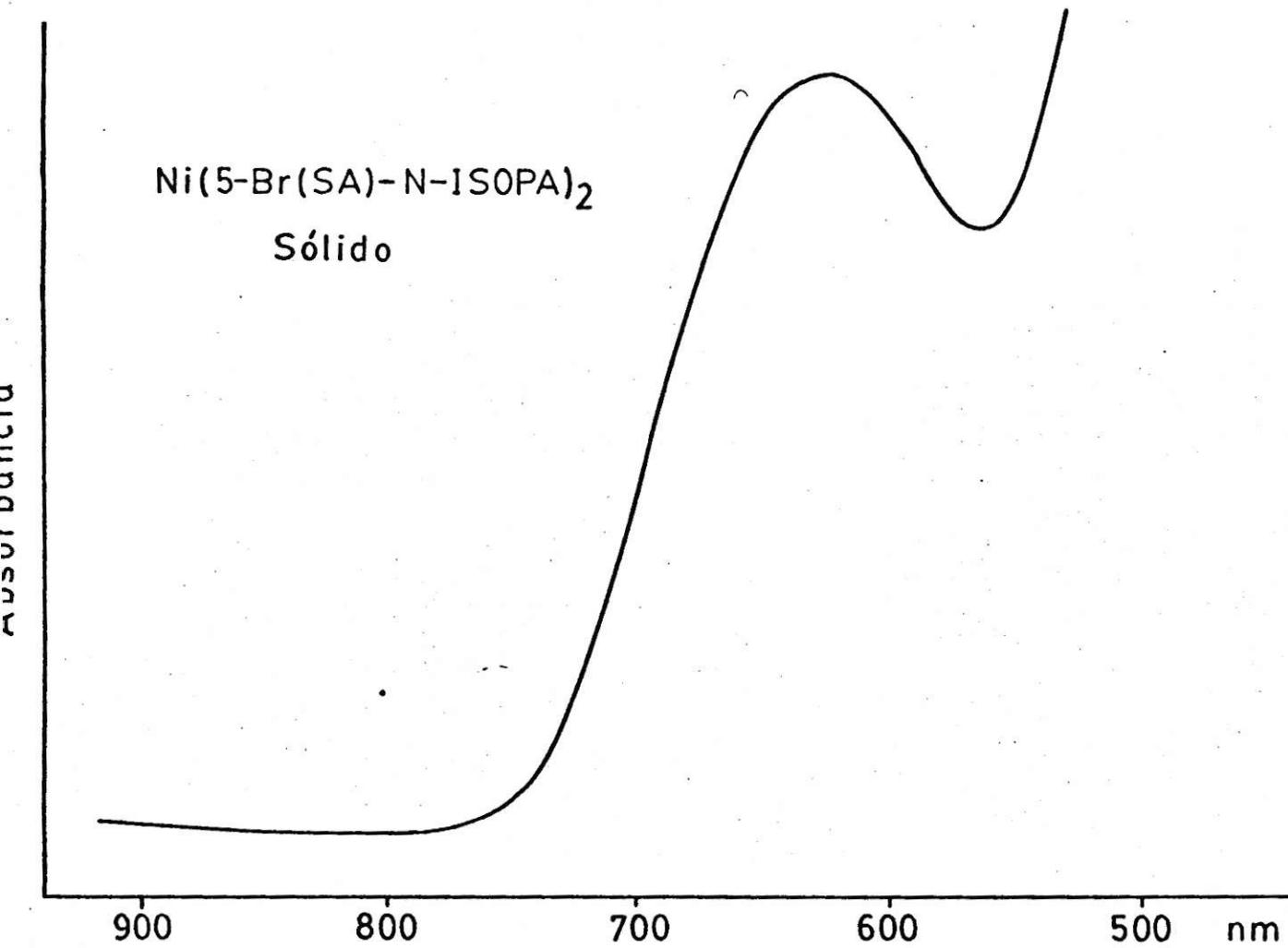


Fig. 85. Espectro electrónico para el complejo :
 $\text{Ni}(5\text{-Br(SA)-N-ISOPA})_2$. Fase sólida.

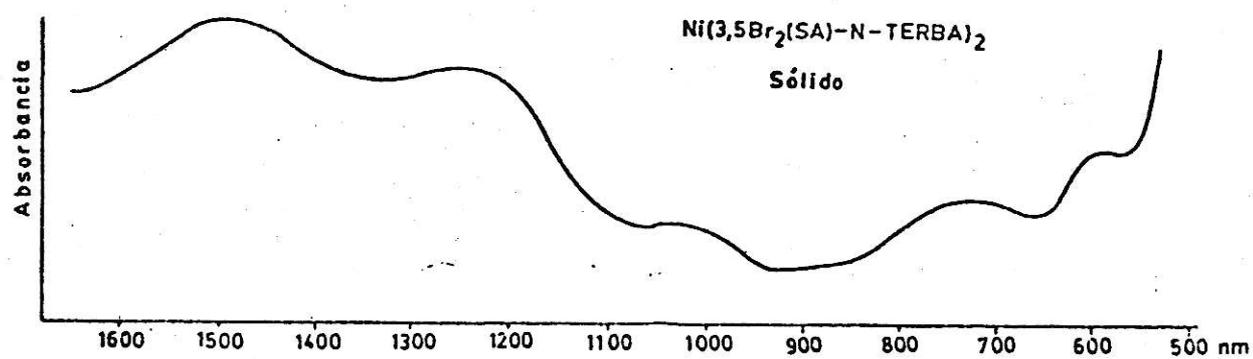


Fig. 86. Espectro electrónico para el complejo:
 $\text{Ni}(5\text{-Br}(\text{SA})-\text{N}-\text{TERBA})_2$. Fase sólida.

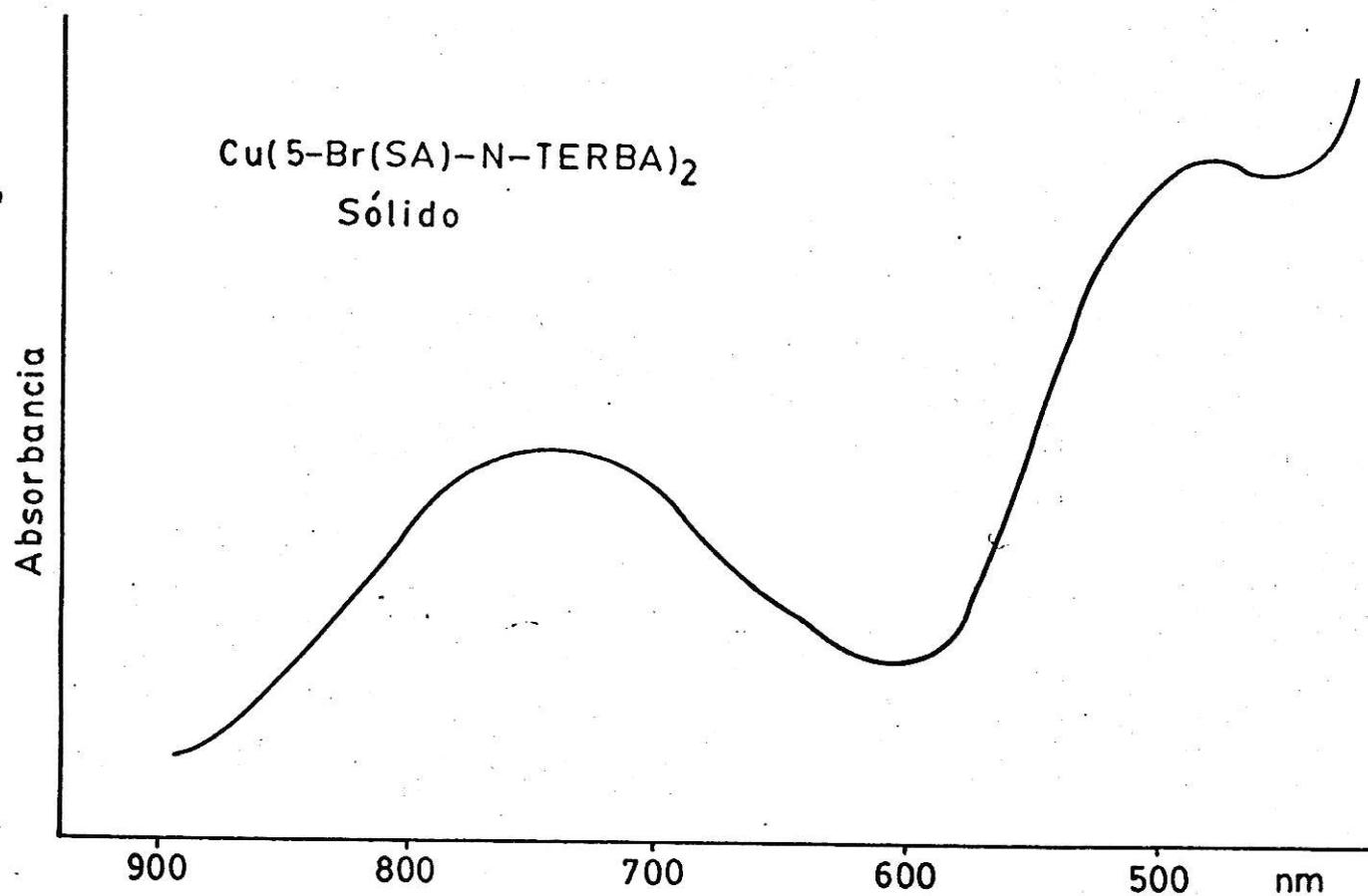


Fig. 87. Espectro electrónico para el complejo :
 $\text{Cu}(5\text{-Br}(\text{SA})\text{-N-TERBA})_2$. Fase sólida.

4.4.2. Tipo de sustitución en el anillo del salicilaldehído.

Los resultados indicarían, que existe un efecto de sustitución por átomos de bromo en el anillo del salicilaldehído; de acuerdo a la Tabla 17, se puede observar que los complejos derivados del 3,5-diBr(SA), inducen preferentemente una estructura planar; efectos de empaquetamientos podrían ser importantes en este tipo de comportamiento, sin descartar, el efecto electrónico provocado por el átomo de bromo en posición 3 (punto 4.2).

4.4.3. Naturaleza de la cadena puente de la diamina.

Complejos: $\text{Cu}(\text{5BrSA})_2\text{Pn}$; $\text{Ni}(\text{3,5Br}_2\text{SA})_2\text{Pn}$ y $\text{Ni}(\text{5BrSA})_2\text{Pn}$, en los cuales se ha utilizado propilendiamina (Pn) como precursor, muestran una tendencia a formar estructuras distorsionadas. Los espectros electrónicos y momentos magnéticos, permiten sugerir que los complejos muestran una estructura pseudotetraédrica (Tabla 17). Para el caso del complejo $(\text{Ni}(\text{5BrSA})_2\text{Pn})$, la estructura se encuentra apoyada por estudios recientes de susceptibilidad magnética con temperatura variable¹³³, que confirmarían que el estado multiplete basal sería un $^3\text{T}_1$. La distorsión que presentarían estos complejos, se debería a la flexibilidad de la cadena metilénica que hace que estas estructuras sean menos rígidas que para el caso de la etilendiamina.

Los complejos donde intervienen etilendiamina como precursor (En), muestran una tendencia a la planaridad, este hecho se explicaría por la rigidez de la cadena metilénica en estos complejos. Sin embargo, excepción a este comportamiento son los complejos: $\text{Cu}(\text{5BrSA})_2\text{En}$ y

$Ni(3,5Br_2(SA)_2)En$. Para el primero, de acuerdo a las características de su espectro electrónico, se ha postulado una estereoquímica piramidal-cuadrada, la cual, se explicaría por interacción intermolecular del tipo Cu-O. Este comportamiento, ha sido observado para compuestos análogos por técnicas de difracción de rayos X, encontrándose una distancia Cu-O intermolecular de $2.41 \text{ \AA}^{134,135}$.

Para el complejo $Ni(3,5Br_2(SA)_2)En$ el espectro electrónico y el momento magnético obtenido, sugieren un comportamiento similar al discutido en el punto 4.1.4.1, y en este caso, la interconversión estructural sería entre especies planares y pseudotetraédricas, debido al bajo valor del momento magnético (1.96 MB) y una estructura de bandas en el espectro análogo al complejo $Ni(5BrSA)_2Pn$ el que presenta una estructura típica pseudotetraédrica.

4.1.5. Estudio Físico-Químico en solución de algunos complejos.

El estudio Físico-Químico en solución, consistió en el análisis de algunas propiedades espectrales, magnéticas y electroquímicas en solución.

4.1.5.1. Propiedades espectrales y magnéticas en solución.

Tal como se indicó en la parte experimental, los complejos presentaron una escasa solubilidad en diferentes tipos de solventes, sin embargo, los complejos: $Ni(5-Br(SA)-N-ISOPA)_2$; $Ni(5-Br(SA)-N-TERBA)_2$; $Ni(3,5-Br_2(SA)-N-ISOPA)_2$; $Ni(3,5-Br_2(SA)-N-TERBA)_2$ y sus análogos de cobre, fueron bastante solubles en cloroformo. Los datos de espectroscopía ultravioleta-visible en solución, resumidos en las Tablas 18 y 20

permiten asignar las estructuras de los complejos en solución. La comparación de los espectros de los complejos en estudio con otras especies tetraédricas o pseudotetraédricas ⁷⁵, muestran características análogas en solución e indican que todos los complejos señalados, presentan este tipo de estructura. Para los complejos de níquel, la asignación de las transiciones electrónicas observadas, serían: ν_2 , ${}^3A_2(F) \leftarrow {}^3T_1(F)$, 7067-6329 cm^{-1} ; ${}^1D \leftarrow {}^3T_1(F)$ (prohibidas por espín), 11160-10989 cm^{-1} ; ν_3 , ${}^3T_1(P) \leftarrow {}^3T_1(F)$, 14184-16806 cm^{-1} ; ${}^1G \leftarrow {}^3T_1(F)$, 18867-18518 cm^{-1} (hombro muy débil, transición prohibida por espín). La disminución de la resolución de las bandas en solución, se ha atribuido a la presencia de especies diamagnéticas, las cuales en forma análoga a los derivados n-alquilo, tendrían una banda en el rango de 16880-15700 cm^{-1} que es asignada a la transición ${}^1B_{1g} \leftarrow {}^1A_{1g}$.

La baja resolución, se debería a una escasa proporción de especies planares en solución, a temperatura ambiente. El desdoblamiento de las bandas en el rango de 14000-16800 cm^{-1} (Fig.55), también podría deberse a la existencia de un equilibrio dinámico entre especies diamagnéticas (S:0) y paramagnéticas (S:1), produciendo como promedio una estructura pseudotetraédrica distorsionada y un acoplamiento espín-órbita debido al rompimiento de la degeneración orbital del estado ${}^3T_1(P)$ ⁶⁵. Los datos espectroscópicos son consistentes con las medidas magnéticas. Se ha encontrado, que los complejos derivados del TERBA son paramagnéticos en estado sólido con un μ_{ef} del orden de los 3.3 M.B., en cambio, los complejos derivados del ISOPA son diamagnéticos con μ_{ef} igual a cero. Por otro lado, cuando los complejos son disueltos en solución de cloroforno, muestran momentos magnéticos que están en el rango $0 < \mu_{ef} < 3.3$ M.B;

la disminución de los valores para los complejos : $\text{Ni}(5\text{-Br}(\text{SA})\text{-TERBA})_2$, $\text{Ni}(3,5\text{-Br}_2(\text{SA})\text{-N-TERBA})_2$ y el aumento en el caso de los complejos : $\text{Ni}(5\text{-Br}(\text{SA})\text{-N-ISOPA})_2$ y $\text{Ni}(3,5\text{-Br}_2(\text{SA})\text{-N-ISOPA})_2$, en todos los casos con un valor menor que 3.3 M.B., valor límite para la estructura pseudotetraédrica, apoyarían la idea de la existencia del equilibrio en solución, $\text{planar} \rightleftharpoons \text{seudotetraédrico}$, que también ha sido observado en compuestos análogos¹¹¹. Antecedentes de literatura, indican que la dificultad en estos bis-quelatos para mantener la planaridad, se debería a factores estéricos introducidos por grupos Sec o Ter-alquilos unidos al nitrógeno azometino, que interaccionan con la posición 3 produciendo una distorsión de la estructura, siendo el efecto más acentuado para el grupo terbutilo que isopropilo. Este hecho está de acuerdo con los momentos magnéticos en solución que se encuentran resumidos en la Tabla 19.

Sacconi⁹², ha estudiado los factores que favorecen la estructura pseudotetraédrica, en derivados de saliciladiminas con R: n-propil, sec-butil y terbutilo con distintas sustituciones en el anillo del salicilaldehído y los resultados obtenidos (Tabla 1) muestran que las estructuras de estos complejos están fuertemente influenciadas por efectos estéricos. Los resultados de los momentos magnéticos en estado sólido en los complejos estudiados, siguen las mismas tendencias que los casos citados.

Por otro lado, al comparar los desplazamientos químicos de los protones en los complejos (Tabla 19) con sus respectivos ligantes libres (Tabla 13), se observan grandes desplazamientos de las señales a bajo y alto campo respecto al tetrametilsilano como sustancia

referencia; este comportamiento no usual de sustancias diamagnéticas, indicaría la presencia de especies paramagnéticas en solución, resultados que están de acuerdo con los espectros electrónicos y momentos magnéticos observados. La asignación de las señales para los protones 3 y 4, en complejos del tipo $\text{Ni}(5\text{-Br}(\text{SA})\text{-N-R})_2$, se comprobó a través de doble irradiación y con la preparación de los complejos análogos del tipo $\text{Ni}(3,5\text{-Br}_2(\text{SA})\text{-N-R})_2$ en cuyos espectros se encuentra ausente la resonancia del protón 3. La asignación del protón 6 se hizo por descarte (Fig. 56 y 57). En las condiciones experimentales de estudio no se registró la resonancia del protón azometino (H-C=N) y del C-H del grupo isopropilo, que de acuerdo a la literatura se encuentran desplazados en la posición de -11570 y -6059 cps respectivamente.

Asumiendo la existencia de un equilibrio conformacional planar \rightleftharpoons seudotetraédrico en solución, la aplicación de la ecuación 5 permite evaluar las energías libres; los resultados obtenidos se encuentran resumidos en la Tabla 22 e indicarían que en todos los casos se encuentra desplazado hacia la forma seudotetraédrica.

Tabla 22. Datos de energías libres para el equilibrio planar \rightleftharpoons seudotetraédrico.

Compuestos	$\Delta G/\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{Ni}(5\text{-Br}(\text{SA})\text{-N-ISOPA})_2$	-336
$\text{Ni}(3,5\text{-Br}_2(\text{SA})\text{-N-ISOPA})_2$	-144
$\text{Ni}(5\text{-Br}(\text{SA})\text{-N-TERBA})_2$	-116
$\text{Ni}(3,5\text{-Br}_2(\text{SA})_2\text{-N-TERBA})_2$	-1403

Los valores de energía libre obtenidos, se encuentran en el rango de valores citados en la literatura para el caso de salicilaldiminas cloradas, tal como se muestra en la Tabla 23.

Tabla 23. Datos de energías libres para salicilaldiminas cloradas.

Compuestos	$\Delta G/\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{Ni}(3\text{-Cl}(\text{SA})\text{-N-ISOPA})_2$	-350
$\text{Ni}(5\text{-Cl}(\text{SA})\text{-N-ISOPA})_2$	-160

Valores de constantes de equilibrio calculadas a partir de relaciones termodinámicas ($K : 10^{-\Delta G/RT \cdot 2.303}$, donde $R : 1.98 \text{ cal/mol}\cdot\text{K}$), se encuentran resumidas en la Tabla 24.

Tabla 24. Constantes de equilibrio (303 K).

Compuestos	Keq
$\text{Ni}(3,5\text{-Br}_2(\text{SA})\text{-N-TERBA})_2$	10.1
$\text{Ni}(5\text{-Br}(\text{SA})\text{-N-TERBA})_2$	6.31
$\text{Ni}(5\text{-Br}(\text{SA})\text{-N-ISOPA})_2$	1.74
$\text{Ni}(3,5\text{-Br}_2(\text{SA})\text{-N-ISOPA})_2$	1.27

Los valores de las constantes de equilibrio indican que el proceso es más favorable para el grupo terbutilo que isopropilo; al comparar complejos con el mismo grupo R, se puede observar que el bromo podría estar jugando un papel importante, esto es por las modificaciones en los valores de las constantes, sin embargo, para el caso de los dos últimos complejos éstos son comparables.

La constante de equilibrio de interconversión estructural puede ser expresada:

$$K_{eq} = \frac{N_t}{N_p}$$

donde N_t y N_p corresponden a las fracciones molares de las formas planar y pseudotetraédrica respectivamente. Por otra parte, debe cumplirse:

$$N_t + N_p = 1$$

Como $K = 10^{-\Delta G/2.303 RT}$, se puede establecer la siguiente igualdad:

$$\frac{N_t}{N_p} = 10^{-\Delta G/2.303 RT}$$

Reemplazando el valor de $N_t : 1 - N_p$ en esta expresión, tenemos:

$$\frac{1 - N_p}{N_p} = 10^{-\Delta G/2.303 RT} \quad \text{donde :}$$

$$N_p = \frac{1}{1 + 10^{-\Delta G/2.303 RT}} \quad \text{finalmente :}$$

$$N_p = 1 + [10^{-\Delta G/2.303 RT}]^{-1}$$

Esta ecuación nos permite el cálculo de la fracción de especies planares presente en el equilibrio.

Procediendo de manera análoga y reemplazando el valor de $N_p : 1 - N_t$, tenemos:

$$\frac{N_t}{N_p} = 10^{-\Delta G/2.303 RT}$$

$$\frac{N_t}{1-N_t} = 10^{-\Delta G/2.303 RT}$$

despejando el valor de N_t , tenemos:

$$N_t = \frac{1}{1 + 10^{\Delta G/2.303 RT}} \quad \text{donde:}$$

$$N_t = 1 + [10^{\Delta G/2.303 RT}]^{-1}$$

Esta ecuación permite el cálculo de la fracción de especies pseudotetraédricas involucradas en el equilibrio. La Tabla 25, resume valores de N_p y N_t estimados a partir de las expresiones anteriores.

Tabla 25. Valores de N_p y N_t estimados a partir de las constantes de equilibrio (303 K).

Compuestos	N_p	N_t
Ni(3,5-Br ₂ (SA)-N-TERBA) ₂	0.0898	0.9102
Ni(5-Br(SA)-N-TERBA) ₂	0.1368	0.8632
Ni(5-Br(SA)-N-ISOPA) ₂	0.3647	0.6357
Ni(3,5-Br ₂ (SA)-N-ISOPA) ₂	0.4409	0.5591

Estos resultados confirman el desplazamiento del equilibrio en todos los casos hacia la forma tetraédrica, siendo mayor en los derivados del Terbutilo. Para los dos últimos complejos, debido a la mayor contribución de la especie planar, la especie resultante de la interconversión rápida, presentaría una menor característica pseudotetraédrica. Este hecho se explicaría por la menor distorsión ejercido por el grupo isopropilo con respecto al grupo terbutilo. Estas observaciones están de acuerdo con los espectros electrónicos obtenidos, presentando los complejos derivados de Terbutilo un mayor número de bandas de absorción que los derivados de Isopropilo, que se explicaría en término de la degeneración orbital de los estados ${}^3T_1(F)$, ${}^3T_2(F)$ y ${}^3T_1(P)$, bajo una simetría C_{2v} , tal como muestra la figura 29.

Parámetros de campo cristalino, D_q , B y B' han sido calculados a partir de las energías de las bandas ν_2 y ν_3 , utilizando las ecuaciones de Liehr y Ballhausen (ver apéndice I), bajo la aproximación de una simetría tetraédrica. Los resultados obtenidos se encuentran resumidos en la Tabla 26.

Tabla 26. Parámetros de campo cristalino : D_q , B y B' (cm^{-1}).

Compuestos	ν_1	ν_2	ν_3	D_q	B	B'
$\text{Ni}(5\text{-Br}(\text{SA})\text{-N-ISOPA})_2$	3287	7067	14285	383	777	0.75
$\text{Ni}(3,5\text{-Br}_2(\text{SA})\text{-N-ISOPA})_2$	2935	6452	16181	351	921	0.89
$\text{Ni}(5\text{-Br}(\text{SA})\text{-N-TERBA})_2$	2915	6389	14285	347	795	0.77
$\text{Ni}(3,5\text{-Br}_2(\text{SA})\text{-N-TERBA})_2$	2889	6329	13888	343	769	0.74
$B_0 \text{ Ni(II)} : 1030 \text{ cm}^{-1}$						

Los valores de parámetros cristalinos calculados, están en el rango de valores citados en la literatura para complejos tetraédricos.

Calculadas las energías libres a partir de la ecuación 5, que da cuenta de la interconversión estructural entre especies singletes y tripletes, y además, suponiendo que la contribución de pseudocontacto es despreciable ¹³⁶, la aplicación de la ecuación 4, permite evaluar las constantes de interacción de contacto (a_i) para cada protón del sistema; el uso de esta ecuación, implica conocer los valores de desplazamiento de contacto para cada protón i , que se hace a través de la ecuación 3 correspondiente. Evaluadas las constantes de acoplamiento hiperfinas isotrópica o de interacción de contacto (a_i), el cálculo de las densidades de spin que soporta cada carbono al cual se encuentra unido los protones aromáticos, se hace utilizando la ecuación 10 de Mc. Connell. La Tabla 27, resume los valores de desplazamientos de contacto para cada protón H_i aromático, la constante de acoplamiento hiperfina isotrópica y las densidades de spin de los carbonos en los complejos respectivos.

Tabla 27. Parámetros termodinámicos y estructurales.

COMPUESTOS	ΔG (a)	ΔH_i (b)	H_i (c)	a_i (d)	f_i (1)
Ni(5-Br ₂ (SA)-N-ISOPA) ₂	- 366	+ 12.8	3	- 1.35	+ 6.09
		- 10.2	4	+ 1.07	- 4.76
		- 2.7	6	+ 0.29	- 1.28
Ni(3,5-Br ₂ (SA)-N-ISOPA) ₂	- 144	- 19.3	4	+ 2.12	- 9.66
		- 3.6	6	+ 0.39	- 1.77
Ni(5Br(SA)-N-TERBA) ₂	- 1116	+ 28.7	3	- 2.69	+11.96
		- 22.2	4	+ 2.08	- 9.25
		- 2.2	6	+ 0.20	- 0.90
Ni(3,5-Br ₂ (SA)-N-TRBA) ₂	- 1403	- 21.6	4	+ 1.98	- 8.82
		- 2.7	6	+ 0.25	- 1.11

(a) en calorías, ver texto

(b) en ppm

(c) ver figura I

(d) x 0.1 en Gauss

(e) x 0.001 ver texto.

Los resultados de densidades spin resumidos en la Tabla 27, pueden explicarse considerando que existe densidad de spin no apareada en los carbonos del sistema aromático del complejo, que es transferida desde el centro paramagnético, en este caso Ni(II), vía $d_{\pi} - p_{\pi}$ metal-ligante y transferida a los átomos de hidrógenos por un mecanismo de polarización indirecta $\pi - \sigma$ adquiriendo éste, carácter s, provocando la interacción de contacto. La densidad de spin se localiza en el orbital 2p centrado en el átomo de carbono que se encuentra formando parte del sistema π e interactuando con el enlace C-H mediante un mecanismo análogo al existente en átomos, conocido como reglas de Hund. Estas reglas establecen que el estado de menor energía es el de mayor multiplicidad de spin, es decir, el estado triplete ($S : 1$); en este caso se induce orientación de spin paralela en la región de la nube cercana a él, localizando una densidad de spin neta de signo opuesto en el átomo de hidrógeno (antiparalela). Esta situación se cumple para la posición 3 en el anillo aromático, observándose desplazamientos químicos a alto campo en todos los casos. Situación opuesta ocurre con las posiciones de los carbonos 4 y 6 de los anillos aromáticos, observándose desplazamientos químicos de contacto a bajo campo (orientación paralela); la figura 88, muestra el mecanismo correspondiente.

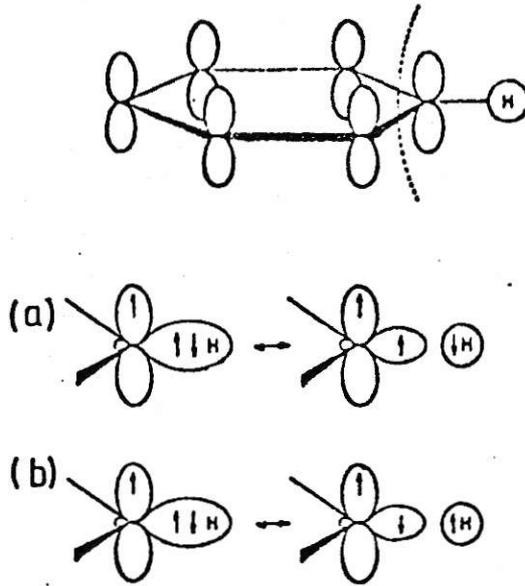


Fig. 88. Mecanismo de interacción de contacto . Contribuyente disociado^{a)} es más estable de acuerdo a las reglas de Hund.

La misma situación puede representarse utilizando estructuras resonantes, situación que se muestra en la figura 89 para los derivados con el bromo en posición 5 .

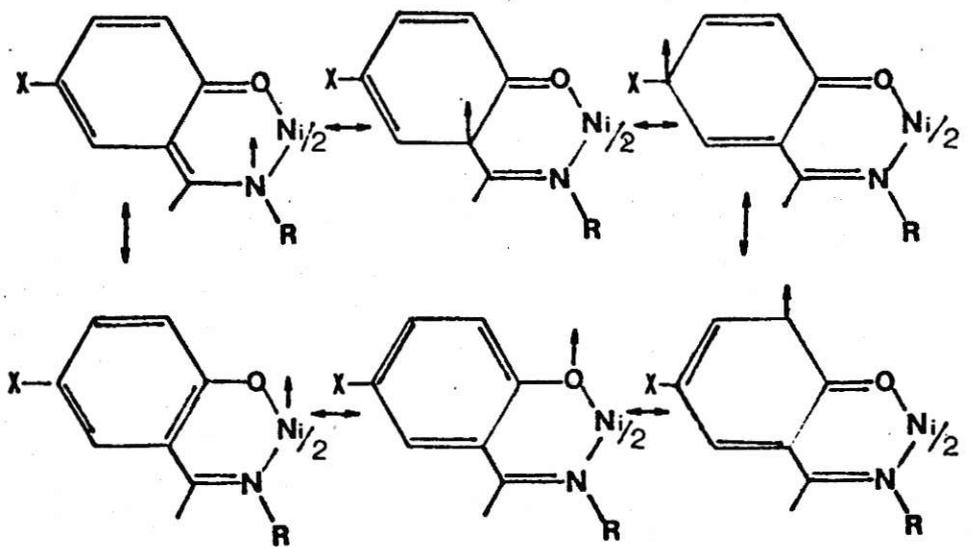


Fig. 89. Mecanismo de interacción de contacto utilizando estructuras resonantes.

La figura 90 nos muestra un "mapeo" de las densidades de spin para los complejos $\text{Ni}(5\text{-Br}(\text{SA})\text{-N-TERBA})_2$ y $\text{Ni}(5\text{-Br}(\text{S}^{\wedge})\text{-N-ISOPA})_2$ comparados con sus análogos : $\text{Ni}(5\text{-CH}_3(\text{SA})\text{-N-TERBA})_2$ y $\text{Ni}(5\text{-CH}_3(\text{SA})\text{-N-ISOPA})_2$ que han sido informados en la literatura¹¹³ ; estos resultados indicarían efectos similares por sustitución en la posición 5 .

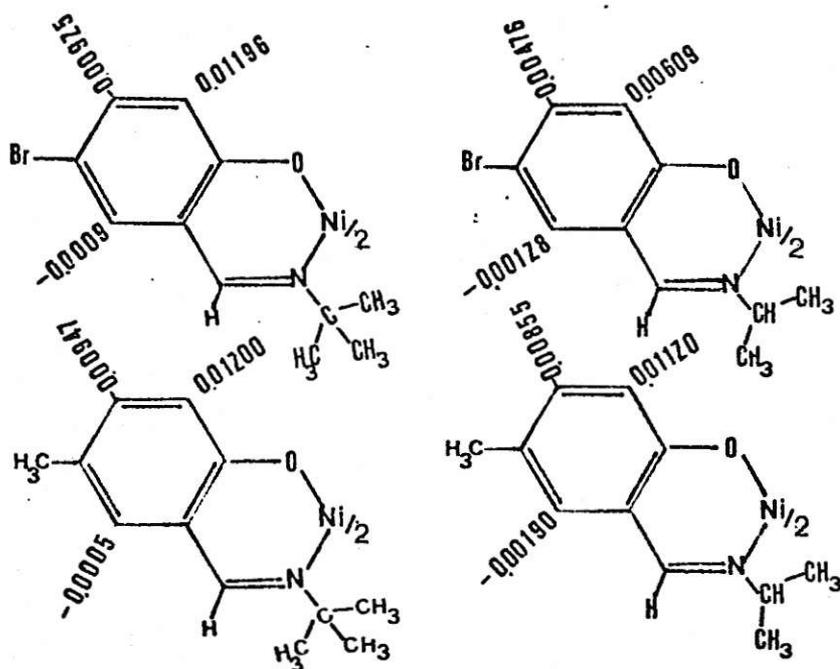


Fig. 90. Mapeo de densidades de spin para complejos del tipo : $\text{Ni}(5\text{-Br}(\text{SA})\text{-N-R})_2$ y $\text{Ni}(5\text{-CH}_3(\text{SA})\text{-N-R})_2$.

La figura 91, muestra el mapeo de densidades de spin para los complejos : $\text{Ni}(3,5\text{-Br}_2(\text{SA})\text{-N-TERBA})_2$ y $\text{Ni}(3,5\text{-Br}_2(\text{SA})\text{-N-ISOPA})_2$.

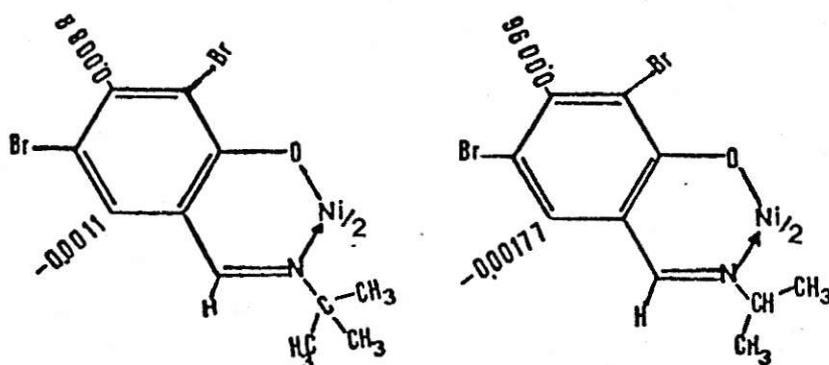


Fig. 91. Mapeo de densidades de spin para complejos del tipo: $\text{Ni}(3,5\text{-Br}_2(\text{SA})\text{-N-R})_2$.

Para los complejos : $\text{Ni}(5\text{-Br}(\text{SA})\text{-N-ISOPA})_2$ y $\text{Ni}(3,5\text{-Br}_2(\text{SA})\text{-N-TERBA})_2$, se han estudiado los desplazamientos químicos en función de la temperatura. Las figuras 58 y 59 resumen los resultados obtenidos y muestran los desplazamientos químicos para los protones 3,4 y 6 del 5-Bromo derivado y los protones del 4 y 6 del 3,5-diBromo derivado. En ambos casos, a medida que la temperatura decrece, se observan corrimientos y ensanchamientos de las señales correspondientes. Se ha graficado los desplazamientos de contacto en función de la temperatura y los resultados obtenidos se muestran en las figuras 92 y 93 respectivamente.

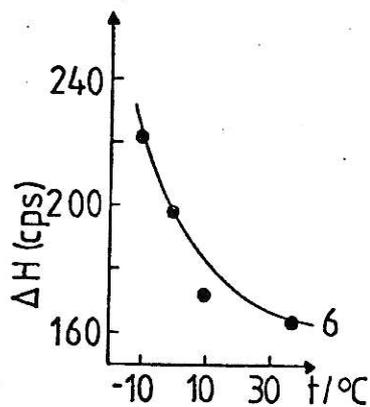
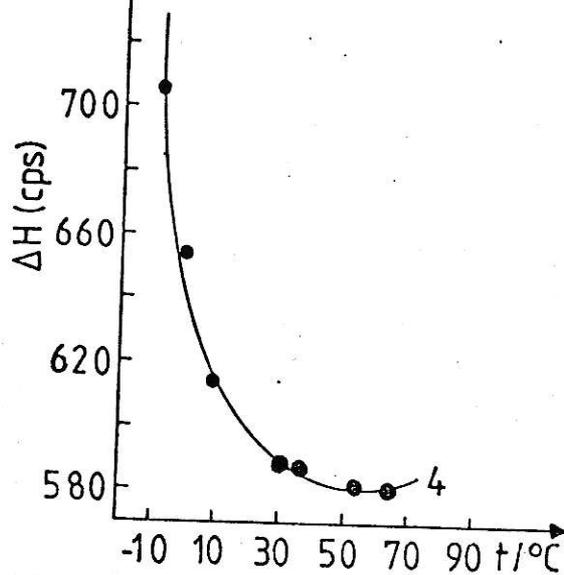
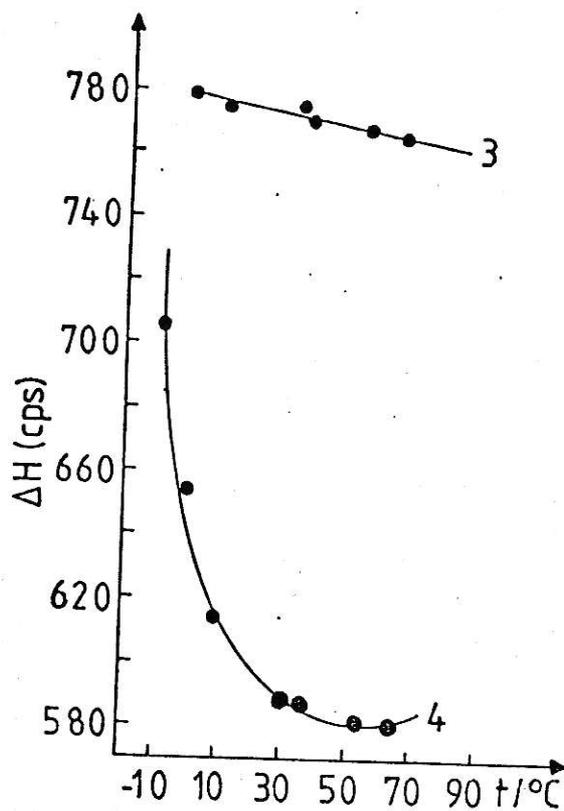


Fig. 92. Gráficos de desplazamiento de contacto en función de la temperatura, para los protones 3, 4 y 6 en el complejo : $\text{Ni}(5\text{-Br}(\text{SA})\text{-N-ISOPA})_2$.

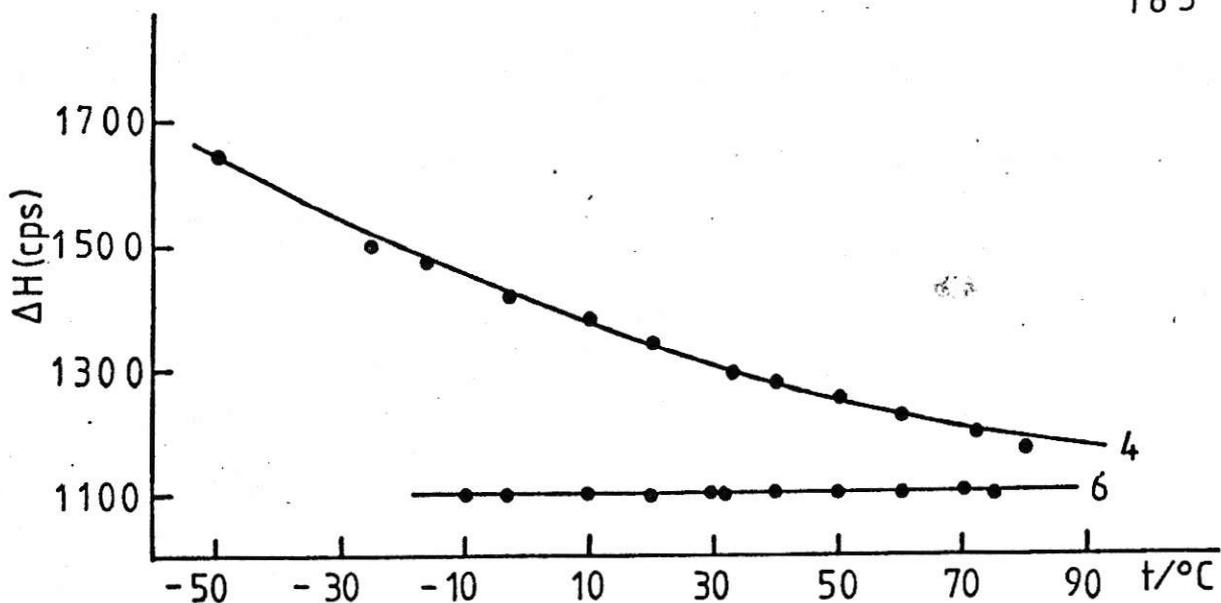


Fig. 93. Gráfico de desplazamiento de contacto en función de la temperatura para los protones 4 y 6 en el complejo : $\text{Ni}(3,5\text{-Br}_2(\text{SA})\text{-N-TERBA})_2$.

Para el complejo $\text{Ni}(5\text{-Br}(\text{SA})\text{-N-ISOPA})_2$, la curva tiende a aproximarse a un máximo en el rango de 30 a 60°C, que está de acuerdo a la ecuación 6, sin embargo, por debajo de 30°C, existe una situación que es incompatible con la ecuación. Para el complejo $\text{Ni}(3,5\text{-Br}_2(\text{SA})\text{-N-TERBA})_2$ se presentaría la misma situación, aunque la tendencia hacia el máximo sobre los 30°C es menos clara que en el caso anterior. Los resultados obtenidos y en particular el comportamiento bajo los 30°C, puede atribuirse a un cambio en la estructura del complejo, originando especies asociadas con características pseudooctaédricas, esto es, por interacción axial del ión metálico con átomos de oxígeno donores de moléculas adyacentes⁷³.

Las figuras 94 y 95, muestran gráficos de desplazamientos de contacto en función del inverso de la temperatura (1/T), para los complejos : $\text{Ni}(5\text{-Br}(\text{SA})\text{-N-ISOPA})_2$ y $\text{Ni}(3,5\text{-Br}_2(\text{SA})\text{-N-TERBA})_2$.

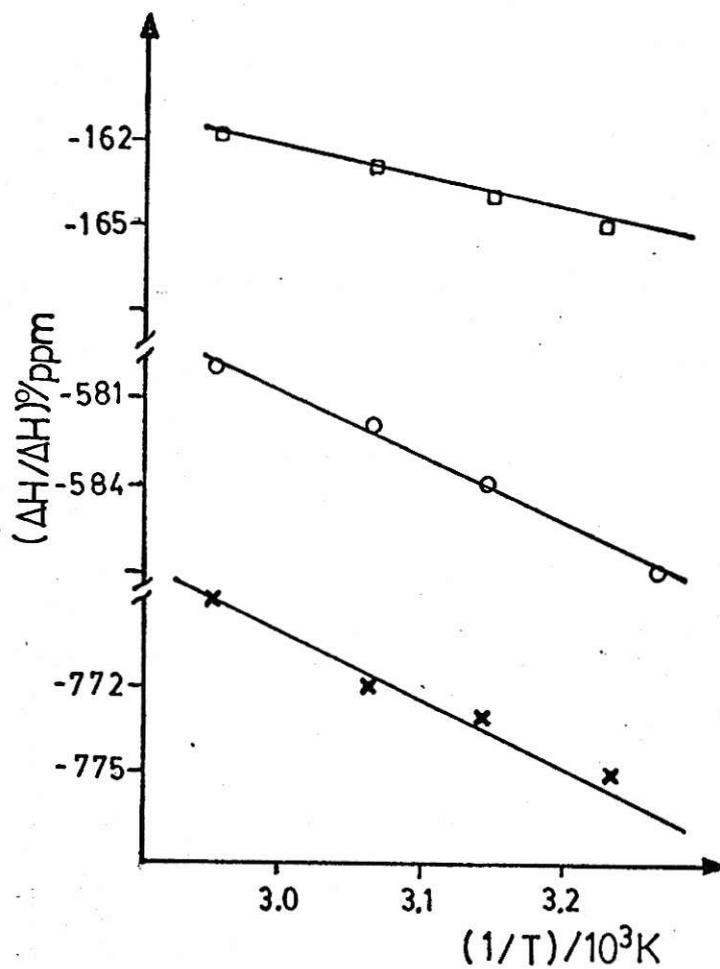


Fig. 94. Gráfico de desplazamiento de contacto vs $1/T$ para el complejo : $\text{Ni}(5\text{-Br(SA)-N-ISOPA})_2$. (O) protón 6; (□) protón 4; (x) protón 3.

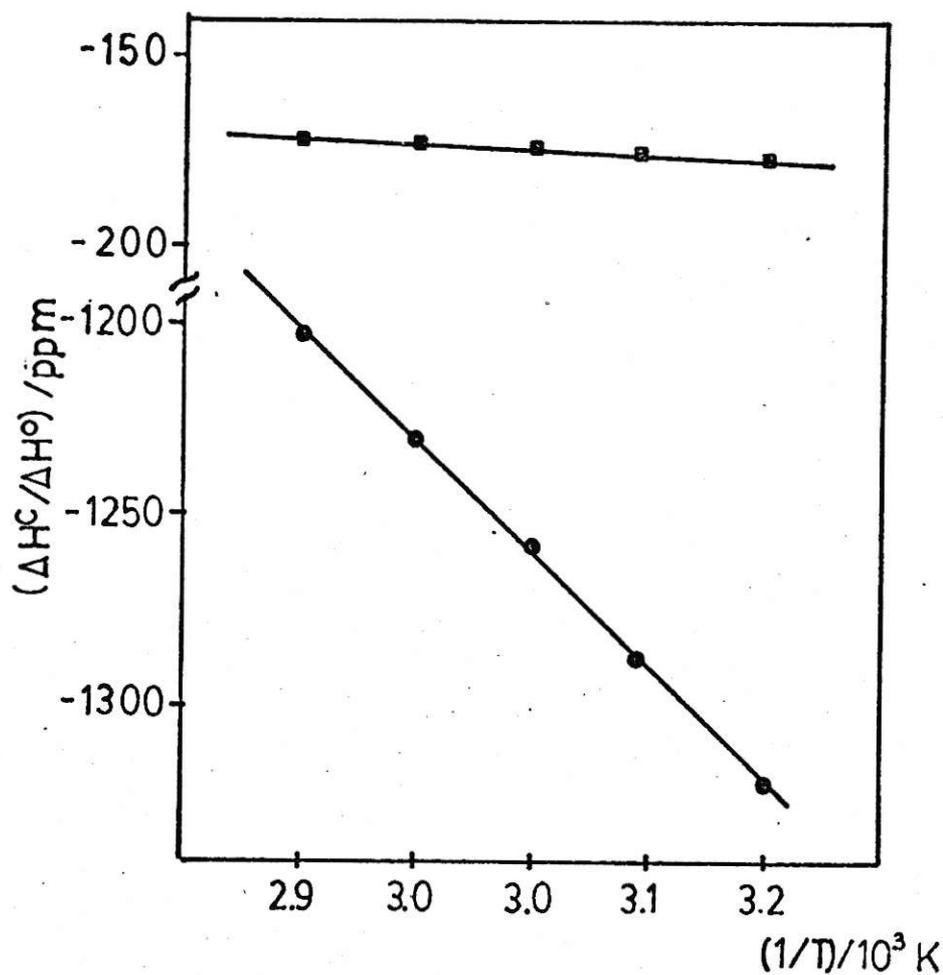


Fig. 95. Desplazamientos de contacto vs $1/T$ para el complejo : $\text{Ni}(3,5\text{-Br}_2(\text{SA})\text{-N-TERBA})_2$. (\blacksquare) protón 6; (\bullet) protón 4.

Según estos gráficos, en el rango de 30-60°C se obtiene una relación lineal, lo que es esperado de acuerdo a la ley de Curie, esto es, considerando que el desplazamiento de contacto es directamente proporcional al inverso de la temperatura ($1/T$) (ver ecuación 4) y a su

vez proporcional a la susceptibilidad magnética ($\Delta H \propto 1/T \propto \chi$). Los resultados muestran que el desplazamiento de contacto para el protón $\underline{6}$, prácticamente es independiente de la temperatura. Por otro lado, los gráficos muestran un intercepto diferente de cero, lo que indicaría que no obedece estrictamente la ley de Curie, estas observaciones también han sido realizadas en sistemas análogos y varias explicaciones se encuentran en la literatura^{136,137}, sin embargo, en este caso para justificar el fenómeno observado, se necesitaría complementar los resultados obtenidos con otros estudios. Llama la atención el gran valor del intercepto para estos derivados bromados, sin embargo, estudios de efectos de sustitución en el anillo del salicilaldehído en complejos de cobalto también se han realizado las mismas observaciones¹³⁸.

Los complejos de cobre sin excepción, mostraron en el espectro de resonancia magnética nuclear de protones, ensanchamientos de señales, indicando el carácter paramagnético de estos complejos; datos de ultravioleta visible confirmaron tales resultados, tal como se observa en las figuras 60 y 61, los cuales muestran espectros característicos de especies pseudotetraédricas distorsionadas, observándose bandas en la región de $12800-15870 \text{ cm}^{-1}$ asignada a la transición electrónica ${}^2B_1 \leftarrow {}^2B_2$ y $22200-20830 \text{ cm}^{-1}$ asignada a la transición electrónica ${}^2A_1 \leftarrow {}^2B_2$, desdoblamiento de niveles provenientes del estado basal 2T y del estado excitado 2E ; resultados detallados se muestran en la Tabla 20 y el diagrama de energía en la figura 39.

4.5.2. Propiedades espectrales y electroquímicas en solución.

El interés se centró en aquellos complejos que presentaron una buena solubilidad en N,N'dimetilformamida (DMF), correspondiendo a la serie de complejos de níquel (II) y cobre (II) derivados de las siguientes bases de Schiff tetradentadas:

N,N'-bis-(5-bromosaliciliden)-1,2-diaminoetano ($5\text{BrSA})_2\text{En}$);

N,N'-bis-(3,5-dibromosaliciliden)-1,2-diaminoetano($3,5\text{Br}_2\text{SA})_2\text{En}$);

N,N'-bis-(5-Bromosaliciliden)-1,3-diaminopropano($(5\text{BrSA})_2\text{Pn}$);

N,N'-bis-(3,5-dibromosaliciliden)-1,3-diaminopropano($(3,5\text{Br}_2\text{SA})_2\text{Pn}$). De acuerdo con los resultados obtenidos y resumidos en la Tabla 21, se interpretaron con la intención de establecer relaciones entre la estructura en solución y la capacidad de los ligandos para estabilizar estados de oxidación altos como bajos del ión metálico central.

En esta Tabla se encuentran las bandas d-d para complejos de níquel(II) y cobre (II) con las asignaciones correspondientes, las cuales permiten deducir la existencia de especies planares o tetraédricas en solución. Los espectros electrónicos en solución indicarían una estructura cuadrada plana para los complejos $\text{Ni}(5\text{-BrSA})_2\text{En}$ y $\text{Ni}(3,5\text{Br}_2\text{SA})_2\text{Pn}$, puesto que, presentan una sola banda asignada a la transición ${}^1\text{B}_{1g} \leftarrow {}^1\text{A}_{1g}$. Este hecho está de acuerdo con lo informado para compuestos similares⁹². Para el complejo $\text{Ni}(5\text{BrSA})_2\text{Pn}$ el espectro electrónico, sugiere una estructura pseudotetraédrica; la banda de absorción ubicada en la posición de 6900 cm^{-1} es asignada a la transición ${}^3\text{A}_2(\text{F}) \leftarrow {}^3\text{T}_1(\text{F})$; en la región de los $15000\text{-}17000\text{ cm}^{-1}$ presenta una banda de absorción desdoblada, que puede ser asignada a la transición ${}^3\text{T}_1(\text{P}) \leftarrow {}^3\text{T}_1(\text{F})$; el

desdoblamiento se puede explicar en términos del acoplamiento spin-orbita⁶⁵. Por otra parte, el complejo $\text{Ni}(3,5\text{Br}_2\text{SA})_2\text{En}$ muestra también un espectro característico de especie pseudotetraédrica con absorciones a los 14700 y 7000 cm^{-1} asignadas a las transiciones ${}^3\text{A}_2(\text{F}) \leftarrow {}^3\text{T}_1(\text{F})$ y ${}^3\text{T}_1(\text{P}) \leftarrow {}^3\text{T}_1(\text{F})$ ⁶⁵; una banda débil ubicada en los 20800 cm^{-1} puede ser asignada a una transición prohibida por spin ${}^1\text{T}_2(\text{D}) \leftarrow {}^3\text{T}_1(\text{F})$.

Para los complejos $\text{Cu}(5\text{BrSA})_2\text{En}$ y $\text{Cu}(5\text{BrSA})_2\text{Pn}$ los espectros electrónicos dan cuenta de una estructura plana cuadrada con bandas de absorción en la región de los 16000 a 18000 cm^{-1} que puede ser asignada a la transición ${}^2\text{A}_{1g} \leftarrow {}^2\text{B}_{1g}$ ⁶⁵.

La misma Tabla 21, muestra resultados de voltametría cíclica; los complejos $\text{Cu}(3,5\text{Br}_2\text{SA})_2\text{En}$ y $\text{Cu}(3,5\text{Br}_2\text{SA})_2\text{Pn}$ fueron insolubles en N,N'-dimetilformamida y voltamogramas cíclicos no fueron registrados.

Para complejos de cobre con puentes dimetilen (En) y trimetilen (Pn), el carácter estructural más importante, es su estereoquímica planar en solución de N,N'-dimetilformamida, como es posible deducir a partir de las bandas d-d descritas en la Tabla 21³.

Voltamograma cíclico para el complejo $\text{Cu}(5\text{BrSA})_2\text{Pn}$ se muestra en la figura 96.

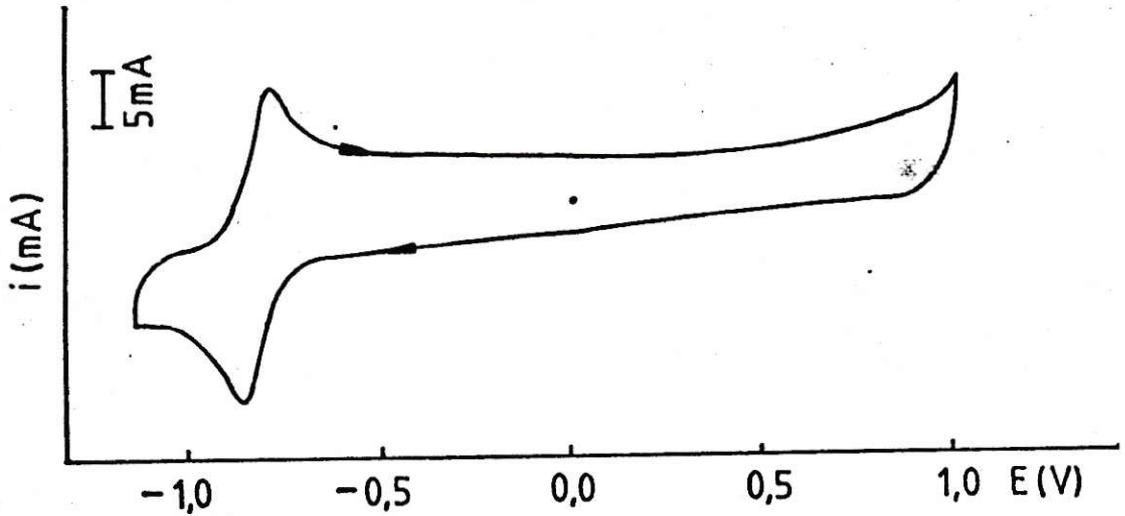


Fig. 96. Voltamograma cíclico para el complejo $\text{Cu}(\text{5BrSA})_2\text{Pn}$ en $\text{N,N}'$ dimetilformamida y LiClO_4 0.1M. Velocidad de barrido 100 mV/s. Intensidad 5 mA/cm.

Se puede observar que existe un pico de reducción (E_{pc}) en -0.86 V y un pico de oxidación (E_{pa}) en -0.80 V, con una separación de 60 mV, que se mantiene constante al variar la velocidad de barrido, tal como se indica en la figura 97.

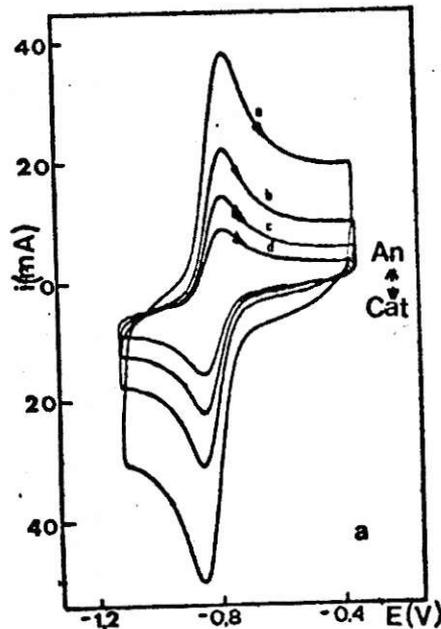


Fig. 97. Voltamogramas cíclicos: $\text{Cu}(\text{5BrSA})_2\text{Pn}$ en $\text{N,N}'$ dimetilformamida y LiClO_4 0.1M. Velocidades : a) 500, b) 200, c) 100 y d) 50 mV/s. Intensidad 5 mA/cm.

En la figura 98 se puede apreciar que la función corriente versus velocidad (criterio de Nicholson-Shain), es lineal e independiente de la velocidad¹³⁹.

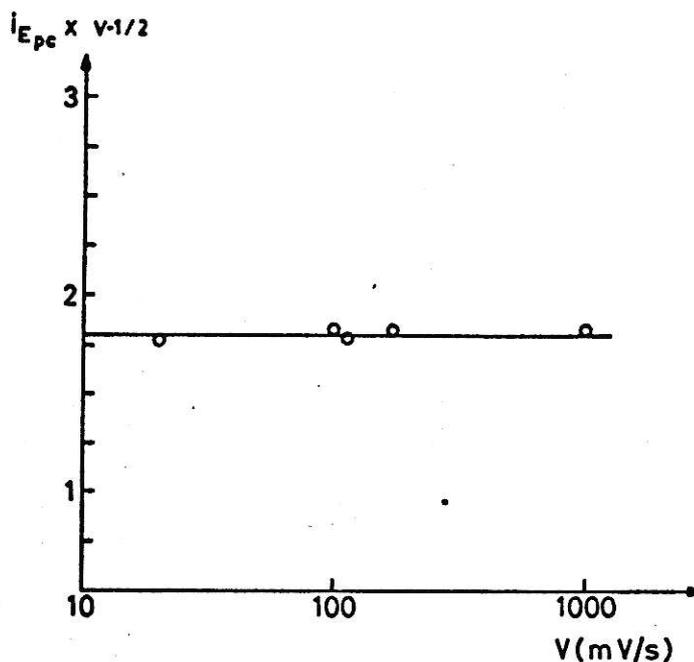


Fig. 98. Gráfico de Nicholson-Shain ($i_{E_{pc}}$: intensidad pico catódico).

Los hechos descritos, son consistentes con una reacción reversible, que correspondería al proceso de reducción de Cu(II)-Cu(I). La curva de polarización en barrido catódico utilizando electrodo de trabajo de platino, indica que el potencial de reducción se encuentra centrado en -0.96 V; electrólisis a potencial regulado a este valor, indica que en el proceso de reducción hay involucrado un mol de electrones por mol de complejo inicial, con cambio en la coloración de la solución de verde a amarillo. El complejo de Cu(I) formado, en barrido anódico es oxidado totalmente, esto es, por la semejanza del espectro electrónico con el inicialmente obtenido, indicando que el proceso es además,

químicamente reversible. Este resultado es comparable con otros, en que el Cu(II) coordinado como bis-quelato o complejo macrocíclico experimenta un proceso electroquímicamente reversible.

El comportamiento electroquímico para el complejo $\text{Cu}(5\text{BrSA})_2$ En se muestra en la figura 99; se observan dos ondas con potenciales centrados en -0.68 y -1.01 V respectivamente (vs ECS); para cada una de ellas, la separación de los picos es mayor que 100 mV y aumenta con la velocidad de barrido, lo cual indicaría un proceso cuasi-reversible; a altas velocidades de barrido, el segundo pico de reducción se observa bastante agudo. La curva de polarización en barrido catódico (Platino vs Platino) indican que los potenciales de reducción de los dos procesos se encuentran en -0.7 V y -1.1 V; electrólisis a potencial regulado en -0.7 V indica un proceso a 1 electrón, con cambio del color de la solución de un verde petróleo a verde claro sin depósito de cobre metálico; la electrólisis a potencial regulado a -1.0 V correspondiente al segundo pico de reducción, permite observar el depósito de cobre metálico con cambio de color de la solución de verde claro a amarillo; medidas coulométricas indican que el proceso es aun electrón. Electrólisis a potencial regulado en barrido anódico a -0.6 V regenera el complejo inicial de color verde petróleo, siendo el proceso a dos electrones. Medidas de ultravioleta-visible de las soluciones reducidas, indican para el primer proceso un máximo de absorción en la región de los 400 nm y para el segundo proceso un espectro similar al observado para el ligante libre. De acuerdo a los resultados anteriores, permiten establecer que el primer proceso correspondería a la cupla Cu(II)/Cu(I) y el segundo a la cupla Cu(I)/Cu(0) , esto es, por el espectro característico de Cu(I) en la zona

ultravioleta y por otra parte la desmetalización del complejo produciendo cobre metálico y base de Schiff libre. El hecho de regenerar el complejo indicaría que los complejos pueden obtenerse electrosintéticamente a partir del ligante libre y cobre metálico siendo el proceso a dos electrones químicamente reversible. Para compuestos análogos, este comportamiento no ha sido observado, e indicaría la importancia en el diseño del ligante en las propiedades que manifiesta el complejo, en este caso particular, la sustitución de átomos de bromo en el anillo del salicilaldehído.

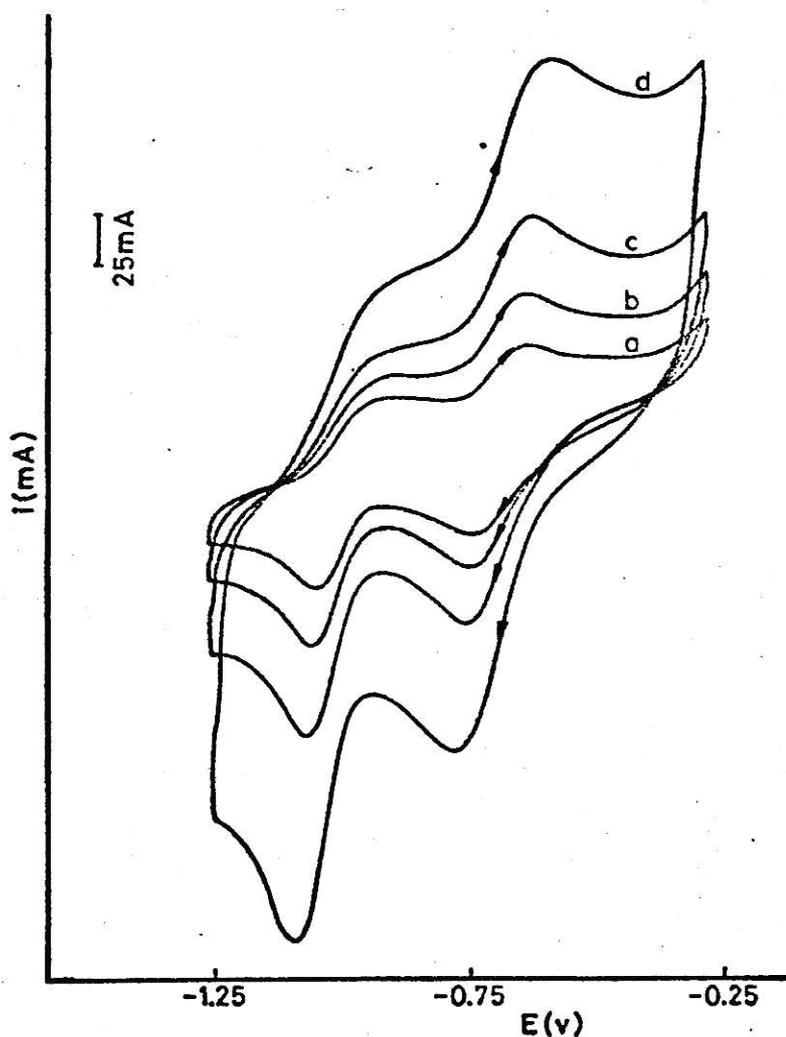
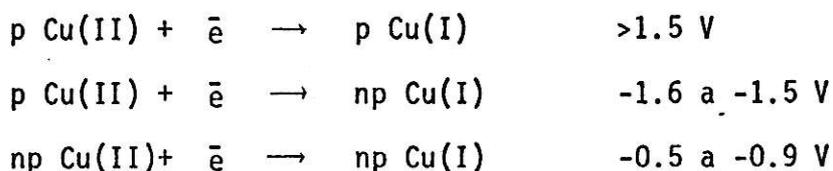


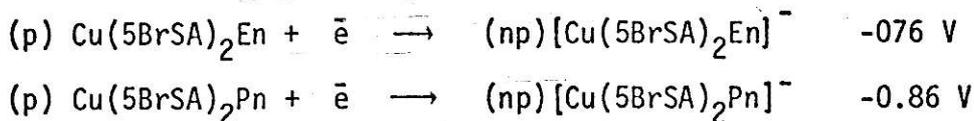
Fig.99. Voltamogramas cíclicos: $\text{Cu}(\text{5BrSA})_2\text{En}$ en $\text{N,N}'$ -dimetilformamida y LiClO_4 0.1 M. Velocidades: a) 50, b) 100, c) 200 y d) 500 mV/s. Intensidad 25 mA/cm.

Patterson y Holm³, han informado de la existencia de una relación entre estructura y rango de potencial al cual una reacción se produce. Aceptando que el Cu(I) está tetracoordinado al ligando, los criterios serían:



(p : planar; np : no planar)

Inicialmente, los complejos $\text{Cu(5BrSA)}_2\text{En}$ y $\text{Cu(5BrSA)}_2\text{Pn}$, muestran espectros característicos de especies planares (Tabla 21), admitiendo este criterio, ambos complejos obtenidos en el proceso de reducción de Cu(II)/Cu(I) serían distorsionados, siendo el proceso de estabilización de Cu(I) más favorable para el complejo $\text{Cu(5BrSA)}_2\text{En}$ que $\text{Cu(5BrSA)}_2\text{Pn}$. Las siguientes semirreacciones muestran tales procesos :



De acuerdo a estos resultados, ambas especies reducidas tienen potenciales de oxidación en el rango que presentan los metales ($M^0/M(\text{II})$), siendo la especie $[\text{Cu(5BrSA)}_2\text{Pn}]^-$ más reductora que $[\text{Cu(5BrSA)}_2\text{En}]^-$ por lo tanto más fácil de oxidar a $\text{Cu(5BrSA)}_2\text{Pn}$. La mayor distorsión de la especie reducida de este último complejo se explicaría por la mayor flexibilidad del puente metilénico proveniente de la diamina precursora. Las soluciones que contienen a las especies reducidas expuestas

al aire fueron fácilmente oxidadas, volviendo al color inicial, hecho que confirma las observaciones anteriores.

Datos espectrales, estructurales y electroquímicos comparativos para complejos tetracoordinados se muestran en la Tabla 8. Se puede observar que el ligante en el complejo $\text{Cu}(\text{5BrSA})_2\text{En}$ estabiliza $\text{Cu}(\text{I})$ a un potencial con valor más positivo con respecto a $\text{Cu}(\text{Salen})$ ($\text{Cu}(\text{SA})_2\text{En}$) y sus compuestos análogos. Cambios estructurales afectan los potenciales y en este caso las diferencias observadas derivan de efectos electrónicos y/o estéricos impuesto por el sustituyente bromo.

En la figura 100, se muestran voltamogramas cíclicos para el complejo $\text{Ni}(\text{5BrSA})_2\text{En}$.

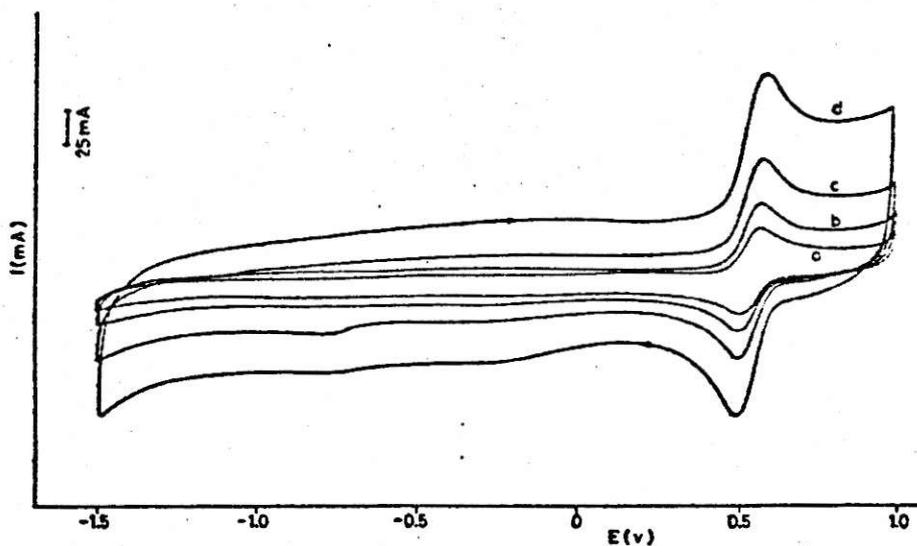


Fig. 100. Voltamogramas cíclicos : $\text{Ni}(\text{3,5Br}_2\text{SA})_2\text{En}$, en DMF y LiClO_4 0.1 M. Velocidades : a) 50, (b) 100, c) 200 y d) 500 mV/s. Intensidad 25 mA/cm.

El voltamograma cíclico, muestra un sólo proceso de transferencia electrónica a un potencial de 0.54 V, siendo la separación de pico de 60 mV y no se observa corrimientos de los picos al aumentar la velocidad de barrido, lo que indicaría que el proceso es electroquímicamente reversible. La curva de polarización en barrido anódico utilizando electrodo de platino, indica que el potencial de oxidación se encuentra centrado en 0.55 V. La electrólisis a potencial regulado a este potencial, indica la transferencia de 1 mol de electrones por mol de complejo inicial, con cambio de color de la solución de amarillo a amarillo oscuro. El espectro ultravioleta-visible de la solución oxidada muestra una fuerte absorción en los 380 nm atribuible a transferencia de carga y otra banda débil en los 900 nm a banda d-d del átomo metálico, sin embargo, no permite establecer una conclusión acerca de la estructura de la especie en solución. La electrólisis en barrido catódico a 0.51 V, la solución reducida vuelve al color amarillo obteniéndose el mismo espectro electrónico del complejo inicial. Medidas coulométricas indican la transferencia de 1 mol de electrones por mol de complejo reducido. Estas observaciones permiten deducir que el proceso es además químicamente reversible. Los hechos analizados anteriormente permite asignar la cupla al proceso Ni(II)/Ni(III).

El complejo $\text{Ni}(\text{5BrSA})_2\text{Pn}$, presenta un comportamiento análogo al complejo $\text{Ni}(\text{3,5Br}_2\text{SA})_2\text{En}$. El voltamograma cíclico muestra un proceso de transferencia electrónica centrado en 0.52 V siendo la separación de picos de 60 mV y no se observa corrimientos de los picos al aumentar la velocidad de barrido. Este hecho indica que el proceso es electroquímicamente reversible. La curva de polarización en barrido

anódico usando electrodo de platino indica que el potencial de oxidación se encuentra en 0.5 V. Electrólisis a potencial regulado a este valor de potencial, muestra un cambio de color de la solución inicial del complejo de verde a amarillo oscuro; medidas coulométricas indican la transferencia de 1 mol de electrones por mol de complejo inicial oxidado. El espectro ultravioleta visible de la solución resultante también muestra una fuerte banda de absorción centrada en 400 nm y desplazada a mayor longitud de onda que en el complejo inicial, atribuida a transferencia de carga; la banda en la región de los 900 nm también se presenta y las dificultades son las mismas, para realizar una asignación tentativa de la estereoquímica de la especie presente en la solución oxidada. Electrólisis a potencial regulado a 0.45 V, en barrido catódico, la solución vuelve al color inicial del complejo (verde) y el espectro electrónico es análogo. Medidas coulométricas indican la transferencia de 1 mol de electrones por mol de complejo reducido.

Estas observaciones y el comportamiento similar con respecto al complejo $\text{Ni}(3,5\text{Br}_2\text{SA})_2\text{En}$, permiten deducir que el proceso es además químicamente reversible y es asignado a la cupla Ni(II)/Ni(III) .

En la figura 101, se muestra el comportamiento electroquímico para el complejo $\text{Ni}(3,5\text{Br}_2\text{SA})_2\text{Pn}$.

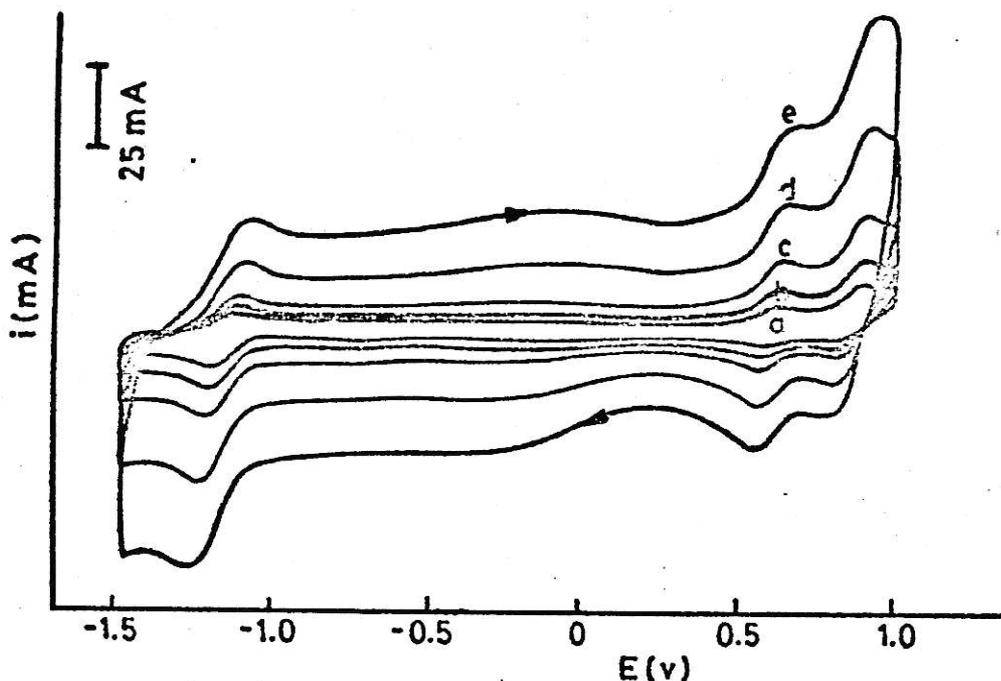


Fig. 101. Voltamogramas cíclicos : $\text{Ni}(3,5\text{Br}_2\text{SA})_2\text{Pn}$ en DMF y LiClO_4 0.1 M. Velocidades : a) 50, (b) 100, (c) 200, (d) 500 y (c) 1000 mV/s. Intensidad : 25 mA/cm.

El comportamiento electroquímico que presenta, es diferente a los anteriores, observándose en la zona de oxidación Ni(II)/Ni(III) dos procesos redox a 0.57 y 0.83 V (E°), con una separación de pico de 60 mV, independiente de la velocidad de barrido; por otro lado al potencial de -1.19 V (E°), presenta otro proceso redox con una separación de pico de 60 mV con leve corrimiento de pico a altas velocidades de barrido. Estos sugieren que los tres procesos son electroquímicamente reversible. Curvas de polarización en electrodo de platino (v/s ECS) en barrido catódico, indica que el potencial de reducción del último proceso se encuentra centrado en -1.1 V; la misma, pero en barrido anódico indica que los potenciales de oxidación en la región de Ni(II)/Ni(III) se encuentran en los 0.5 y 0.8 V respectivamente. Electrólisis a potencial

controlado en barrido catódico a -1.1 V, produce un cambio de color de la solución inicial de amarillo a amarillo verdoso; medidas culométricas indican para este proceso la transferencia de 1 mol de electrones por mol de complejo reducido. Espectro ultravioleta-visible de esta última solución, muestra una banda asimétrica con un máximo de absorción alrededor de 550-600 nm. El producto obtenido fue altamente sensible al oxígeno, volviendo al color de la solución de partida; para una mayor precisión en las medidas debido a estos inconvenientes, se hizo circular nitrógeno previamente por una trampa de sulfato de cromo (III) en medio sulfúrico, antes de hacerlo pasar por el horno que contenía una trampa de virutas de cobre electrolítico recién preparada a una temperatura aproximada de 450°C con el objeto de eliminar las trazas de oxígeno.

Electrólisis a potencial controlado de la solución reducida resultante en barrido anódico a 0.5 V, produce un cambio de color de la solución de amarillo verdoso a amarillo oscuro; medidas culométricas indican la transferencia de 2 mol de electrones por mol de complejo inicial que es oxidado; espectros ultravioleta-visible de esta solución, muestra un comportamiento análogo a las soluciones que contienen las especies de Ni(III) de los complejos $\text{Ni}(3,5\text{Br}_2\text{SA})_2\text{En}$ y $\text{Ni}(5\text{BrSA})_2\text{Pn}$ analizados anteriormente.

Finalmente, electrólisis a potencial controlado a 0.8 V en barrido anódico produce un cambio de color de la solución de amarillo oscuro a amarillo; medidas culométricas indican la transferencia de 4 mol de electrones por mol de complejo que es oxidado; espectro ultravioleta-visible de esta solución no muestra características muy

diferentes al complejo inicial.

Las observaciones experimentales realizadas, permiten hacer las siguientes asignaciones :

- a) El proceso redox a -1.19 V (E°) correspondería a la cupla Ni(I)/Ni(II) las medidas culométricas y el hecho de obtener por oxidación el complejo inicial, confirma esta asignación; la sensibilidad a la oxidación debería a que la especie reducida sería un agente reductor muy poderoso presentando un valor de potencial de oxidación muy positivo, encontrándose en los valores que presentan los metales; por otra parte, los espectros electrónicos sugieren que la banda asimétrica observada es característica de la especie planar con configuración electrónica d^9 para el ión metálico central.
- b) El proceso redox centrado en 0.5 V correspondería a la cupla Ni(II)/Ni(III); esta asignación se encuentra apoyada por las medidas culométricas y el espectro electrónico de la solución resultante sería análogo al que presentan los complejos $Ni(3,5-Br_2SA)_2En$ y $Ni(5BrSA)_2Pn$ los cuales sólo estabilizan Ni(III) obteniéndose también en este caso una solución de color amarilla oscura.
- c) El proceso redox observado a 0.8 V presenta un comportamiento interesante y difícil de interpretar, sin embargo, por comparación con el comportamiento electroquímico del complejo $Ni(sacac)_2En$ (derivado de acetilacenoato y etilendiamina¹⁴⁰), permite sugerir que ocurriría un mecanismo de oxidación del tipo ECE, en el cual se encontrarían involucradas dos etapas de transferencia electrónica con igual número de electrones, antecediendo a la segunda una reacción química; estudios

más detallados permitirían confirmar dicha hipótesis.

El comportamiento electroquímico del complejo $\text{Ni}(\text{5BrSA})_2\text{En}$ se muestra en la figura 102.

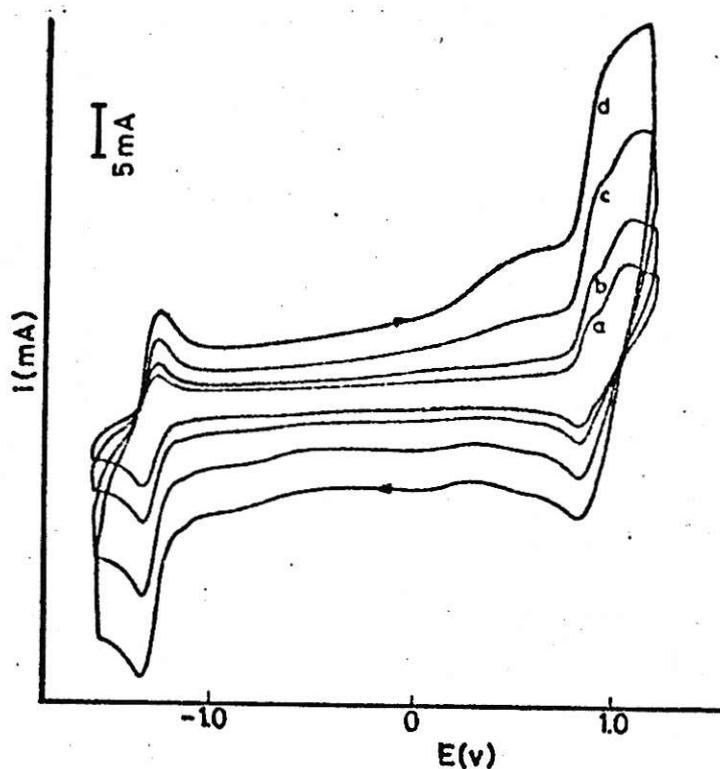


Fig. 102. Voltamogramas cíclicos : $\text{Ni}(\text{5BrSA})_2\text{En}$ en DMF y LiClO_4 0.1 M. Velocidades : a) 100, (b) 200, (c) 500 y (d) 1000 mV/s. Intensidad 5 mA/cm.

Como se puede observar en la figura 102; el comportamiento es parecido al complejo $\text{Ni}(\text{3,5Br}_2\text{SA})_2\text{Pn}$; presenta dos procesos redox a -1.33 y 0.85 V (E°), con una separación de picos de 60 mV, que se mantiene constante a diferentes velocidades de barrido y otro a $1.0\text{V}(E^\circ)$

el cual sólo presenta el pico de oxidación; estas observaciones permiten inferir que los dos procesos inicialmente descritos son electroquímicamente reversibles y el último presenta un comportamiento irreversible. Curva de polarización en barrido anódico en electrodo platino (vs ECS) indica un potencial de reducción centrado en -1.3 V; la misma pero en barrido anódico indican potenciales de oxidación a 0.8 y 0.95 V. Electrólisis a potencial regulado a -1.3 V produce un cambio de color de la solución de naranja a pardo claro; medidas coulométricas indican la transferencia de 1 mol de electrones por mol de complejo reducido; el producto obtenido mostró ser sensible a la oxidación, obteniéndose al espectro electrónico del complejo de partida. Electrólisis a potencial regulado a 0.8 V produce un cambio de color de la solución de pardo claro a amarillo obscuro; medidas coulométricas indican la transferencia de 2 mol de electrones por mol de complejo reducido que es oxidado; por otra parte, electrólisis a potencial regulado a 0.95 V, produce cambio de color de la solución de amarillo obscuro a amarillo; medidas coulométricas, indican la transferencia de 4 mol de electrones por mol de complejo que es reoxidado.

Los espectros electrónicos para las soluciones oxidadas fueron similares a los observados para el complejo $\text{Ni}(3,5\text{Br}_2\text{SA})_2\text{Pn}$.

Las observaciones experimentales descritas y el comportamiento electroquímico similar al complejo $\text{Ni}(3,5\text{Br}_2\text{SA})_2\text{Pn}$, permiten realizar las siguientes asignaciones:

- a) El proceso redox a -1.33 V (E°), correspondería a la cupla $\text{Ni}(\text{I})/\text{Ni}(\text{II})$. Medidas coulométricas y los espectros electrónicos confirman la asignación.

- b) El proceso redox a 0.8 V (E°) correspondería a la cupla Ni(II)/Ni(III), al igual que el caso anterior, medidas coulométricas y espectros electrónicos confirman la asignación.
- c) El proceso de oxidación a 1.0 V a 4 electrones, también involucraría un mecanismo de oxidación del tipo ECE¹⁴⁰, sin embargo, es necesario mayor información para confirmar dicha hipótesis.

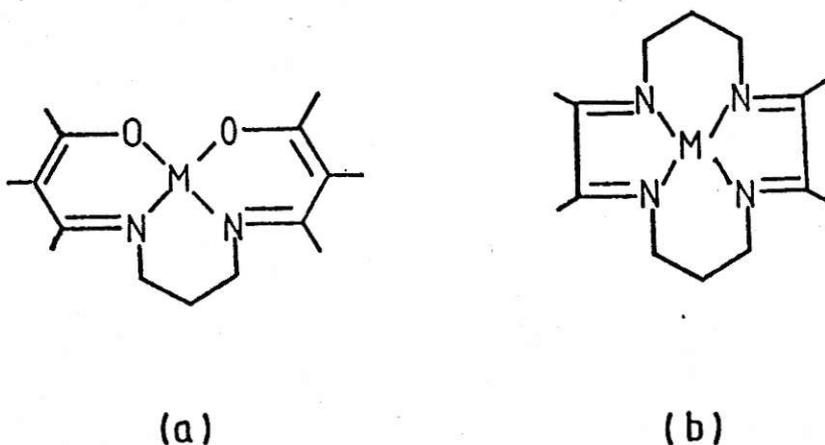
El análisis de los resultados obtenidos, sugiere que para el caso de los complejos de Ni(II), sus estructuras en solución, condiciona la estabilización de estados de oxidación I y/o III en las condiciones experimentales de estudio. Así para los complejos cuya estructura es seudotetraédrica, $Ni(3,5Br_2SA)_2En$ y $Ni(5BrSA)_2Pn$, sólo se observa la oxidación a la especie Ni(III) a un valor aproximado de 0.5 V (E°); para los complejos cuya estructura es planar, $Ni(5BrSA)_2En$ y $Ni(3,5Br_2SA)_2Pn$, se observa la estabilización de los estados de oxidación I y III, siendo los valores en este caso diferentes a las especies seudotetraédricas.

La correlación entre datos de voltametría cíclica y datos espectroscópicos encontrarían explicación, suponiendo que el tamaño del hueco originado por la estructura del complejo en solución y ocupado por el ión Ni(II) coordinado a la esfera de coordinación N_2O_2 , estaría jugando un papel importante. El tamaño del hueco originado por la estructura seudotetraédrica sería menor que la estructura planar, por lo tanto, sólo podría estabilizar el Ni(III), el cual tiene un menor tamaño que el ión Ni(I).

Tabla 29. Datos de E° para la cupla Ni(II)/Ni(I).

Compuestos	E°/V	Estructura
$Ni(5BrSA)_2En$	-1.33	Planar
$Ni(3,5Br_2SA)_2Pn$	-1.19	Planar

La comparación de los potenciales, indicarían que el complejo $Ni(3,5Br_2SA)_2Pn$ tiene un proceso de estabilización más favorable que el complejo $Ni(5BrSA)_2En$; invirtiendo los procesos, la especie $[Ni(5BrSA)_2En]^-$ sería la más reductora, por lo tanto, la más fácil de oxidar; las razones podrían encontrarse en el aumento de la cadena metilénica, que hace aumentar el efecto quelato del sistema, adquiriendo más característica de estructura macrocíclica. Se pueden comparar los potenciales del complejo $Ni(3,5Br_2SA)_2Pn$ con los de un macrociclo tipo como es el que muestra la figura 103.

Fig. 103. a) $Ni(3,5Br_2SA)_2Pn$; b) Macrociclo.

El poder estabilizante del ligante para Ni(III) bajo las condiciones de este estudio, permiten establecer el orden que se indica en la Tabla 28.

Tabla 28. Datos de E° para la cupla Ni(II)/Ni(III).

Compuestos	E°/V	Estructura
Ni(5BrSA) ₂ En	0.85	Planar
Ni(3,5Br ₂ SA) ₂ Pn	0.57	Planar
Ni(3,5Br ₂ SA) ₂ En	0.54	Seudotetraédrico
Ni(5BrSA) ₂ Pn	0.52	Seudotetraédrico

Complejos que inicialmente presentan una estructura planar favorecen en la estabilización de Ni(III) respecto a los complejos seudotetraédricos. Los potenciales redox indicados en la Tabla 28, muestran que el complejo Ni(5BrSA)₂En es el que general más fácilmente la especie del tipo $[\text{Ni}(5\text{BrSA})_2\text{En}]^+$; invirtiendo los procesos, esta misma especie sería la que tendría un potencial de reducción más negativo (-0.85 V) por lo tanto sería la más difícil de reducir a Ni(II); de acuerdo con estos datos este complejo es el que estabiliza mejor Ni(III) comparados con sus análogos. Este resultado podría explicarse por la rigidez que presenta el complejo lo que hace más difícil el proceso de reducción. El resto de los complejos tienen potenciales comparables.

La estabilización para Ni(I) permite establecer el orden que se indica en la Tabla 29 .

Los potenciales para el complejo (a) de las cuplas Ni(II)/Ni(III) y Ni(II)/Ni(I) son : 0.57 y -1.19 V; en forma análoga para el complejo macrociclo (b) se tiene : 1.07 y -0.82 respectivamente. Las diferencias observadas son las esperadas, la estabilización de Ni(I) y Ni(III) es más favorecida para el complejo macrocíclico, debido a que el efecto macrociclo tiene una influencia mayor que el efecto quelato¹¹⁷.

La Tabla 30, muestra resultados electroquímicos y espectroscópicos de complejos análogos a los complejos en estudio derivados de Salen. Las comparaciones no pueden ser consideradas muy rigurosas, puesto que el electrolito es $(C_4H_9)_4NF_4$, acetonitrilo como solvente y electrodo de platino como electrodo de trabajo.

Tabla 30. Datos estructurales y electroquímicos para complejos tetra-coordinados de Ni(II), derivados de Salen.

Compuestos	E°/V	Solvente	Estructura
Ni(SA) ₂ En	-1.72	Acetonitrilo	Planar
Ni(Me ₂ SA) ₂ En	-1.67	Acetonitrilo	Planar
Ni(MeO ₂ SA) ₂ En ^(b)	-1.74	Acetonitrilo	Planar
Ni(MeO ₄ SA) ₂ En	-1.84	Acetonitrilo	Planar
Ni(MeO ₂ SA) ₂ En ^(c)	-1.78	Acetonitrilo	Planar
Ni(5BrSA) ₂ En ^(d)	-1.33	DMF	Planar

(a) Datos electroquímicos para la cupla Ni(II)/Ni(I) ; (b) Metilos en posición Meta en el anillo salicilaldehído; (c) Metilos en posición Para en el anillo salicilaldehído; (d) en este trabajo.

En la Tabla 31, se muestra a modo de comparación el resultado electroquímico y estructural para los complejos de níquel utilizando como precursor propilendiamina (Pn), dado en las mismas condiciones experimentales que para los derivados de Salen.

Tabla 31. Datos estructurales y electroquímicos para complejos tetra-coordinados de Ni(II). E° vs ECS.

Compuestos	$E^\circ/V^{(b)}$	Solvente	Estructura
$Ni(SA)_2Pn$	- 1.50	Acetonitrilo	Planar
$Ni(3,5Br_2SA)_2Pn^{(a)}$	- 1.19	DMF	Planar

(a) SA : Salicilaldehído; Pn : Propilendiamina.

(b) Datos para la cupla Ni(II)/Ni(I).

Los valores obtenidos en este estudio para los complejos $Ni(5BrSA)_2En$ y $Ni(3,5Br_2SA)_2Pn$, se encuentran dentro del rango de potenciales de la cupla Ni(II)/Ni(I); el proceso de estabilización de Ni(I) es más favorable e indicaría que en ambos casos las diferencias observadas podrían explicarse por el cambio en las condiciones experimentales y posibles efectos estructurales del bromo en el anillo del salicilaldehído. Para sistemas análogos, en la literatura no se encuentran valores de potencial para la cupla Ni(II)/Ni(III), sin embargo, comparándolos con potenciales de compuestos macrociclos planares (rango de potencial de 0.5-0.6 V), los valores experimentales encontrados estarían de acuerdo a los informados.

CONCLUSIONES

Del conjunto de resultados obtenidos, se pueden obtener las siguientes conclusiones:

1. Datos de análisis elemental, espectroscopía infrarroja y de resonancia magnética nuclear protónica, indicarían la formación de las bases de Schiff, de acuerdo al diseño sintético propuesto, en la relación estequiométrica aldehído-amina, 1:1 en el caso de monoaminas y 2:1 para diaminas, pudiendo actuar como ligantes bidentados y tetradentados respectivamente.

Resultados de espectroscopía infrarroja, dan cuenta de las frecuencias vibracionales más importantes en estos sistemas : $\nu_{C=N}$, $\nu_{C=C}$, ν_{C-O} y ν_{C-Br} .

El análisis de los espectros de resonancia magnética nuclear, permiten realizar la caracterización detallada de los ligantes mediante la asignación de los protones correspondientes; las diferencias en los desplazamientos químicos observados entre ambas series, pueden explicarse en términos de la diferente sustitución por átomos de bromo en el anillo del salicilaldehído, existiendo un efecto orto-halógeno en el caso de la serie del 3,5 dibromosalicilaldehído. Por otra parte, en solución de cloroformo, indican que existen preferentemente en la forma enol-imina, a excepción del ligante derivado del 3,5 dibromosalicilaldehído y terbutilamina, cuyo tautómero predominante es la forma ceto-amina.

Ambas técnicas espectroscópicas, dan evidencias de la formación de un enlace intramolecular del tipo OH...N, esto es, por el

ensanchamiento observado en el espectro NMR- H^1 para el protón hidroxílico y la ausencia de la frecuencia vibracional de OH libre, observándose en este caso, un ensanchamiento típico en la región de 2600-2800 cm^{-1} .

2. Datos de análisis elemental para los complejos sintetizados, permiten proponer una estequiometría metal-ligante, 2:1 y 1:1 para ligantes bidentados y tetradentados respectivamente.

Resultados de infrarrojo, indican que la coordinación del ión metálico a la base de Schiff, en este caso, cobre (II) y níquel (II), ocurre a través del centro donador N_2O_2 , esto es, por los desplazamientos de las frecuencias vibracionales $\nu C=N$ y $\nu C=O$ y ausencia de la banda intramolecular en la posición de 2600-2800 cm^{-1} .

Las diferencias observadas en los espectros infrarrojos entre el ligante y el complejo correspondiente, en la región de 800-200 cm^{-1} , permite realizar una asignación tentativa para las vibraciones metal-ligante. Sin embargo, se sugiere realizar estudios de sustitución isotópica y análisis de coordenadas normales para confirmar la asignación y aclarar la naturaleza del enlace M-L.

3. Datos de espectros electrónicos y magnetoquímica para los complejos en fase sólida, indican que la estereoquímica que presentan los complejos, es principalmente dependiente de la naturaleza del grupo R unido al enlace azometino en el caso de complejos derivados de ligantes bidentados y de la cadena puente metilénica para aquellos derivados de ligantes tetradentados.

Así para complejos derivados de ligantes bidentados, se tiene :

- a) Cuando el grupo R es hidrógeno o un alquilo primario : META,ETA

y BENZA los complejos son planares, siendo diamagnéticos para los de níquel (II) y paramagnéticos en el caso de Cobre (II). El hecho que estos radicales induzcan preferentemente una estructura planar, se explicaría por el tamaño del grupo, el que no provoca efectos estéricos y, por lo tanto, distorsión de la estructura.

Excepción al comportamiento anterior, son los complejos : $\text{Ni}(5\text{-Br}(\text{SA})\text{-N-ETA})_2$, $\text{Ni}(3,5\text{-Br}_2(\text{SA})\text{-N-ETA})_2$ y $\text{Ni}(5\text{-Br}(\text{SA})\text{-N-BENZA})_2$, los cuales presentan momentos magnéticos con valores intermedios entre los observados para especies planares pseudotetraédricas o pseudooctaédricas, constituyendo el llamado comportamiento anómalo del níquel, el cual puede explicarse como debido a la existencia de mezcla de especies diamagnéticas y paramagnéticas. Los espectros electrónicos confirmarían esta observación, los cuales muestran picos de absorción característicos de especies planares y asociadas, sin embargo, se sugiere realizar estudios más detallados para confirmar esta hipótesis, por ejemplo medidas crioscópicas, cristalización fraccionada en mezclas de solventes y análisis térmico diferencial.

Los complejos : $\text{Cu}(5\text{-Br}(\text{SA})\text{-N-ETA})_2$ y $\text{Cu}(5\text{-Br}(\text{SA})\text{-N-BENZA})_2$, tienen un comportamiento similar al anterior, sin descartar que el bajo valor del momento magnético observado, podría deberse a interacción cobre-cobre.

Cabe destacar, que los resultados de espectroscopía electrónica y magnetoquímica para los complejos de níquel con $\underline{\text{R}}$: AM y META, muestran diferencias con los obtenidos por otros autores y en este

caso sólo ha sido aislada la especie planar sin comportamiento paramagnético.

b) Cuando el grupo R, es un alquilo secundario o terciario, por ejemplo, ISOPA o TERBA, los complejos muestran estructuras distorsionadas, siendo los espectros electrónicos típicos de especies pseudotetraédricas. Valores de momento magnético apoyan la estructura propuesta. La distorsión se explicaría por efecto estérico de estos grupos. Excepción a este comportamiento son los complejos: $\text{Ni}(5\text{-Br}(\text{SA})\text{-N-ISOPA})_2$ y $\text{Ni}(3,5\text{-Br}_2(\text{SA})\text{-N-ISOPA})_2$ que son planares y diamagnéticos; los resultados obtenidos son análogos a los informados por otros autores e indicarían que este caso tampoco existe influencia del sustituyente en el anillo del salicilaldehído, en la estructura de los complejos.

Para el caso de complejos derivados de ligantes tetradentados, cuando la diamina precursora corresponde a propilendiamina (Pn), estos muestran espectros característicos de especies pseudotetraédricas, lo cual se encuentra apoyado por medidas de magnetoquímica. Para el caso particular del complejo $\text{Ni}(5\text{BrSA})_2\text{Pn}$, su estructura se encuentra confirmada por estudios recientes de susceptibilidad magnética con temperatura variable, que permiten proponer que el estado multiplete basal sería 3T_1 . La distorsión que presentaría, se debería a la flexibilidad de la cadena metilénica que los hace menos rígidos comparados con los derivados de etilendiamina.

Complejos con cadena puente metilénica derivados de la etilendiamina (En), muestran tendencia a la planaridad, este hecho puede

explicarse por rigidez impuesta por el puente comparados con los derivados de la propilendiamina. Excepción a este comportamiento son los complejos : $\text{Cu}(\text{5BrSA})_2\text{En}$ y $\text{Ni}(\text{3,5Br}_2\text{SA})_2\text{En}$. Para el primero el espectro electrónico permite proponer una estructura piramidal cuadrada, que se formaría por interacción intermolecular cobre y oxígeno donador de una molécula vecina. El segundo complejo, muestra un comportamiento similar al discutido para los derivados de monoaminas que presentan interconversión estructural, observación apoyada por el espectro electrónico y su momento magnético.

4. Al comparar las estructuras en fase sólida de los complejos en ambas series, permiten observar que los derivados del 3,5-diBr(SA), inducen preferentemente una estructura planar, estos resultados indicarían que la sustitución en el anillo del salicilaldehído por átomos de bromo tienen efectos en la estereoquímica de los complejos y se debería a efectos de empaquetamientos y/o efectos electrónicos impuesto por el bromo en posición 3.
5. Los espectros electrónicos en solución de cloroformo indican para los complejos derivados de ligantes bidentados con R : ISOPA y TERBA, estructuras distorsionadas. Para el caso de complejos de níquel, éstos muestran momentos magnéticos intermedios entre los observados para especies planares y pseudotetraédricas; los espectros electrónicos permiten proponer la existencia de un equilibrio del tipo planar \leftrightarrow pseudotetraédrico, destacando el cambio de estructura cuando R : ISOPA al pasar de sólido a la solución. Los complejos de cobre retienen su estructura en solución y sus espectros son

típicos seudotetraédricos.

Medidas en solución para complejos con R : alquilos primarios, no fueron satisfactorias.

Para complejos derivados de ligantes tetradentados en solución de N,N'dimetilformamida muestran preferentemente una estructura plana, siendo la excepción los complejos : $Ni(5BrSA)_2Pn$ y $Ni(3,5Br_2SA)_2En$, los cuales muestran espectros electrónicos típicos de especies seudotetraédricas; el primero retiene su estereoquímica al pasar de sólido a solución y el segundo sólo da lugar a la especie seudotetraédrica.

Los complejos : $Cu(3,5Br_2SA)_2Pn$ y $Cu(3,5Br_2SA)_2En$ no fueron solubles.

6. El comportamiento observado por resonancia magnética nuclear de protones para los complejos de níquel(II) cuando R es ISOPA y TERBA, permiten atribuirlo a un fenómeno de interacción de contacto de Fermi.

Asumiendo válido el equilibrio planar \leftrightarrow seudotetraédrico, sugerido a partir de los espectros electrónicos y considerando las medidas de los momentos magnéticos en solución a través del método de Evans ($0 < \mu_{ff} < 3.3$ M.B.), se pueden evaluar parámetros termodinámicos, tales como las energías libres y las constantes de equilibrios involucradas en el proceso. Los resultados obtenidos, indicarían que el equilibrio se encontraría más desplazado hacia la forma seudotetraédrica en el caso de complejos con R = TERBA, pudiéndose explicar por efectos estéricos provocados por el grupo terbutilo. Los

valores de las funciones termodinámicas descritas en este trabajo, son comparables con sistemas análogos informado en la literatura principalmente con salicilaldiminas cloradas.

Los valores de las constantes de equilibrios, indicarían que el bromo podría estar jugando un papel importante, esto es, por las modificaciones en los valores observados, sin embargo, para el caso del grupo isopropilo, éstos son comparables.

Expresiones deducidas para el cálculo de la fracción de especies planares (N_p) y seudotetraédricas (N_T) involucradas en el equilibrio propuesto, indican que en todos los casos, se encuentra desplazado hacia la forma seudotetraédrica.

Por otra parte, el conocimiento de las energías libres del proceso y los desplazamientos de contacto para cada protón del sistema, en este caso, principalmente los aromáticos, permite aplicar la ecuación Eaton y colaboradores y evaluar parámetros estructurales, tales como las constantes de interacción hiperfina (a_j) y a partir de éstas, las densidades de spin que soportan los átomos de carbonos del anillo del salicilaldehído, aplicando la relación de Mc Connell.

Convencionalmente, las constantes de interacción de contacto, se obtienen del splitting hiperfino aplicando espectroscopía paramagnética electrónica (ESR), sin embargo, estos resultados muestran que los espectros de resonancia magnética de protones para complejos paramagnéticos de níquel (II), constituye una alternativa para obtenerlos. También indican, que utilizando salicilaldiminos de Ni(II) adecuados, es posible el estudio de efectos

electrónicos asociado con moléculas conjugadas, en particular la transmisión de densidad de spin utilizando el metal de transición coordinado.

Los valores de las constantes de interacción de contacto hiperfina y la distribución de densidades de spin informada en este trabajo y obtenidas haciendo uso de datos experimentales, sugieren realizar un estudio teórico detallado para aclarar el mecanismo de transferencia de densidad de spin. Cálculos INDO y CNDO aplicados en sistemas análogos, podrían ser adecuados para obtener dicha información.

Estudios de resonancia magnética nuclear de protones a temperatura variable para los complejos : $\text{Ni}(5\text{-Br}(\text{SA})\text{-N-ISOPA})_2$ y $\text{Ni}(3,5\text{-Br}_2(\text{SA})\text{-N-TERBA})_2$, permiten establecer la dependencia del desplazamiento de contacto con la temperatura e indican un comportamiento incompatible con la ecuación de Eaton, bajo 10°C y sobre 60°C . A temperaturas bajas la desviación se explicaría al favorecer el equilibrio hacia la forma planar y la formación de especies asociadas en solución. Estos estudios dan una vía versátil de detectar este comportamiento, difícil de obtener por otras técnicas. A altas temperaturas, el equilibrio se encontraría desplazado hacia la forma seudotetraédrica.

Gráfico de desplazamiento de contacto con el inverso de la temperatura, muestran una linealidad ($H_{\text{contacto}} \propto \frac{1}{T} \propto \chi$) con un intercepto diferente de cero, e indicarían que no se obedece estrictamente la Ley de Curie, situación no esperada de acuerdo a la ecuación de Eaton. Este comportamiento también ha sido informado

en sistemas análogos. Estudios detallados, por ejemplo efecto de solvente, posibles cambios químicos con la temperatura, podría aclarar este resultado.

7. Medidas de voltametría cíclica y culométricas para los complejos derivados de ligantes tetradentados, indicarían la capacidad de estos sistemas en la estabilización de estados de oxidación altos y bajos del ión metálico central.

Para los complejos $\text{Cu}(\text{5BrSA})_2\text{Pn}$ y $\text{Cu}(\text{5BrSA})_2\text{En}$, los resultados obtenidos muestran la estabilización de $\text{Cu}(\text{I})$, observándose para el segundo una onda catódica adicional a un potencial de -1.01 V , que ha sido atribuída a la formación de cobre metálico, produciéndose la desmetalización del complejo. La reoxidación de cobre metálico -0.6V en barrido anódico lleva al complejo inicial siendo el proceso a dos electrones químicamente reversible. El comportamiento particular del complejo $\text{Cu}(\text{5BrSA})_2\text{En}$, sugiere la posibilidad de obtenerlo electrosintéticamente a partir del ligante libre y cobre metálico y así disponer potencialmente de un producto de mayor pureza. Se puede destacar, que para sistemas análogos estudiado, el resultado experimental descrito anteriormente, no ha sido informado en la literatura.

Medidas espectroelectroquímicas de las soluciones reducidas y oxidadas, confirman las observaciones realizadas, encontrándose en los 400 nm la banda característica de $\text{Cu}(\text{I})$ monomérico y atribuída a transferencia de carga.

La comparación de los potenciales de reducción de $\text{Cu}(\text{I})$ con sistemas análogos y sin sustitución en el anillo del salicilaldehído, indicarían para estos casos un proceso más favorable.

No existe evidencia experimental de la formación de especies Cu(III) con estos ligandos. Sakurai y colaboradores han establecido que Cu(III) por tener un radio iónico pequeño, solamente es estabilizado por estructuras con anillos fusionados del tipo 5-5-5 y no por estructuras fusionadas del tipo 6-6-6 o 6-5-6 como es nuestro caso.

Para los complejos de níquel (II), los resultados sugieren que las estructuras en solución condiciona la estabilización de estados de oxidación I y/o III. Para los complejos $\text{Ni}(3,5\text{Br}_2\text{SA})_2\text{En}$ y $\text{Ni}(5\text{BrSA})_2\text{Pn}$, cuyas estructuras son pseudotetraédricas, solamente se observa la oxidación a especies III a un potencial cercano a 0.5 V; para los complejos $\text{Ni}(5\text{BrSA})_2\text{En}$ y $\text{Ni}(3,5\text{Br}_2\text{SA})_2\text{Pn}$, cuyas estructuras son planares, se observa la estabilización de los estados oxidación I y III a potenciales diferentes, en comparación con las especies pseudotetraédricas.

La correlación entre datos de voltametría cíclica y datos de espectroscopía electrónica, permiten suponer, que el tamaño del hueco originado por la estructura del complejo en solución y ocupado por el ión Ni(II), estaría jugando un papel importante en el comportamiento observado.

Los complejos $\text{Ni}(3,5\text{Br}_2\text{SA})_2\text{Pn}$ y $\text{Ni}(5\text{BrSA})_2\text{En}$, en la zona de oxidación presentan un comportamiento interesante y diferente a los descritos anteriormente, presentando un pico adicional. Medidas coulométricas para el segundo pico de oxidación indicarían la transferencia de cuatro mol de electrones por mol de complejo oxidado. Por comparación con el comportamiento electroquímico del

complejo $\text{Ni}(\text{sacac})_2$, permite sugerir que ocurriría un mecanismo de oxidación del tipo ECE, encontrándose involucradas dos etapas de transferencia electrónica con igual número de electrones, antecediendo a la segunda una reacción química; medidas de conductancia permitirían confirmar esta hipótesis.

En forma análoga a los complejos de cobre, al comparar los potenciales de reducción de $\text{Ni}(\text{I})$ con sistemas similares a los informados en la literatura muestran que los complejos estudiados tienen un proceso de estabilización más favorable.

La completa serie de resultados lleva a la conclusión que cambios en la estructura y la bromación aromática, entre otros ya discutidos, tiene un marcado efecto en la estabilización de estados de oxidación poco usuales del ión metálico central.

Finalmente, el hecho que los complejos $\text{Ni}(\text{5BrSA})_2\text{En}$, $\text{Ni}(\text{3,5Br}_2\text{SA})_2\text{Pn}$, $\text{Cu}(\text{5BrSA})_2\text{En}$ y $\text{Cu}(\text{5BrSA})_2\text{Pn}$ sean planares y experimentalmente originan procesos de reducción a un electrón, podrían actuar potencialmente como electrocatalizadores indirectos en la síntesis electroquímica a potencial regulado en la obtención de compuestos orgánicos de interés energético.

Indice de Tablas

1. Estructuras para complejos del tipo Bis-(R-salicilaldimino) Ni(II).
2. Valores de momentos magnéticos y dipolares para complejos de Cu(II) derivados de 5-metil-salicilaldehído y anilinas sustituidas.
3. Momentos magnéticos y dipolares para complejos del tipo Cu(X-HSAL-N-NR)₂.
4. Estructuras para complejos del tipo Bis-(R-salicilaldimino) Cu(II).
5. Constantes de interacción de contacto para el complejo N,N'-di(6-quinolil)aminotroponoiminato de Ni(II).
6. Densidades de spin para el complejo N,N'-di(6-quinolil)aminotroponoiminato de Ni(II).
7. Desplazamientos de contacto, densidades de spin y valores de energías libre para complejos de Ni(II) del tipo : Bis(X-N-Salicilaldimino-R) Ni(II).
8. Datos electroquímicos para bases de Schiff acíclicas en DMF vs ECS y (C₃H₇)₄N ClO₄ como electrolito.
9. Datos electroquímicos para bases de Schiff tetradentadas vs ECS.
10. Valores de E^{1/2} vs ECS, V: 200 mV s⁻¹ para complejos del tipo M(acac)₂en
11. Puntos de fusión para las bases de Schiff derivadas del 5-Br(SA) y 3,5-diBr(SA) con las diferentes aminas.
12. Análisis elemental para las bases de Schiff derivadas del 5-Br(SA) y 3,5-diBr(SA).
13. Desplazamientos químicos (ppm) para bases de Schiff derivadas del 5-Br(SA) y 3,5-diBr(SA), en CDCl₃ y TMS como referencia interna.

14. Frecuencias de las absorciones más características en el infrarrojo para las bases de Schiff derivadas del 5-Br(SA) y 3,5-diBr(SA).
15. Propiedades físicas y análisis elemental de metal para complejos de Cu(II) y Ni(II) derivados de bases de Schiff obtenidas a partir del 5-Br(SA) y 3,5-diBr(SA).
16. Frecuencias de absorción infrarrojos características para complejos de Cu(II) y Ni(II) en pastillas de KBr (cm^{-1}).
17. Espectros electrónicos en emulsión de Nujol y momentos magnéticos (25°C) en fase sólida para complejos de Ni(II) y Cu(II).
18. Espectros electrónicos de algunos complejos de Ni(II) y ligantes en solución de cloroformo.
19. Resultados de espectros de resonancia magnética de protones (RMN-H^1) para algunos complejos de Ni(II), en CDCl_3 , TMS como referencia interna y sus momentos magnéticos en el mismo solvente y TMS como referencia interna y externa (desplazamientos químicos en ppm).
20. Resultados de espectros electrónicos para algunos complejos de Cu(II) en solución de CHCl_3 . (Valores en KK , (ϵ) en $1.\text{mol}.\text{cm}^{-1}$).
21. Datos analíticos, espectros electrónicos y voltametría cíclica en solución de DMF para complejos de Ni(II) y Cu(II).
22. Datos de energías libre para el equilibrio planar-seudotetraédrico.
23. Datos de energías libre para salicilaldiminas cloradas.
24. Constantes de equilibrio (303 K).
25. Valores de N_p y N_t estimados a partir de las constantes de equilibrio (303 K).
26. Parámetros de campo cristalino : D_q , B y B' (cm^{-1}).

27. Parámetros estructurales obtenidos a partir de medidas de RMN- H^1 y magnéticas en solución (303 K).
28. Datos de E° para la cupla Ni(II)/Ni(III).
29. Datos de E° para la cupla Ni(II)/Ni(I).
30. Datos estructurales y electroquímicos para complejos tetracoordinados de Ni(II) derivados de Salen.
31. Datos estructurales y electroquímicos para complejos tetracoordinados de Ni(II). E° vs ECS.

INDICE DE FIGURAS

- Fig. 1. Complejos derivados de bases de Schiff: M : Cu, Ni(II); X : 5Br, 3,5 diBr; R : H, Metilo, etilo, isopropilo terbutilo, bencilo o fenilo; n : 2,3.
- Fig. 2. Reacción de condensación para la obtención de la base de Schiff.
- Fig. 3. Mecanismo de formación de la base de Schiff.
- Fig. 4. Velocidad de reacción versus pH para la condensación de las bases de Schiff.
- Fig. 5. Reacción más favorable para la formación de la base de Schiff.
- Fig. 6. Variación de la concentración de $R-NH_2$ y $>C=O^+$ en función del pH.
- Fig. 7. Complejos metálicos con ligantes cíclicos y no cíclicos.
- Fig. 8. Tipos de bases de Schiff como agentes quelantes.
- Fig. 9. Probable mecanismo de formación del complejo metálico.
- Fig. 10. Ditiazolidina.
- Fig. 11. Dibenzotiazolidina.
- Fig. 12. Bases de Schiff, formadas en presencia del ión metálico.
- Fig. 13. Equilibrios tautoméricos para la diatiazolidina y la dibenzotiazolidina.
- Fig. 14. Equilibrio tautomérico para la 2,2'bisbenzoxazolidina.
- Fig. 15. Complejo metálico cíclico.
- Fig. 16. Estructura polimérica.
- Fig. 17. Reacción de transaminación.
- Fig. 18. Obtención del complejo metálico por deshidrogenación oxidativa.

19. Reacción de intercambio metálico.
20. Tautómeros derivados de acetilacetatos.
21. Enlace de hidrógeno intramolecular.
22. Espectro infrarrojo, zona metal-ligante para complejos de Cu(II).
Pico sombreado $\nu_{\text{Cu-N}}$; pico achurado $\nu_{\text{Cu-O}}$.
23. Espectro infrarrojo, zona metal-ligante para complejos de Cu(II) de-
rivados de salicilaldiminas con diferentes sustituyentes en el ani-
llo del salicilaldehído. Pico sombreado $\nu_{\text{Cu-N}}$; pico achurado $\nu_{\text{Cu-O}}$.
24. Diagrama simplificado de separación de orbitales d bajo simetría
 O_h .
25. Diagrama de energía para un octaedro (O_h) y un pseudo-octaedro (C_{2v}) d^8 .
26. Espectro de absorción y reflectancia para el complejo Salen-NHC₆H₅₂
Ni : A) reflectancia; B) en benceno; C) en cloroformo; D) en piridi-
na.
27. Unidad octaédrica para el complejo Salen-NH C₆H₅₂ Ni.
28. Espectro de absorción y reflectancia para el complejo Salen-N(CH₃)
C₆H₅₂Ni. A) Benceno; B) piridina; C) espectro reflectancia.
29. Diagrama de energía para un pseudotetraedro (C_{2v}).
30. Espectro de absorción para los complejos Bis (N-n-propilsalicilide-
niminato) Ni(II). A) Bis-(N-i-propilsalicilideniminato) Ni(II) ;
B) y Bis-(N-t-butilsalicilideniminato) Ni(II), en benceno a 25°C.
31. Diagrama simplificado de separación de orbitales d , bajo simetría
cuadrada.
32. Estructura polimerizada para el complejo Bis-(N-metilsalicilimina-
to) Ni(II).

33. Desdoblamiento del término espectroscópico 2D bajo simetría D_h .
34. Formación de complejos binucleares de cobre.
35. Transiciones electrónicas para una estructura plana cuadrada; D_{2h} , d^9 .
36. Espectros electrónicos : A) Reflectancia para : 1. $Cu(HSAL-N-CH_3)_2$; 2. $Cu(HSAL-N-C_2H_5)_2$; 3. $Cu(HSAL-N-n-C_3H_7)_2$. B) Solución de $CHCl_3$ para : $Cu(HSAL-N-CH_3)_2$.
37. Angulo diedro entre los planos de coordinación para complejos del tipo $Cu(HSAL-N-Alquil)_2$.
38. Estructura pseudotetraédrica para complejos de $Cu(II)$ derivados de salicilaldehídos.
39. Diagrama de energía para un complejo pseudotetraédrico bajo simetría D_{2d} .
40. Espectros de reflectancia para los complejos : 1. $Cu(HSAL-N-CH_3)_2$; 2. $Cu(HSAL-N-C_2H_5)_2$; 3. $Cu(HSAL-N-n-C_3H_7)_2$; 4. $Cu(HSAL-N-i-C_3H_7)_2$. 5. $Cu(HSAL-N-t-C_4H_9)_2$.
41. Espectro $NMR-H^1$ del complejo : N,N' -di(6-quinolil)aminotroponoiminato de $Ni(II)$. 60 Mc/s, $23^\circ C$ en $CDCl_3$ y TMS como referencia.
42. Espectro $RMN-H^1$ para el grupo 6-quinolil, en el complejo N,N' -di(6-quinolil) aminotroponoiminato $Ni(II)$. 60 Mc/s, $23^\circ C$ en $CDCl_2$ y TMS como referencia.
43. Espectros de resonancia magnética de protones para el complejo Bis (5 Metil-N-isopropilsalicilaldimino) $Ni(II)$ en sulfuro de carbono y cloroformo.
44. Bases de Schiff acíclicas.

- Fig. 45. Voltamograma cíclico para el complejo $\text{Cu}(\text{sal})_2\text{Bp}$ a 200 mV cm^{-1} vs ECS.
- Fig. 46. Bases de Schiff acíclicas tetradentadas.
- Fig. 47. Voltamograma cíclico para el complejo $\text{Cu}(\text{AEDA})$.
- Fig. 48. Espectro RMN- H^1 para 3,5 dibromosalicilaldehído en solución de CDCl_3 y TMS como referencia interna.
- Fig. 49. Espectro RMN- H^1 para el 5-Bromosalicilaldehído en solución de CDCl_3 y TMS como referencia interna.
- Fig. 50. Espectro infrarrojo para el 3,5 dibromosalicilaldehído en pastilla de KBr.
- Fig. 51. Espectro infrarrojo para el 5-Bromosalicilaldehído en pastilla de KBr.
- Fig. 52. Espectro RMN- H^1 para la base de Schiff : 5-Br(SA)-ISOPA.
- Fig. 53. Espectro RMN- H^1 para la base de Schiff : 3,5-diBr(SA)-ISOPA.
- Fig. 54. Espectros en solución de Cloroformo : A) $\text{Ni}(3,5\text{-Br}_2(\text{SA})\text{-N-ISOPA})_2$; B) $\text{Ni}(5\text{-Br}(\text{SA})\text{-N-ISOPA})_2$ concentración $2.0 \times 10^{-2}\text{M}$; (.....) ligantes en concentración 1.0×10^{-4} .
- Fig. 55. Espectros electrónicos en solución de cloroformo : A) $\text{Ni}(3,5\text{-Br}_2(\text{SA})\text{-N-TERBA})_2$; B) $\text{Ni}(5\text{-Br}(\text{SA})\text{-N-TERBA})_2$ concentración $2.0 \times 10^{-2}\text{M}$; (.....) ligantes en concentración $1.0 \times 10^{-4}\text{M}$.
- Fig. 56. Espectros RMN- H^1 para los complejos : $\text{Ni}(3,5\text{-Br}_2(\text{SA})\text{-N-ISOPA})_2$ y $\text{Ni}(5\text{-Br}(\text{SA})\text{-N-ISOPA})_2$ en CDCl_3 como referencia interna a 33°C .
- Fig. 57. Espectros RMN- H^1 para los complejos : $\text{Ni}(3,5\text{-Br}_2(\text{SA})\text{-N-TERBA})_2$ y $\text{Ni}(5\text{-Br}(\text{SA})\text{-N-TERBA})_2$ en CDCl_3 a 33°C y TMS como referencia interna.

- Fig. 58. Espectro RMN- H^1 a temperatura variable para el complejo $Ni(5-Br(SA)-N-ISOPA)_2$ en $CDCl_3$ y TMS como referencia interna.
- Fig. 59. Espectro RMN- H^1 a temperatura variable para el complejo $Ni(3,5-Br_2(SA)-N-TERBA)_2$ en $CDCl_3$ y TMS como referencia interna.
- Fig. 60. Espectros electrónicos para los complejos : $Cu(5-Br(SA)-N-ISOPA)_2$ y $Cu(3,5-Br_2(SA)-N-ISOPA)_2$ en solución de $CHCl_3$. Concentración $1 \times 10^{-3}M$.
- Fig. 61. Espectros electrónicos para los complejos : $Cu(5-Br(SA)-N-TERBA)_2$ y $Cu(3,5-Br_2(SA)-N-TERBA)_2$ en solución de $CHCl_3$. Concentración $1 \times 10^{-3}M$.
- Fig. 62. Equilibrio conformacional en solución de $CDCl_3$ para las bases de Schiff derivadas del 3,5-diBr(SA).
- Fig. 63. Espectro RMN- H^1 en $CDCl_3$ para el ligante : 5-Br(SA)-META.
- Fig. 64. Espectro RMN- H^1 en $CDCl_3$ para el ligante : 3,5-diBr(SA)-META.
- Fig. 65. Espectro RMN- H^1 para los ligantes, 5-Br(SA)-N-TERBA y 3,5-diBr(SA)-N-TERBA en $CDCl_3$, TMS como referencia interna.
- Fig. 66. Espectro RMN- H^1 para el ligante 3,5-diBr(SA)-N-TERBA en $CDCl_3$ como solvente y TMS como referencia interna, desacoplamiento de spin.
- Fig. 67. Equilibrio tautomérico enol-imino - cetó-imino para la base de Schiff 3,5-diBr(SA)-N-TERBA.
- Fig. 68. Espectro RMN- H^1 para la base de Schiff 3,5-diBr(SA)-N-TERBA en CCl_4 como solvente y TMS como referencia interna a temperatura ambiente.

- Fig. 69. Deslocalización de la nube π por formación de anillos quelatos en complejos de Ni(II) y Cu(II) en derivados del 5-Br(SA) y 3,5-diBr(SA).
- Fig. 70. Espectros infrarrojos para el ligante : 5-Br(SA)-N-AM(——) y su complejo de níquel : Ni(5-Br(SA)-N-AM)₂ (-----).
- Fig. 71. Espectros infrarrojos para el ligante : 3,5-diBr(SA)-N-AM(——) y su complejo de níquel : Ni(3,5-Br₂(SA)-N-AM)₂ (-----).
- Fig. 72. Espectros infrarrojos para el ligante : 3,5-diBr(SA)-N-ETA (——) y su complejo de níquel : Ni(3,5-Br₂(SA)-N-ETA)₂(-----).
- Fig. 73. Espectro infrarrojo para el ligante : 5-Br(SA)-N-AM en la región del enlace intramolecular.
- Fig. 74. Espectro infrarrojo para el ligante : 3,5-diBr(SA)-N-AM en la región del enlace intramolecular.
- Fig. 75. Espectro infrarrojo para el complejo : Ni(3,5-Br₂(SA)-N-AM)₂ en la región del enlace intramolecular.
- Fig. 76. Espectro infrarrojo para el complejo : Ni(5-Br(SA)-N-AM)₂ en la región del enlace intramolecular.
- Fig. 77. Espectros infrarrojos para el ligante : 5-Br(SA)-N-ETA (A) y su complejo de cobre : Cu(5-Br(SA)-N-ETA) (B) en la zona de 600-800 cm⁻¹.
- Fig. 78. Espectros infrarrojos para el ligante: 3,5-diBr(SA)-N-ETA (A) y su complejo de cobre : Cu(3,5-Br₂(SA)-N-ETA) (B) en la zona 600-800 cm⁻¹.
- Fig. 79. Espectros infrarrojos para el ligante : 5-Br(SA)-N-META (——) y su complejo de níquel : Ni(5-Br(SA)-N-META)₂ (-----) zona metal-ligante.

- Fig. 80. Espectros infrarrojos para el ligante : 3,5-diBr(SA)-N-META (—) y su complejo de níquel : Ni(3,5-Br₂(SA)-N-META (----) zona metal-ligante.
- Fig. 81. Espectros infrarrojos para el ligante : 5-Br(SA)-N-META (—) y su complejo de cobre : Cu(5-Br(SA)-N-META)₂ (----) zona metal-ligante.
- Fig. 82. Espectros infrarrojos para el ligante : 5-Br(SA)-N-META (—) y su complejo de cobre : Cu(5-Br(SA)-N-META (----) zona metal-ligante.
- Fig. 83. Espectro electrónico para el complejo : Ni(3,5-Br₂(SA)-N-META)₂. Fase sólida.
- Fig. 84. Espectro electrónico para el complejo : Cu(3,5-Br₂(SA)-N-BENZA)₂. Fase sólida.
- Fig. 85. Espectro electrónico para el complejo : Ni(5-Br(SA)-N-ISOPA)₂. Fase sólida.
- Fig. 86. Espectro electrónico para el complejo : Ni(5-Br(SA)-N-TERBA)₂. Fase sólida.
- Fig. 87. Espectro electrónico para el complejo : Cu(5-Br(SA)-N-TERBA)₂. Fase sólida.
- Fig. 88. Mecanismo de interacción de contacto. Contribuyente disociado; a) es más estable de acuerdo a las reglas de Hund.
- Fig. 89. Mecanismo de interacción de contacto utilizando estructuras resonantes.
- Fig. 90. Mapeo de densidades de spin para complejos del tipo : Ni(5-Br(SA)-N-R)₂ y Ni(5-CH₃(SA)-N-R)₂.

- Fig. 91. Mapeo de densidades de spin para complejos del tipo : $\text{Ni}(3,5\text{-Br}_2(\text{SA})\text{-N-R})_2$.
- Fig. 92. Gráfico de desplazamiento de contacto en función de la temperatura para los protones 3 , 4 y 6 en el complejo : $\text{Ni}(5\text{-Br}(\text{SA})\text{-N-ISOPA})_2$.
- Fig. 93. Gráfico de desplazamiento de contacto en función de la temperatura para los protones 4 y 6 en el complejo : $\text{Ni}(3,5\text{-Br}_2(\text{SA})\text{-N-TERBA})_2$.
- Fig. 94. Gráfico de desplazamiento de contacto vs $1/T$ para el complejo: $\text{Ni}(5\text{-Br}(\text{SA})\text{-N-ISOPA})_2$.
- Fig. 95. Desplazamientos de contacto vs $1/T$ para el complejo : $\text{Ni}(3,5\text{-Br}_2(\text{SA})\text{-N-TERBA})_2$.
- Fig. 96. Voltamograma cíclico para el complejo $\text{Cu}(5\text{BrSA})_2$ Pn en N,N' dimetilformamida y LiClO_4 0.1 M. Velocidad de barrido 100 mV/s. Intensidad 5 mA/cm ; $X = 0.1$ V/cm.
- Fig. 97. Voltamogramas cíclicos : $\text{Cu}(5\text{BrSA})_2$ Pn en N,N'dimetilformamida y LiClO_4 0.1 M. Velocidades : a) 500, b) 200, c) 100 y d) 50 mV/s. Intensidad 5 mA/cm.
- Fig. 98. Gráfico de Nicholson-Shain ($i_{E_{pc}}$: intensidad pico catódico).
- Fig. 99. Voltamogramas cíclicos : $\text{Cu}(5\text{BrSA})_2$ EM en N,N'-dimetilformamida y LiClO_4 0.1 M. Velocidades : a) 50, b) 100, c) 200 y d) 500 mV/s. Intensidad 25 mA/cm.
- Fig. 100. Voltamogramas cíclicos : $\text{Ni}(3,5\text{Br}_2\text{SA})_2$ EN, en DMF y LiClO_4 0.1M. Velocidades : a) 50, b) 100, c) 200 y d) 500 mV/s. Intensidad 25 mA/cm.

- Fig. 101. Voltamogramas cíclicos : $\text{Ni}(3,5\text{Br}_2\text{SA})_2\text{Pn}$ en DMF y LiClO_4 0.1 M. Velocidades : a) 50, b) 100, c) 200, d) 500 y e) 1000 mV/s. Intensidad 25 mA/cm.
- Fig. 102. Voltamogramas cíclicos : $\text{Ni}(5\text{BrSA})_2\text{EN}$ en DMF y LiClO_4 0.1 M. Velocidades : a) 100, b) 200, c) 500 y d) 1000 mV/s. Intensidad 5 mA/cm.
- Fig. 103. a) $\text{Ni}(3,5\text{Br}_2\text{SA})_2\text{Pn}$; b) Macrocielo.

REFERENCIAS

1. L.F. Lindoy. Chem. Soc. Rev., 29, 421 (1975).
2. S. Patai. "The Chemistry of Amino Group". Intersc. Publishers. John Wiley and Sons, 1968.
3. G.S. Patterson, R.H. Holm. Bioinorg. Chem., 4, 257 (1975).
4. J. Topich. Inorg. Chim. Acta., 46, L 37 (1980).
5. J. Costamagna, E. Cross, G. Stranger. Modelos Inorgánicos de interés biológico, propiedades espectroscópicas y electroquímicas de complejos de níquel (II) y cobre (II) con ligantes macrociclos sintéticos. XVIII Congreso Internacional sobre Compuestos de Coordinación. San Pablo. Brasil. 1977 y XIII Congreso Latinoamericano de Química, Lima. Perú. 1978. Bibliografía inserta.
6. F. Lovechio, E. Gore, D. Bush. J. Amer. Chem. Soc., 96, 3109 (1974).
7. J. Dabrowiak, D. Fischer, F. Mc Elroy, D. Macero., Inorg. Chem., 18, 8 (1979).
8. N. Barrios. Estudios comparativos de los derivados de cobre de algunos azometinos sustituidos. Tesis de Maestría. U. Autónoma de México. México. 1971.
9. A. Recca, F. Bottino., J. Inorg. Nucl. Chem., 42, 479 (1980).
10. C. Ettlign. Ann., 35, 241 (1840).
11. H. Schiff. Ann., 151, 186 (1969).
12. M. Delépine. Bull. Soc. Chim. France., 21, 943 (1899).
13. P. Pfeiffer, E. Buchholz, O. Bauer. J. Prakt. Chem., 129, 163(1931).
14. J. Dubsky, A. Sokol., Collection Czech. Chem. Commun., 3, 548(1931).

15. P. Pfeiffer, E. Breith, E. Lubbe, T. Tsumaki. *Ann.*, 503, 84 (1933); P. Pfeiffer, H. Pfitsinger. *J. Prakt. Chem.*, 145 243 (1936); P. Pfeiffer, H. Thielert. *Chem. Ber.*, 718, 119 (1938); P. Pfeiffer, H. Krebs. *J. Prakt. Chem.*, 155, 77 (1940); P. Pfeiffer, W. Oferman, H. Werner. *J. Prakt. Chem.*, 159, 313 (1942).
16. A. Martell, M. Calvin. *Chemistry of metal chelate compounds*. Prentice-Hall. Englewood Cliffs. N.J. 1952.
17. N. Gill, R. Nyholm. *J. Chem. Soc.* 3997 (1959).
18. L. Venanzi. *J. Chem. Soc.* 719 (1958).
19. A. Maki, B. Mc Garvey. *J. Chem. Phys.*, 29, 35 (1958).
20. D. Bartet. Síntesis y caracterización por espectroscopía infrarroja de la base de Schiff Tris(2-hidroxi-1-naftiliden)trietilentetramina y algunos derivados metálicos. Tesis de Maestría. U. Autónoma de México. México. 1969.
21. R. Hancock. F. Marsicano. *J. Chem. Soc. Dalton.*, 1, 96 (1975).
22. D. K. Cabiness, D. Margerum., *J. Amer. Chem. Soc.*, 12, 1961 (1973).
23. A. Anachini, L. Fabrizzi, P. Paoletti, R. Clay. *Inorg. Chim. Acta.*, 24, L21 (1977).
24. E. Rotondo, R. Pietropaolo, G. Tresoldi, F. Faraone, F. Cusmane. *Inorg. Chim. Acta.*, 17, 181 (1976).
25. H. Jadamus, Q. Fernando, H. Freiser. *Inorg. Chem.*, 3, 928 (1964) ; M. Thompson, D. Bush. *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1762 (1962); 86 , 213 (1964).
26. H. Jadamus, Q. Fernando, H. Freiser. *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 3056 (1964); E. Bayer, E. Breitmaier. *Chem. Ber.*, 101, 1579 (1968).

27. H. Verter, A. Frost. J. Amer. Chem. Soc., 82, 85 (1962); E. Olszewski
D. Martin. J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 345 (1965).
28. E. Olszewski, D. Martin. J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 1577 (1964).
29. P. Krumholz. J. Amer. Chem. Soc., 75, 2163 (1953).
30. A. Struss, D. Martin. J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 1409 (1963).
31. N. Cromwell, F. Miller, A. Johnson, R. Franck, D. Wallace, J. Amer.
Chem. Soc., 71, 3337 (1949).
32. H. Holtzclaw, J. Colman, R. Alire, J. Amer. Chem. Soc., 80, 1100
(1958).
33. K. Ueno, A. Martell, J. Phys. Chem., 61, 257 (1967).
34. G. Dudek, R. Holm. J. Amer. Chem. Soc., 83, 2099, 3914 (1961).
35. J. Bellamy, L. Beecher. J. Chem. Soc., 4487 (1954).
36. B. Sarma, J. Bailar, J. Amer. Chem. Soc., 77, 5476 (1955).
37. K. Ueno, A. Martell. J. Phys. Chem., 59, 998 (1959).
38. E. Hughes, C. Barkeley, M. Calvin, O.M.E-Sr-229. March 15-1944.
39. P. Teyssie, J. Charette. J. Phys. Chem., 65, 735 (1961).
40. K. Ueno, A. Martell. J. Phys. Chem., 60, 1270 (1960).
41. A. Kirrman, P. Laurent. Bull. Soc. Chim. France., 6, 1657 (1939).
42. D. Bush, J. Bailar. J. Amer. Chem. Soc., 78, 1137 (1956).
43. J. Kovacic. Spectrochim. Acta., 23A, 183 (1967).
44. J. Charette, P. Teyssie. Spectrochim. Acta., 19, 1407 (1963).
45. S. Gruber, C. Harris, E. Sinn. J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 1805 (1968).
46. G. Percy, D. Thorton. J. Inorg. Nucl. Chem., 34, 3369 (1972).
47. G. Dudek, E. Dudek, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 3, 241 (1967).
48. J. Faniran, K. Patel. J. Bailar. J. Inorg. Nucl. Chem., 36, 1547
(1974).

49. C. Marvel, N. Tarkoy. J. Amer. Chem. Soc., 78, 4905 (1956); 76, 6000 (1957); 80, 832 (1958).
50. J. Császár, J. Balog. Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae. 78, 4905 (1975).
51. G. Percy. Spectrochim. Acta., 32A, 1287 (1976).
52. A. Bigotto, V. Galasso, G. De Alti. Spectrochim. Acta, 28A, 1581 (1974).
53. G. Percy, H. Stenton. J. Inorg. Nucl. Chem., 38, 1255 (1976).
54. P. Gluvchinsky, G. Mockler. Spectrochim. Acta., 33A, 1073 (1977).
55. P. Barchewitz. Comp. Rend., 237, 237 (1953).
56. G. Rossmly. Z. Electrochem., 59; 886 (1955).
57. J. Császár, L. Kiss. Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae., 78, 17 (1973).
58. K. Nakamoto, C. Udovich, J. Takemoto. J. Amer. Chem. Soc., 92, 3973 (1970).
59. J. Császár, L. Kiss. Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae. 78, 17 (1964).
60. J. Császár, J. Balog. Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae 87, 331 (1975).
61. R. Condrate, K. Nakamoto. J. Phys. Chem., 42, 2590 (1965).
62. D.A. Thornton. J. of Sciencia South African., 70, 70 (1974).
63. G.W. Rayner-Ganham, A.B.P. Lever. Spectroscopy Lett., 6, 109 (1973).
64. H.C. Freeman, M.R. Snow, I. Nitta, K. Tomita. Acta Cryst., 17, 1463 (1964).

65. A.B.P. Lever. "Inorganic Electronic Spectroscopy". Elsevier Cap. 9, 1969.
66. L. Sacconi, P. Nannelli, U. Campligli. Inorg. Chem., 4, 818 (1965).
67. N.S. Gill, R.S. Nyholm. J. Chem. Soc., 3997 (1959).
68. L. Sacconi, M. Ciampolini. J. Amer. Chem. Soc., 85, 1750 (1963).
69. M.R. Fox, E.C. Lingafelter, P.L. Orioli, L. Sacconi. Nature., 197, 1104 (1963).
70. A.D. Liehr, C.J. Ballhausen. Ann. Phys., 6, 1341 (1959).
71. F. Cotton, G. Wilkinson. "Advanced Inorganic Chemistry". Ed. Limusa. 1982. pág. 813.
72. R.H. Holm. Proceedings of the Sixth International Conference on Coordination Chemistry. S. Kirschener. Ed. The Mac Millan Co. New York. 1961. pág. 341.
73. L. Sacconi, P. Paoletti, R. Cini. J. Amer. Chem. Soc., 80, 3583 (1958).
74. J. Ferguson. Spectrochim. Acta., 17, 316 (1961).
75. R.H. Holm, R. Swaminathan. Inorg. Chem., 1, 599 (1962).
76. L. Sacconi, J. Chem. Soc., 4608 (1963).
77. L. Sacconi, M. Ciampolini, N. Nardi. J. Amer. Chem. Soc., 86, 819 (1964).
78. L. Sacconi, M. Ciampolini. J. Chem. Soc., 276 (1964).
79. C.M. Harris, H. Patal, E. Sinn. Inorg. Chem., 6, 1102 (1964).
80. A.B.P. Lever. "Inorganic Electronic Spectroscopy". Elsevier 1968, pág. 338.
81. C.M. Harris, E. Sinn. J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 2763 (1968).

82. J.N. Van Niekerk, F.R.L. Schoening. *Acta Cryst.*, 6, 227 (1953).
83. J.N. Van Niekerk, F.R.L. Schoening. *Nature*, 171, 36 (1953).
84. J. Császár. *Acta Phys. et Chem. Szeged.*, 28, 36 (1982).
85. E.N. Baker. *J. Chem. Soc., A*, 406 (1969).
86. R.L. Belford, T.S. Piper. *Phys. Mol.*, 6, 121 (1963).
87. R.H. Holm. *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 5632 (1960).
88. R. De Isasi, S.L. Holt, B. Port. *Inorg. Chem.*, 10, 1498 (1971).
89. F.J. Llewellyn, T.N. Waters. *J. Chem. Soc.*, 2639 (1960).
90. Orgel, *J. Chem. Phys.*, 23, 1004, 1955.
91. C. Furlani, G. Mospurgo. *Theor. Chim. Acta.*, 23, 1004 (1955).
92. L. Sacconi. *Coord. Chem. Rev.*, 1, 126 (1966).
93. P.L. Orioli, L. Sacconi. *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 277 (1966).
94. K.E. Schwarzans. *Angew. Chem. Internat.*, 12, 9 (1970).
95. R.H. Holm, A. Chakravorty, O. Dudek. *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 379 (1964).
96. A. Chakravorty, R.H. Holm. *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 3999 (1964).
97. H. M. Mc Connell, C. H. Holm. *J. Chem. Phys.*, 28, 749 (1958).
98. H. M. Mc Connell, D. B. Chesnut. *J. Chem. Phys.*, 28, 1 (1958).
99. R. J. Kurland, B.R. Mc Garvey. *J. Magnetic Resonance.*, 2, 286 (1970)
100. D.R. Eaton, W.D. Phillips. "Advances in Magnetic Resonance". Ed. J. S. Waugh. I. pág. 119. Academic Press. New York (1963).
101. R.H. Holm. Applications of Nuclear Magnetic Resonance to investigations of structures and bonding in coordination compounds. Cap. 5. "Coordination Chemistry". Ed. A.E. Martell. Van Nostrand Reinhold Co. New York. (1975).

102. J.W. Emsley, J. Feeney, L.H. Sutcliffe. "High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. Vol. I. pág. 826. Pergamon Press.
103. G.N. La Mar, L. Sacconi. J. Amer. Chem. Soc. 91, 1361, 3432 (1969).
104. D.R. Eaton, W.D. Phillips, D.J. Caldweel. J. Amer. Chem. Soc., 85, 397 (1963).
105. M.C. Browning, D.J. Morgan, S.A. Pratt, L.E.Sutton, L.M. Venanzi., J. Chem. Soc. 693 (1962).
106. R.G. Hayter, F.S. Humiec. J. Amer. Chem. Soc., 84, 2004 (1962).
107. H.A. Hill, N.Zarb-Adami. J. Inorg. Nucl. Chem., 37, 2243 (1975).
108. H.A. HILL, N. Zarb-Adami. J. Inorg. Nucl. Chem., 38, 2189 (1976).
109. R.H. Holm, K. Swaminathan. Inorg. Chem., 2, 181 (1963).
110. W.D. Phillips, R.E.Benson. J. Chem. Phys., 33, 607 (1960).
111. D.R. Eaton, A.D.Josey, W,D, Phillips, R.E. Benson. Discussion Faraday Soc., 34, 77 (1962).
112. B.N. Figgis. Nature., 182, 1568 (1958).
113. R.H. Holm, A. Chakravorty, G.O. Dudek. J. Amer. Chem. Soc., 86, 379 (1964).
114. F.V. Lovechio, E.S. Gore, D.H. Bush. J. Amer. Chem. Soc., 96, 3109 (1974).
115. a) J.C. Dabrowiak, F.V. Lovechio, V.L. Goedken, D.H. Bush. J. Amer. Chem. Soc., 94, 5502 (1972); b) N.F. Curtis. Coord. Chem. Rev., 33 (1968); c) E.K. Barefield, D.H. Bush., Inorg. Chem., 10, 108 (1971); d) V.L. Goedken, D.H. Bush. J. Amer. Chem. Soc., 94, 7355 (1972); e) C. Kipp, D.H. Bush. Inorg. Chem., 11, 1988 (1972); f) G.N. Schrauzer, E. Deutch. J. Amer. Chem. Soc. 91, 3341 (1969); g) K. Farmery, D.H. Bush. Inorg. Chem., 11, 2901

- (1972); h) G. Costa, G. Mestroni, E. Savargnani. *Inorg. Chim. Acta*, 3, 323 (1969); i) E. Ochini, K.M. Long, C.R. Sperati, D.H. Bush. *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 3201 (1969); j) D.H. Bush. *Sciencie*. 171, 241 (1971); k) C.H. Kipp, D.H. Bush. *Inorg. Chem.*, 12, 894 (1973); l) D. Dolphin, R.H. Felton, D.C. Fry, J. Fajer. *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 743 (1970).
116. a) T.J. Truex, R.H. Holm. *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 4259 (1972);
b) M. Millar, R.H. Holm. *J. Amer. Chem. Soc.*, 97, 6052 (1975);
c) D.G. Pillsbury, D.H. Bush. *J. Amer. Chem. Soc.*, 98, 7836 (1976);
d) D.P. Rillena, J. C. Endicott, E. Papaconstantinou. *Inorg. Chem.*, 10, 1739 (1971); e) D.C. Olson, J. Vasilevskis. *Inorg. Chem.*, 10, 463 (1971); f) J.C. Dabrowiak, D.P. Fischer, F.C. Mc.Elroy, J. Macero, *Inorg. Chem.*, 16, 947 (1977).
117. a) Chung-Sun Chung. *Inorg. Chem.*, 18, 1321 (1979); b) A. Anachini, L. Fabrizzi, P. Paoletti, R.M. Clay. *Inorg. Chim. Acta.*, 24, L 21 (1977); c) R.D. Hancock, F. Marsicano. *J.Chem.Soc., Dalton* 1096 (1975); d) D.K. Cabiness, D.W. Margerum. *J. Amer. Chem. Soc.*, 12, 1961 (1973); e) P. Paoletti, L. Fabrizzi, R. Barbucci. *Inorg. Chem.*, 98, 7112 (1976).
118. G.O. Dudek, G.P. Volpp. *J. Amer. Chem. Soc.* 85, 2697 (1963).
119. T. Sakurai, J. Hongo, A. Nakanara, Y. Nakao. *Inorg. Chim. Acta.*, 46, 205-210 (1980).
120. A. Drusiani, L. Plessi, A. Bigotto, G. Pellizer, G. Costa. *Inorg. Chim. Acta.*, 55, L 29 (1981).
121. M. Calvin, R.H. Bailes. *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 949 (1946).

122. J.R. Urwin, B.O. West. *J. Amer. Chem. Soc.*, 4427 (1952).
123. G. Costa, A. Perxedden, E. Reisenhofer. *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* 2034 (1973); A. Bigotto, G. Costa, G. Mestroni, G. Pellizer, A. Perxedden, E. Reisenhofer, L. Stefani, G. Tanzher., *Inorg. Chim. Acta Rev.*, 4, 41 (1970).
124. F.P. Bossu, K.L. Chellapa, D.W. Margerum. *J. Amer. Chem. Soc.*, 99, 2195 (1977); F.P. Bossu, D.W. Margerum. *Inorg. Chem.*, 16, 1210 (1977).
125. N.E. Dixon, C. Gazzolla, R.L. Blakeley, B. Zerner. *J. Amer. Chem. Soc.*, 97, 4131 (1975).
126. D.F. Rohrbach, W.R. Heineman, E. Deutsch. *Inorg. Chem.*, 18, 2536 (1979). Referencias incluidas.
127. A. W. Addison, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 12, 899 (1976).
128. C. Gosden, J.B. Kerr, D. Pletcher, R. Rozas. *J. Electroanal. Chem.*, 117, 101 (1981).
129. A. Cinquantini, R. Cini, R. Seeber, P. Zanello. *J. Electroanal. Chem.* 121, 301 (1981).
130. M.M. Jones "Elementary Coordination Chemistry". Cap. 10. Prentice Hall Inc. 1964., L. Trynda. *Acta Inorg. Chim.*, 78, 229 (1983).
131. L.N. Fergurson. "The modern structural theory of organic chemistry". Prentice Hall. Inc. Sec. 1.6. 1963.
132. S. Yamada, A. Takeuchi. *Coord. Chem. Rev.*, 43, 187 (1982).
133. M.A. González. "Susceptibilidad magnética a diferentes temperaturas en algunos complejos pseudotetraédricos de Ni(II) con bases de Schiff". Tesis para optar al grado de Licenciado en Ciencias con

mención en Química. Facultad de Ciencias Básicas y Farmacéuticas.
Universidad de Chile. 1984.

134. R. Bruckner. *Acta Cryst.*, B25, 1671 (1969).
135. D. Hall, T. N. Waters. *J. Chem. Soc.*, 2644 (1960).
136. C. Srivanavit, D.G. Brown. *Inorg. Chem.*, 14, 12 (1975).
137. K. Migita, M. Iwaizumi, T. Isobe. *J. Amer. Chem. Soc.*, 97, 15 (1975).
138. C. Srivanavit, D.G. Brown. *J. Amer. Chem. Soc.*, 100, 18 (1978).
139. R. Nicholson, I. Shain. *Anal. Chem.*, 36, 706 (1964).
140. A. J. Bard. "Electrochemical Methods". Ed. Willey. 1980; *J. Electroanal. Chem.*, 134, 65 (1982); A. Cinqantini, R. Cini, R. Seeber, F. Zanello. *J. Electroanal. Chem.*, 111, 309 (1982); W.L. Bowden, J.D.L. Holloway, W.E. Geiger, *Inorg. Chem.*, 17, 356 (1978).

APENDICE I.

Cálculo de parámetros de campo cristalino para complejos octaédricos. Sistema d^8 .

De acuerdo al diagrama de energía de la figura 25, se tienen las siguientes energías para las transiciones electrónicas permitidas por spin

$$\nu_1 = {}^3T_{2g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$$

$$\nu_2 = {}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$$

$$\nu_3 = {}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$$

Las diferencias de energías para ν_1 , ν_2 y ν_3 pueden ser expresadas por:

$$\nu_1 = {}^3T_{2g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$$

$$\nu_1 = -2 Dq - [-12 Dq]$$

$$\nu_1 = 10 Dq$$

Dq , aparece asociado directamente con la transición ν_1 .

$$\nu_2 = {}^3T_{1g}(F) + {}^3A_{2g}(F)$$

$$\nu_2 = 7.5 B + 3 Dq - \frac{\sqrt{225 B^2 + 100 Dq^2 - 180 DqB}}{2} - [-12 D]$$

$$\nu_2 = 7.5 B + 15 Dq - \frac{\sqrt{225 B^2 + 100 Dq^2 - 180 DqB}}{2}$$

$$\nu_3 = {}^3T_{1g}(P) + {}^3A_{2g}(F)$$

$$\nu_3 = 7.5 B + 3 Dq + \frac{\sqrt{225 B^2 + 100 Dq^2 - 180 DqB}}{2} - [-12 D]$$

A partir de la ecuación definida para ν_1 tomando el valor ν_1 a partir del espectro electrónico experimental e introduciendo el valor de Dq calculado en la ecuación definida para ν_2 con el valor de la frecuencia ν_2 estimada también a partir del espectro experimental, se puede estimar el parámetro de Racah (B), utilizando en este caso :

$$\nu_2 = 7.5 B + 15 Dq - \frac{\sqrt{225 B^2 + 100 Dq^2 - 180 DqB}}{2}$$

Conocido el valor de Dq y B calculado a partir de las ecuaciones definidas para ν_1 y ν_2 , se puede estimar la posición de la banda ν_3 de acuerdo a la ecuación:

$$\nu_3 = 7.5 B + 15 Dq + \sqrt{\frac{225 B^2 + 100 Dq^2 - 180 DqB}{2}}$$

El índice de covalencia (B') se puede estimar a partir de la razón de los parámetros de Racah del complejo y el ión libre.

$$B' = \frac{B}{B_0}$$

$$B_0 = 1030 \text{ cm}^{-1}$$

APENDICE II

Cálculo de parámetros de campo cristalino para complejos tetraédricos. Sistema d^8 .

De acuerdo al diagrama de energía descrito en la figura 29, se tienen las siguientes energías para las transiciones electrónicas permitidas por spin :

$$\nu_2 = {}^3A_2(F) \leftarrow {}^3T_1(F)$$

$$\nu_3 = {}^3T_1(P) \leftarrow {}^3T_1(F)$$

Para ν_3 , de acuerdo a las energías de los términos espectroscópicos, se tiene :

$$\begin{aligned} \nu_3 = & 7.5 B - 3Dq + 1/2 \sqrt{225B^2 + 100 Dq^2 + 180 Dq.B} - \left[7.5B \right. \\ & \left. - 3Dq - 1/2 \sqrt{225 B^2 + 100 Dq^2 + 180 Dq.B} \right] \end{aligned}$$

$$\nu_3 = 225 B^2 + 100 Dq^2 + 180 Dq.B$$

En forma análoga para ν_2 se obtiene :

$$\nu_2 = 12 Dq - \left[7.5 B - 3Dq - 1/2 \sqrt{225B^2 + 100Dq^2 + 180Dq.B} \right]$$

$$\nu_2 = 15 Dq - 7.5 B + 1/2 \sqrt{225B^2 + 100Dq^2 + 180Dq.B}$$

$$2v_2 = 30 Dq - 15 B + \sqrt{225B^2 + 100 Dq^2 + 180 Dq.B}$$

El valor de Dq se puede obtener al establecer la diferencia entre esta ecuación y la definida para v_3 :

Valor de Dq

$$2v_2 - v_3 = 30 Dq - 15 B + \sqrt{225B^2 + 100 Dq^2 + 180 Dq.B} - \sqrt{225B^2 + 100 Dq^2 + 180 Dq.B}$$

$$2v_2 - v_3 = 30 Dq - 15 B$$

$$Dq = \frac{2v_2 - v_3}{30} + \frac{B}{2}$$

haciendo :

$$a = \frac{2v_2 - v_3}{30}$$

tenemos :

$$Dq = a + \frac{B}{2}$$

Reemplazando el valor de Dq en la ecuación definida para v_3 y elevando al cuadrado se puede obtener la expresión que determina el valor del parámetro de Racah :

$$v_3^2 = 225 B^2 + 100 Dq^2 + 180 Dq.B$$

$$v_3^2 = 225 B^2 + 100 \left(a + \frac{B}{2}\right)^2 + 180 B \left(a + \frac{B}{2}\right)$$

$$v_3^2 = 225 B^2 + 100 a^2 + 25 B^2 + 200 a B + 180 a B + 90 B^2$$

$$340 B^2 + 280 a \cdot B + (100 a^2 - v_3^2) = 0$$

$$B = - \frac{280 a + \sqrt{(280 a)^2 - 4 \times 340 (100 a^2 - v_3^2)}}{2 \times 340}$$

En forma análoga a los complejos octaédricos el parámetro de covalencia B' se obtiene a partir del cociente :

$$B' = \frac{B}{B_0}$$

donde $B_0 = 1030 \text{ cm}^{-1}$.

APENDICE III

Síntesis de los aldehídos Bromados.

1. Síntesis del 3,5 dibromo salicilaldehído.

Se purificó el salicilaldehído para síntesis, mediante destilación simple con el objeto de eliminar impurezas (por ejemplo ácido 2-hidroxibenzoico), manteniendo la temperatura de destilación en 196°C. Se tomaron 12,2 g (0,1 mol) de este salicilaldehído y se diluyeron con 30 ml de ácido acético para síntesis Merck y se hicieron reacciones con 15.3 ml de bromo para síntesis Analar, diluido en 30.6 ml de ácido acético.

La solución resultante se dejó en reposo por espacio de cuatro horas bajo campana y luego por un tiempo de 90 minutos de guardó a baja temperatura. Transcurrido este tiempo se obtuvo un precipitado de color amarillo compacto con muy poca solución sobrenadante. el cual se filtró y se lavó con ácido acético, solubilizándose gran parte de él. El precipitado obtenido, correspondió al 5-Bromo salicilaldehído que también se forma como producto secundario de la reacción, quedando el 3,5 dibromo salicilaldehído en las aguas madres.

De las aguas madres se precipitó el 3,5 dibromo salicilaldehído, se filtró y se lavó con bastante agua destilada y posteriormente se secó a temperatura ambiente. Una vez seco se cristalizó y recrystalizó en etanol, obteniéndose cristales de color amarillos brillantes en forma de agujas, cuyo punto de fusión es de 83°C \pm 1°C. El rendimiento fue de 4.9 g. que corresponde entre 15-20 % del valor esperado.

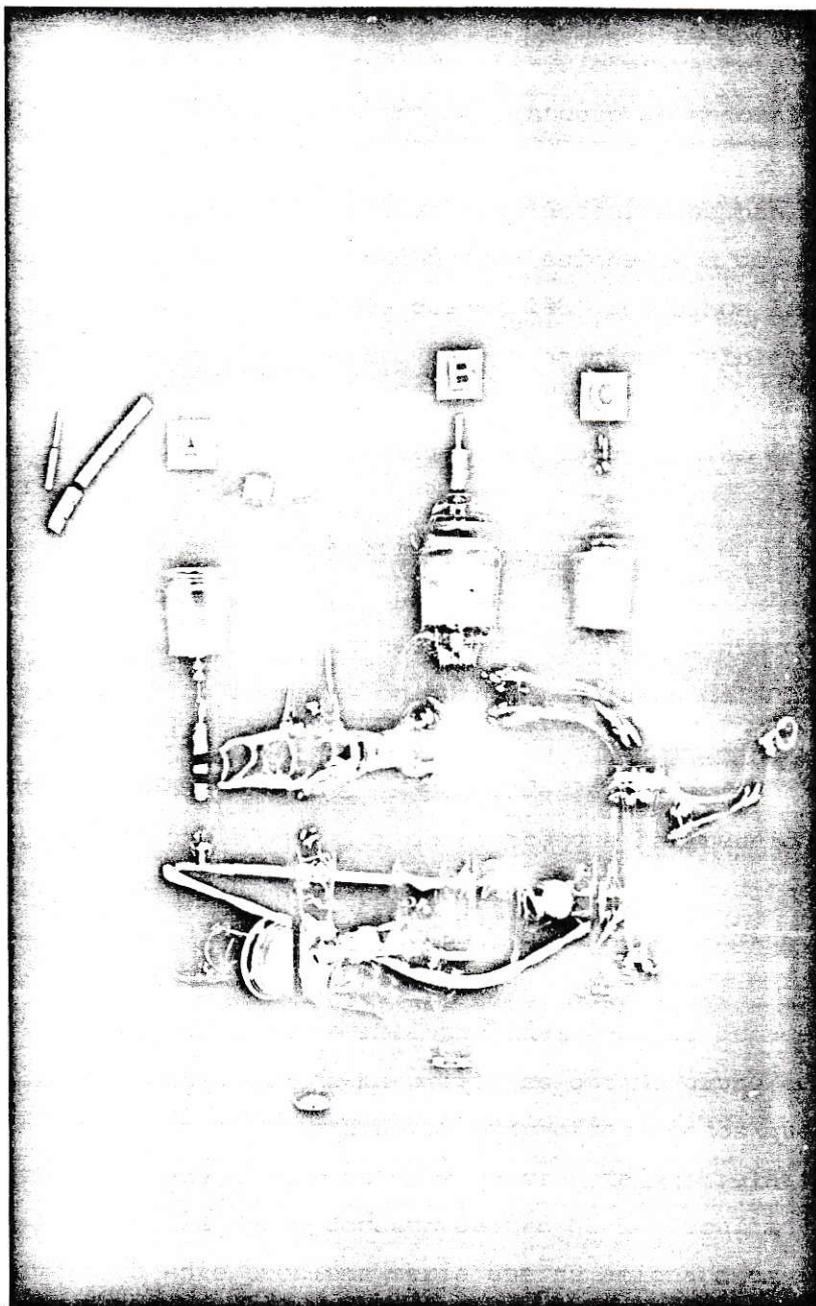
2. Síntesis del 5-Bromo salicilaldehído.

Se tomaron 12,2 g (0,1 mol) de salicilaldehído para síntesis previamente purificado y se diluyeron con 30 ml de ácido acético para síntesis Merck y se hicieron reaccionar con 5.1 ml de bromo de síntesis Analar, diluido con 10.2 ml de ácido acético. Se dejó en reposo bajo campana por espacio de una hora y luego a baja temperatura por tres horas, lapso en el cual se obtuvo un precipitado amarillo compacto, el cual se filtró y lavó con ácido acético. Las aguas madres se diluyeron cuidadosamente con agua destilada por lo cual precipitó bastante más; ambos precipitados se lavaron separadamente con agua destilada; posteriormente se dejó secar a temperatura ambiente, se cristalizaron y recrystalizaron en metanol, obteniéndose se cristales de color blanco, cuyo punto de fusión es de $104^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$.

El rendimiento fue de 11.1 g. que corresponde a un 55% del valor teórico.

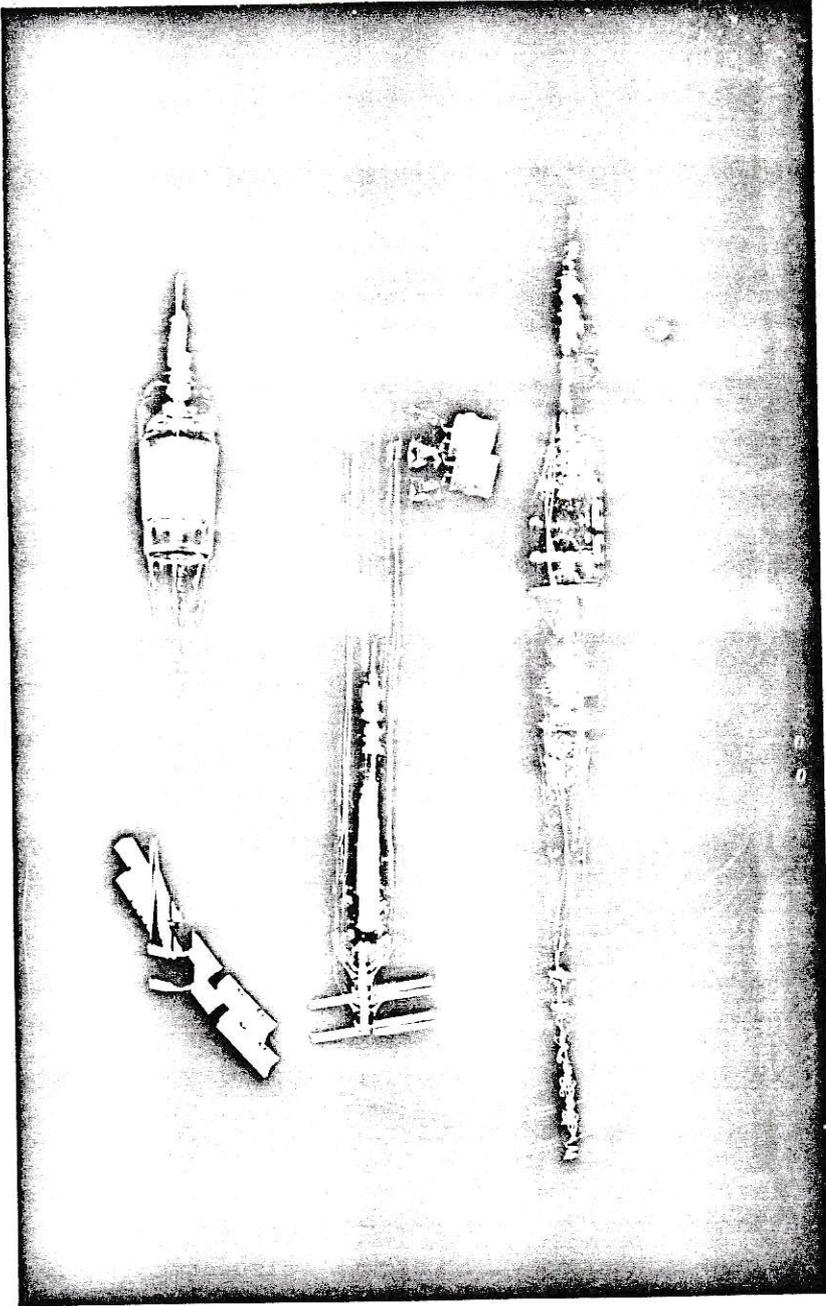
APENDICE IV

Celda de Voltametría cíclica.



- A. Compartimiento del electrodo de referencia (calomel);
- B. Compartimiento del electrodo de trabajo (carbono vitreo);
- C. Compartimiento del contraelectrodo (platino).

ELECTRODOS



A

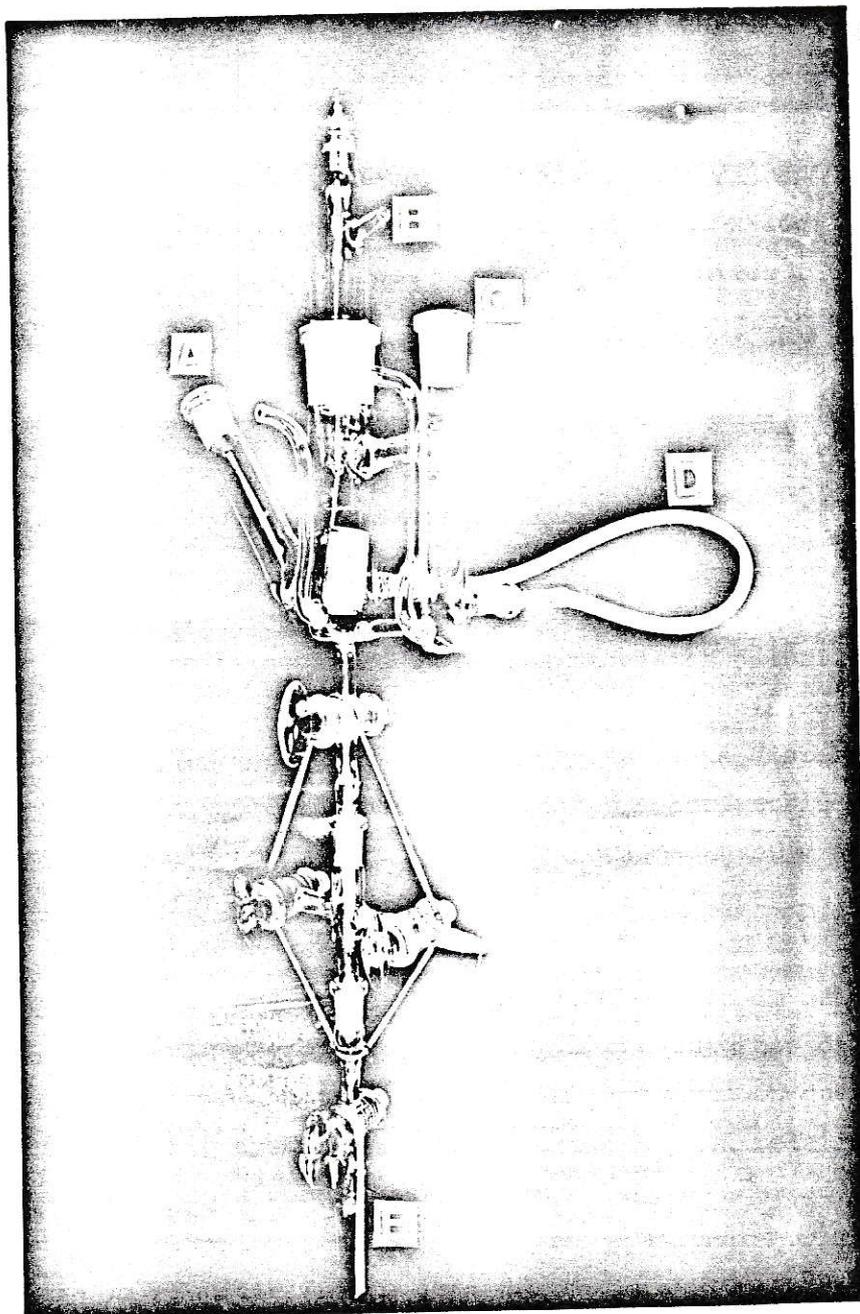
B

C

- A. Electrodo de trabajo (carbono vítreo);
- B. Electrodo de referencia (calomel);
- C. Contraelectrodo (platino).

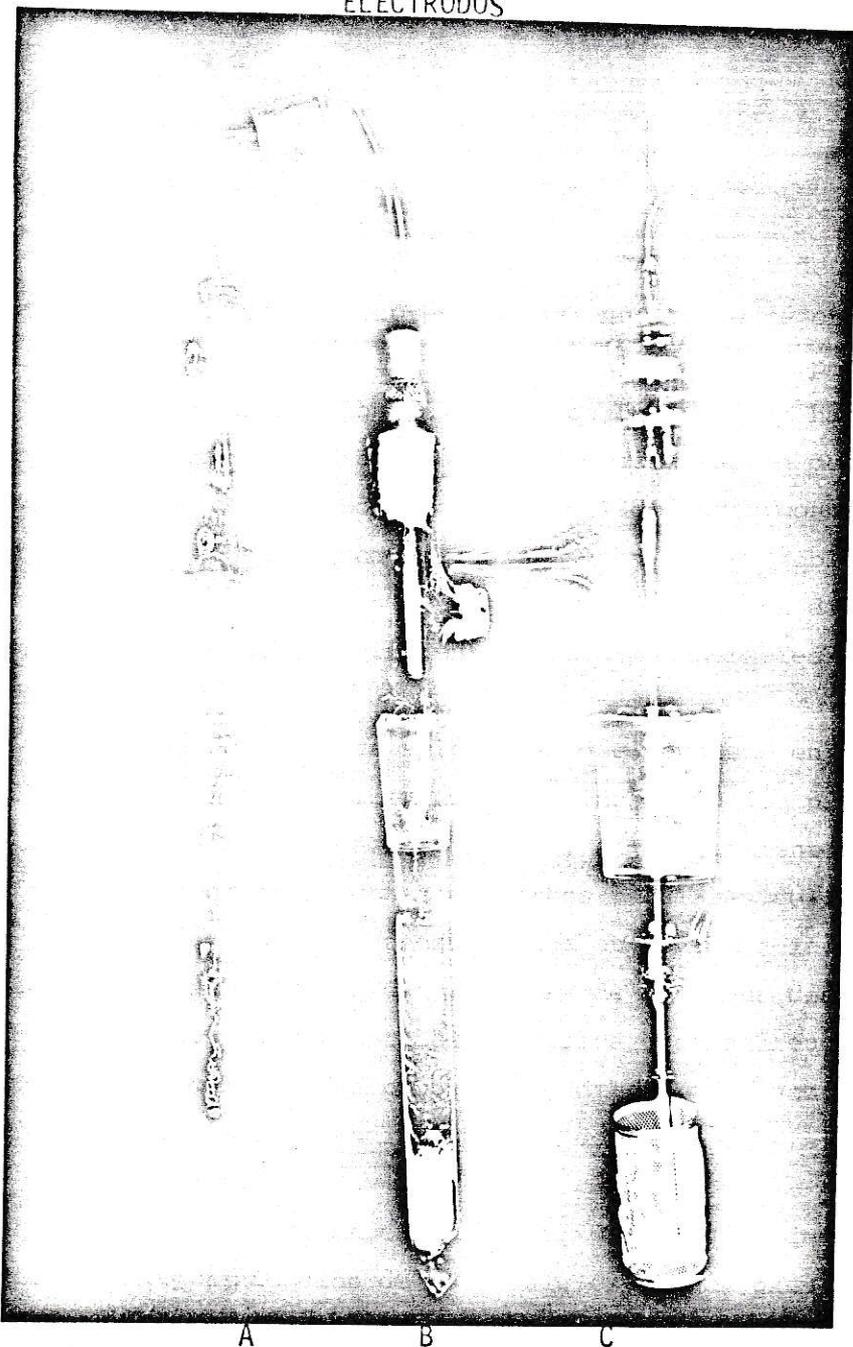
APENDICE V

Celda de electrólisis con celda espectrofotométrica acoplada.



- A. Compartimiento del electrodo de referencia (calomel);
- B. Compartimiento del electrodo de trabajo (platino);
- C. Compartimiento del contraelectrodo (platino);
- D. Puente salino;
- E. Celda espectrofotométrica.

ELECTRODOS



- A. Contraelectrodo (platino);
B. Electrodo de referencia (calomel);
C. Electrodo de trabajo (platino).