

UCH-FC  
MAG-Q  
A663  
C-1

COMPLEJOS DE HIERRO(II); COBRE(II) Y NIQUEL(II) DE  
SALICILALDEHIDOS Y ANILINAS SUSTITUIDAS

Tesis presentada a la Facultad  
de Ciencias, Universidad de Chile en cum-  
plimiento parcial de los requisitos para optar  
al Grado de Magister en Ciencias  
Químicas

por

LUIS MILLERCO ARAYA HUNT

Director Tesis: Dr. Ramón O. Latorre

Marzo - 1986



FACULTAD DE CIENCIAS  
Universidad de Chile

INFORME DE APROBACION TESIS DE MAGISTER

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

LUIS M. ARAYA H.

ha sido aprobada por la Comisión Informante de Tesis como requisito de Tesis para el Grado de Magister en Ciencias Químicas con mención en Química Inorgánica.

Director de Tesis

Dr. Ramón Latorre

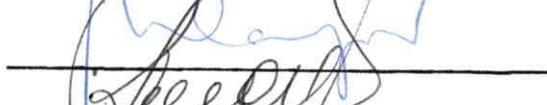
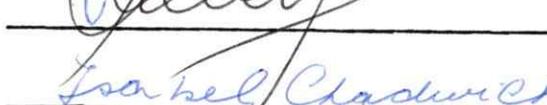
Comisión Informante

Dr. Carlos Andrade

Dr. Marcelo Campos

Dr. Enrique Román

Prof. Isabel Chadwick

  
\_\_\_\_\_  
  
\_\_\_\_\_  
  
\_\_\_\_\_  
  
\_\_\_\_\_  
  
\_\_\_\_\_



Siempre quise que llegase este momento; hoy me doy cuenta de que el paso que he dado es pequeño; pero vital sobre aquellos que tendré que recorrer.

Gracias, a los que con cariño me iniciaron, a los que con su apoyo, sus palabras y su amistad, siempre me honraron.

L.A.H.



## Dedicatoria

Esta tesis se la dedico a mis padres (Ricardo y Eva), como también a mis hermanos (Jandra, Angelo y Ely) por su cariño y apoyo.



## AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mis más sinceros agradecimientos a las siguientes personas e instituciones:

A los Drs. Ramón Latorre y Juan Costamagna por haberme guiado, entregado su amistad, comprensión y confianza.

A mis amigos por su apoyo y amistad incondicional: Manuel Villagrán, Juan Vargas, M. Angel González, Claudio Aballay, Luis Lagos, Armando Alvarado y Germán Mena.

A los Srs. Sergio Alegría, Ernesto Clavijo y Miguel Ortega por las facilidades entregadas en el uso de los equipos de NMR-H<sup>1</sup>, IR y espectros electrónicos, respectivamente.

Al Departamento de Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile, por la formación entregada.

Al Departamento de Química de la Facultad de Ciencia de la Universidad de Santiago, por las facilidades entregadas en el uso de equipos y laboratorios.

Al Francis Bitter del Instituto Tecnológico de Massachusetts (MIT), por las facilidades entregadas en el uso de los equipos de susceptibilidad magnética y espectroscopía Mossbauer en función de la temperatura.

A la Dirección de Investigación y Bibliotecas (DIB), de la Universidad de Chile, por la beca concedida.

## INDICE DE MATERIAS

	pág.
Resumen	
I.- Introducción.....	1
II.- Parte Experimental.....	5
2.1.- Medidas Espectroscópicas.....	5
2.2.- Medidas Mössbauer.....	5
2.3.- Medidas Magnéticas.....	6
2.3.1.- Medidas Magnéticas en sólido.....	6
2.3.2.- Medidas Magnéticas en solución.....	8
2.4.- Medidas Electroquímicas.....	9
2.5.- Medidas Analíticas y Físicas.....	11
2.6.- Métodos.....	12
2.6.1.- Síntesis de Aldehidos.....	12
2.6.2.- Síntesis de Ligantes.....	12
2.6.3.- Síntesis de los Complejos.....	13
2.7.- Criterios Analíticos.....	17
2.7.1.- Determinación analítica de metal en los com plejos.....	19
III.- Resultados y Discusión.....	20
3.1.- Caracterización de los ligantes.....	20
3.2.- Complejos de cobre (II).....	24
3.2.1.- Caracterización general.....	24
3.2.2.- Discusión de Voltametría Cíclica para los complejos de cobre (II).....	31
3.3.- Complejos de Hierro (II).....	47
3.3.1.- Caracterización General.....	47

	pág.
3.3.2.- Estudio magnetoquímico y espectroscopía	
Mössbauer en función de la temperatura....	53
3.4.- Complejos de níquel (II).....	63
3.4.1.- Caracterización General.....	63
IV.- Conclusiones.....	75
V.- Bibliografía.....	77
Apéndice I.....	82
Apéndice II.....	85

## INDICE DE FIGURAS

	pág.
Fig. 1.- Fórmula general para los complejos del tipo $M(X-SA-Y-Anil)_2$ donde $M = Fe, Cu, Ni$ ; $X = 5$ bromo ó 3,5-dibromo; $Y =$ orto, meta ó para cloro ó metil.....	3
Fig. 2.- Electrobalanza Cahn Ventron.....	7
Fig. 3.- Celda tipo H : a) Electrodo de calomel saturado (referencia); b) electrodo de carbono vítreo (trabajo) y c) electrodo de platino (contraelectrodo).....	9
Fig. 4.- Reacción de formación de los ligantes. $X = 5$ bromo ó 3,5-dibromo; $Y =$ orto, meta, para cloro ó metil.....	13
Fig. 5.- Espectro NMR- $H^1$ para el 5-bromo salicilaldehido.....	17
Fig. 6.- Espectro NMR- $H^1$ para el 3,5-dibromo salicilaldeo.....	18
Fig. 7.- Espectro Mössbauer para el complejo : $Fe(5BrSA-4CH_3Anil)_2$ .....	18
Fig. 8.- Espectro de resonancia magnética de protones para el ligante 5BrSA-Anil.....	20
Fig. 9.- Desdoblamiento del término $^2D$ bajo una simetría planar cuadrada, para una configuración $d^9$ .....	29

- Fig. 10.- Desdoblamiento bajo una simetría tetraédrica para un sistema  $d^9$ ..... 30
- Fig. 11.- Voltamogramas cíclicos obtenidos a  $0,2 \text{ V.s}^{-1}$ . a)  $\text{Cu}(5\text{BrSA-Anil})_2$ ;  $\text{Cu}(3,5\text{Br}_2\text{SA-Anil})_2$  32
- Fig. 12.- Voltamograma cíclico para el complejo :  $\text{Cu}(5\text{BrSA-3CH}_3\text{Anil})_2$  a velocidades de : a)  $0,020$ ; b)  $0,040$ ; c)  $0,060$ ; d)  $0,080$ ; e)  $0,100$ ; f)  $0,200$ ; g)  $0,300$ ; h)  $0,400$ ; i)  $0,500$ ; j)  $0,600$ ; k)  $0,700 \text{ V.s}^{-1}$ ..... 33
- Fig. 13.- Espectros electrónicos en  $N,N'$  dimetilformamida : (—)  $\text{Cu}(3,5\text{Br}_2\text{SA-2ClAnil})_2$ ; (-----)  $\text{Cu}(3,5\text{Br}_2\text{SA-2ClAnil})_2^-$ ; (-----)  $3,5\text{Br}_2\text{SA-2ClAnil}$ ; (.....)  $\text{Zn}(3,5\text{Br}_2\text{SA-2ClAnil})_2$ ..... 34
- Fig. 14.- Potencial de media onda en función de la posición del sustituyente en la anilina. a) derivados del 5-bromo salicilaldehido; b) derivados del 3,5-dibromo salicilaldehido..... 37
- Fig. 15.- Gráfico de la corriente catódica ( $i_{pc}$ ) en función de la velocidad de barrido ( $v^{1/2}$ ) para el complejo :  $\text{Cu}(5\text{BrSA-Anil})_2$ .  $r=0,9990$ .. 39
- Fig. 16.- Gráfico del potencial catódico en función del  $\log v$ , para el complejo :  $\text{Cu}(5\text{BrSA-Anil})_2$  40
- Fig. 17.- Curvas de polarización para el complejo :  $\text{Cu}(3,5\text{Br}_2\text{SA-2ClAnil})_2$  a diferentes velocidades de rotación,  $w$ , a)  $900$ ; b)  $1600$ ; c)  $2500$  y d)  $3600 \text{ r.p.m.}$ ..... 41
- Fig. 18.- Gráfico de la corriente límite ( $i_L$ ) en fun -

	ción de la raíz de la velocidad de rotación ( $w^{1/2}$ ) para el complejo : $\text{Cu}(3,5\text{Br}_2\text{SA}-2\text{ClAnil})_2$ .....	42
Fig. 19.-	Gráfico $i^{-1}$ en función de la raíz cuadrada de la velocidad de rotación, $w^{-1/2}$ , para el complejo : $\text{Cu}(3,5\text{Br}_2\text{SA}-2\text{ClAnil})_2$ .....	43
Fig. 20.-	Gráfico del potencial de reducción en fun - ción de $\log i_{\text{Lxi}}/i_{\text{L-i}}$ para el complejo : $\text{Cu}(3,5\text{Br}_2\text{SA}-2\text{ClAnil})_2$ .....	44
Fig. 21.-	Diagrama de desdoblamiento para un sistema $d^6$ bajo una simetría planar cuadrada.....	50
Fig. 22.-	Diferentes tipos de magnetismo en función de la temperatura.....	56
Fig. 23.-	Variación del momento magnético en función de la temperatura para el complejo : $\text{Fe}(5\text{BrSA}-4\text{CH}_3\text{Anil})_2$ .....	57
Fig. 24.-	Espectro Mössbauer para el complejo : $\text{Fe}(5\text{BrSA}-4\text{CH}_3\text{Anil})_2$ a 300 K.....	60
Fig. 25.-	Espectro Mössbauer para el complejo : $\text{Fe}(5\text{BrSA}-\text{Anil})_2$ a 4,4 K.....	60
Fig. 26.-	Diagrama de desdoblamiento de spin nuclear $I = 1/2, 3/2$ .....	61
Fig. 27.-	Diagrama de energía para un sistema $d^8$ en un entorno octaédrico.....	67
Fig. 28.-	Esquema general para el polímero derivado de complejos de níquel (II) en fase sólida.	70

	pág.
Fig. 29. Desdoblamiento de los orbitales $d$ bajo una simetría planar cuadrada, para un sistema $d^8$ .....	72
Fig. 30.- Complejos de níquel (II) solvatados con N,N dimetilformamida.....	73
Fig. 31.- Variación de $X_{st}W_{st}/W_{st}$ .....	83

INDICE DE TABLAS

	pág.
Tabla 1.- Datos de RMN- $H^1$ en solución de $CDCl_3$ ( $\delta$ , desplazamiento químico en ppm).....	21
Tabla 2.- Frecuencias vibracionales para los ligantes sintetizados. Valores en $cm^{-1}$ .....	23
Tabla 3.- Datos de punto de fusión, porcentaje de cobre teórico y experimental, momento magnético en magnetones de Bohr.....	24
Tabla 4.- Datos de frecuencia vibracionales para los complejos de cobre (II). Valores en $cm^{-1}$ ...	26
Tabla 5.- Valores para bandas d-d en kiloKaysar, kK ( $\epsilon$ ) absortividad molar en $mol.l^{-1}.cm^{-1}$ , para los complejos de cobre (II).....	28
Tabla 6.- Valores de potenciales de media onda, $E_{1/2}$ ; coeficiente de difusión, D; y velocidad crítica, $v_c$ .....	36
Tabla 7.- Valores de constante de Tafel (b); coeficiente de transferencia electrónica ( $\alpha$ ), y $k_s$ constante electroquímica de velocidad heterogénea.....	45
Tabla 8.- Datos de punto de fusión, color y porcentaje de hierro teórico y experimental para los complejos de hierro (II).....	47
Tabla 9.- Valores de desplazamiento isomérico (I.S) y desdoblamiento cuadrupolar (Q.S). Valores en $mm.s^{-1}$ y referidos al nitroprusiato de sodio.....	48

	pág.
Tabla 10.- Datos de susceptibilidad magnética molar ( $\chi_M$ ), susceptibilidad magnética por átomo de hierro ( $\chi_{Fe}$ ) y momento magnético efectivo para los complejos de hierro (II).....	51
Tabla 11.- Valores de momento magnético máximo ( $\mu_{eff}(máx)$ ), campo magnético interno (Hi)	58
Tabla 12.- Datos de punto de fusión, color y porcentaje de níquel teórico y experimental.....	63
Tabla 13.- Datos de espectros infrarrojos para los complejos de níquel (II).....	64
Tabla 14.- Datos de espectroscopía ultravioleta-visible en fase sólida y solución. Valores en kilohayser, kK; ( $\epsilon$ ) absorptividad molar en $mól.l^{-1}.cm^{-1}$ .....	66
Tabla 15.- Datos de susceptibilidad molar y momento magnético para los complejos de níquel....	69

## RESUMEN

Se estudió una serie nueva de complejos de hierro (II), cobre (II) y níquel (II) derivados de bromo-salicilaldehídos y anilinas sustituidas; encontrándose que las propiedades estructurales, magnéticas y electroquímicas son dependientes tanto del ión metálico como de los sustituyentes en los anillos bencénicos del salicilaldehído y anilina.

Para los complejos de cobre se encontró que en fase sólida presenta estructuras planares y tetraédricas, en cambio en solución todos son planares.

La evaluación de los potenciales de media onda para los complejos estudiados, indica que son función de los sustituyentes de la anilina y salicilaldehído y cuyo proceso cinético electroquímico señala que existe una transferencia electrónica moderadamente rápida en una etapa y sin complicaciones químicas acopladas, la cual sigue una cinética de primer orden.

Para los complejos de hierro se encontró que presenta una simetría planar cuadrada con un comportamiento ferrimagnético para el cual no hay antecedentes en este tipo de compuestos.

Espectro Mössbauer en función de la temperatura indican que existen a lo menos dos sitios para el hierro, observándose en los espectros un fenómeno de relajación dependiente de la temperatura, estos hechos están apoyados por medidas magnéticas realizadas en función de la temperatura entre 4 y 500 K.

Los complejos de níquel en fase sólida presentan una estructura pseudo-octaédrica cuyos momentos magnéticos son depen

dientes del sustituyente bromado en el salicilaldehído, postulándose una interacción ferrimagnética para los 3,5-dibromo derivados.

Estudio en solución de cloroformo indican que para los 5-bromo salicilaldehído presentan una estructura planar.

Espectros en solución de N,N dimetilformamida indican que existe una solvatación por la quinta y sexta posición para todos los complejos.

## I.- INTRODUCCION

Dos características estructurales generales determinan la capacidad de un ión metálico para desarrollar su función en un sistema químico :

- a.- La naturaleza de la esfera de coordinación la cual constituye su campo ligando y determina sus propiedades electrónicas y,
- b.- El ordenamiento estructural del ligante no coordinado al ión metálico, como por ejemplo efecto estérico, electrónico e inductivo entre otros, el cual puede tener incidencia en la esfera de coordinación determinando algunas propiedades del complejo, tales como la estabilización de estados de oxidación poco usuales como por ejemplo Cu(III), Ni(III), Ni(I), Fe(IV), Fe(V), Fe(VI) y las cuplas Cu(I)/Cu(II), Co(II)/Co(III), Co(I)/Co(II), Mn(III)/Mn(II), Ti(III)/Ti(IV) etc. (1-11), estos estados de oxidación son bastante importantes desde el punto de vista biológico, catalítico y químico.

Entre la gran variedad de ligantes orgánicos estan las bases de Schiff y sus complejos con metales de la primera serie de transición y han sido bastante estudiados debido al interés en el desarrollo de la química inorgánica de sistemas quelatos por las propiedades electrónicas, estereoquímicas, magnéticas y electroquímicas que presentan (12).

Los complejos metálicos de la primera serie de transición derivados de salicilaldehídos y aminas primarias son particularmente interesantes por las siguientes razones :

- a.- Una gran variedad de geometrías de coordinación entre ellas,
- b.- Los complejos a menudo presentan una variedad de modificaciones cristalinas, y
- c.- Configuraciones moleculares en solución son, en algunos casos, diferentes a las del estado sólido, formando equilibrios complicados entre las diferentes formas.

Por otra parte, existe en la literatura (13) información acerca de complejos de hierro (II) los cuales pueden ser estudiados por magnetoquímica y espectroscopía Mössbauer. Esta última entrega parámetros tales como desplazamiento isomérico (I.S), desdoblamiento cuadrupolar (Q.S), momento cuadrupolar y estructura hiperfina, los cuales ofrecen gran información acerca de la geometría y simetría de los complejos (13, 14).

En esta tesis se presenta un estudio comparativo de las propiedades espectroscópicas, magnéticas y electroquímicas en complejos de hierro (II), cobre (II) y níquel (II) obtenidas a partir de bases de Schiff bidentadas con centro donador  $N_2O_2$  derivadas de salicilaldehídos bromados y anilinas sustituidas en posición orto, meta y para cloro ó metil.

La fórmula general de los complejos a estudiar se muestra en la figura 1.

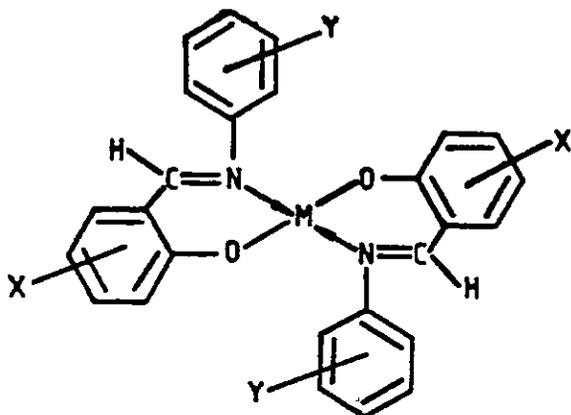


Fig. 1.- Fórmula general para los complejos del tipo  $M(X-SA-Y-Anil)_2$  donde  $M = Fe, Cu, Ni$ ;  $X = 5\text{-bromo}$  ó  $3,5\text{-dibromo}$ ;  $Y = \text{orto, meta}$  ó para cloro ó metil.

Se eligieron estos tres metales por dos motivos fundamentales :

- a.- Existen pocos estudios en relación al comportamiento estructural y electroquímico que presentan los complejos de hierro, cobre y níquel con ligantes derivados de salicilaldehídos y anilinas sustituidas.
- b.- Se encontró en estos sistemas propiedades y fenómenos poco usuales que no estan descritos en la literatura y cuyas proyecciones y aplicaciones futuras son muy promisorias.

En este estudio se pretende encontrar algunas relaciones entre propiedades estructurales, magnéticas y electroquímicas respecto al efecto electrónico-inductivo y estérico del grupo sustituyente, lo cual puede resumirse como :

- a.- variación de la estereoquímica como función de la estructura del ligante en una serie de complejos con el mismo ión metálico, y
- b.- el efecto que produce el anillo bencénico de la anilina y sustituyentes en ella, en las propiedades de los complejos.

## II. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1.- Medidas Espectroscópicas :

Los espectros infrarrojos de complejos y ligantes fueron tomados en pastillas de bromuro de potasio en el rango de  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  en un aparato Perkin Elmer modelo 621.

Los espectros de resonancia magnética de protones (NMR- $H^1$ ) para ligantes y aldehídos se registraron en un aparato Varian T-60 usando cloroformo deuterado como solvente y tetrametilsilano (TMS) como referencia interna.

Los espectros ultravioleta-visible para los complejos y ultravioleta de ligantes fueron obtenidos en un espectrofotómetro Carl-Zeiss modelo DMR-22 y se usó mull de nujol sobre papel Whatman N° 52 para las medidas en sólido y N,N-dimetilformamida y cloroformo grado espectroscópico en cubeta de cuarzo de un centímetro de espesor para las mediciones en solución

### 2.2.- Medidas Mössbauer :

Los espectros Mössbauer para los complejos de hierro se obtuvieron en muestras de polvo fino y se registraron en un espectrofotómetro de aceleración constante con una fuente de  $Co^{57}$  en una matriz de paladio.

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

Las medidas Mössbauer entre 4 y 200 K de temperatura se

realizaron en un termo de experimentación de helio líquido con un espectrofotómetro de aceleración constante.

Se usó hierro natural para calibrar la velocidad por canal y nitroprusiato de sodio  $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_5\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  como referencia para obtener el valor del parámetro de desdoblamiento isomérico (I.S).

### 2.3.- Medidas Magnéticas :

2.3.1.- Medidas magnéticas en sólido : Las medidas de susceptibilidad magnética en sólido para los complejos de cobre, hierro y níquel se realizaron a temperatura ambiente y para los complejos de hierro se hizo un estudio a temperatura variable entre 150 y 500 K. Para las mediciones se usó el método de Faraday en una electrobalanza Cahn Ventron modelo RTL la cual se muestra en la figura 2, con un imán permanente de 6000 gauss; utilizando  $\text{Ni}(\text{en})_3\text{S}_2\text{O}_3$  como referencia.

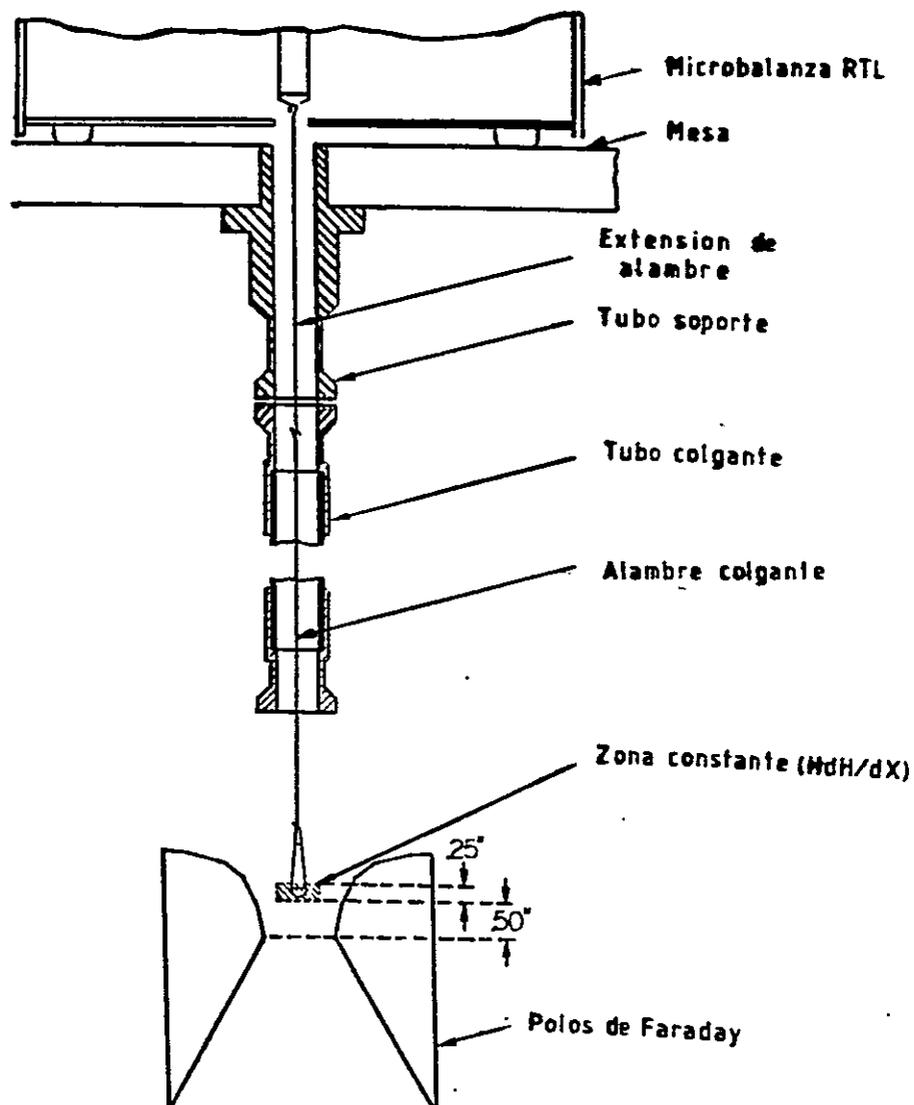


Fig. 2.- Electrobalaanza Cahn Ventron.

Para temperaturas entre 150 y 273 K se modificó la electrobalaanza y se siguió el método sugerido en la literatura (15).

Se usó una termocupla de cobre-constantan cuya unión está referida a 0°C, para medir las diferencias de voltaje se usó un Potenciometer Pyrometer Calibrator modelo TC-2B serie 141 de la Canadian Research Institute, el cual se calibró me

diante la celda interna del potenciometro.

Para temperaturas entre 290 y 500 K se usó la balanza descrita en la figura 2, a la cual se le adapta un reostato el cual es colocado al tubo de vidrio que protege la muestra.

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

Para cada temperatura se realizaron cuatro medidas estadísticas.

### 2.3.2.- Medidas Magnéticas en solución :

La medición del momento magnético de algunos complejos en solución se realizó a través del método de Evans (16), usando la espectroscopia de resonancia nuclear de protones. Este método consiste en la evaluación del desplazamiento que experimenta el solvente en la muestra con respecto al solvente puro por efecto del paramagnetismo de la muestra.

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

$$\chi_M = \frac{3 \Delta f M}{2\pi m f_i}$$

donde  $\Delta f = (\text{solvente} + \text{muestra}) - (\text{solvente puro})$ , expresado en Hz., M es la masa molar de la muestra, m es la masa de muestra por cm<sup>3</sup> y  $f_i$  es la frecuencia del instrumento (60 MHz).

El momento magnético se determina en forma análoga al obtenido en sólido.

#### 2.4.- Medidas Electroquímicas :

Para las medidas de voltametría cíclica, electrodo de disco rotatorio y electrólisis a potencial controlado se realizaron en un equipo con un potencióstato P.A.R 174 acoplado a un programador universal P.A.R 175 y un registrador Houston Instruments 2000 X-Y en una celda tipo H, la cual se muestra en la figura 3.

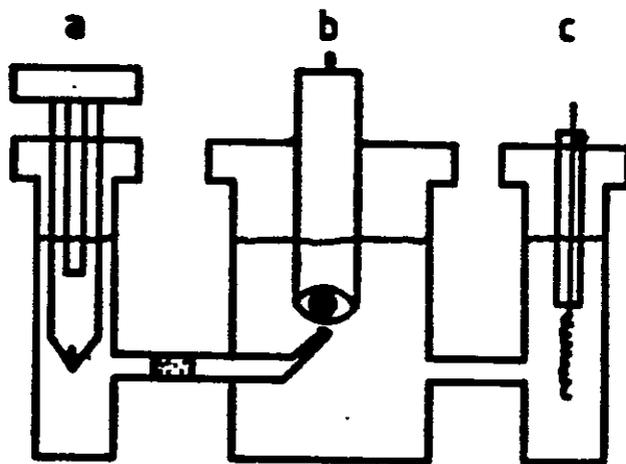


Fig. 3 .- Celda tipo H : a) Electrodo de calomel saturado (referencia), b) electrodo de carbono vítreo (trabajo) y c) electrodo de platino (contraelectrodo).

La celda esta provista de tres electrodos : de trabajo, de carbono vítreo marca P.A.R, el cual es previamente pulido con una suspensión de alúmina hasta obtener una superficie de espejo; auxiliar, de platino el cual es tratado con ácido sulfúrico concentrado y de referencia, de calomel saturado.

Para minimizar la caída ohmica en la celda, se utilizó un capilar de Luggin, (el cual se encuentra lleno con la misma solución de complejo a estudiar) el cual disminuye la resistencia ohmica entre el electrodo de trabajo y el de referencia.

Las mediciones se realizaron en solución de N,N dimetilformamida grado espectroscópico, cuya concentración es de  $10^{-3}$ M en complejo y 0,1 M en perclorato de tetraetilamonio (TEAP) el cual actua como electrolito soporte.

Todas las mediciones se realizaron en atmósfera de nitró el cual pasa previamente por un horno a  $450^{\circ}\text{C}$  el cual esta provisto de una columna rellena de viruta de cobre activo con la finalidad de eliminar humedad y oxígeno.

Los voltamogramas cíclicos fueron tomados en el rango de -1,0 a +0,8 Volt.

Los voltamogramas cíclicos fueron barridos a velocidades variables entre 0,02-0,800  $\text{Vs}^{-1}$ . La evaluación de las corrientes anódicas y catódicas se hicieron descontando las corrientes capacitivas.

Las mediciones de disco rotatorio se realizaron en un electrodo circular de carbono vítreo de área  $2,85 \text{ cm}^2$  el cual esta inserto a un rotador analítico modelo P.I.R de marca PINE y las velocidades de rotación fueron 900, 1600, 2500 y 3600 r.p.m.

Medidas de electrólisis a potencial controlado se realizaron en un culombímetro P.A.R modelo 179 acoplado a un potenciostato P.A.R modelo 175 usando como electrodo de trabajo una malla de platino de área 20 cm<sup>2</sup>.

Para realizar la electrólisis a potencial controlado fue necesario diseñar una celda y electrodo de trabajo para lograr el máximo de eficiencia en el proceso, lo que está íntimamente ligado al diseño de la celda y área del electrodo entre otros (17).

#### 2.5.- Medidas Analíticas y Físicas :

Datos analíticos de C, N, H, Br para los complejos de hierro se hicieron en el UMYMFOR de la Universidad de Buenos Aires, Argentina y en el Mikroanalytischer Labor Pascher, Alemania, cuyos valores son consistentes con las fórmulas propuestas.

Los puntos de fusión de aldehídos, ligantes y complejos se determinaron en un aparato Electrothermal con un margen de error de  $\pm 1^\circ \text{C}$ .

Los reactivos utilizados en la síntesis de aldehídos, ligantes, complejos y determinaciones complexométricas fueron de calidad pro-análisis de procedencia Merck, Aldrich, Analar, Baker y Hopkin and Williams Ltda.

Los solventes utilizados en espectroscopía ultravioleta y electroquímica son calidad UVASOL de procedencia Merck.

Los materiales, equipos y reactivos para desarrollar las etapas de síntesis y caracterización de aldehídos, complejos y ligantes se realizaron en el Laboratorio Compuestos de Coord

dinación de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile.

La etapa correspondiente a magnetoquímica a temperatura entre 150 y 500 K y electroquímica se realizaron en la Facultad de Ciencia de la Universidad de Santiago.

Medidas magnéticas entre 6 y 293 K se realizaron en el Francis Bitter National Magnet Laboratory, Massachusetts Institute of Technology, U.S.A. En esta última institución se midieron los espectros Mössbauer a temperatura variable entre 4 y 200 K, espectros a temperatura ambiente se registraron en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile.

## 2.6.- Métodos :

2.6.1.- Síntesis de Aldehídos : La síntesis de los aldehídos precursores : 5-bromo salicilaldehído (5BrSA) y 3,5-dibromo salicilaldehído (3,5Br<sub>2</sub>SA) fueron obtenidos a través de la reacción de bromo y salicilaldehído los cuales son previamente disueltos en ácido acético glacial (17). El 3,5Br<sub>2</sub>SA fue recristalizado en etanol, obteniéndose cristales de color amarillo con punto de fusión de  $83^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ . El 5BrSA fue recristalizado en metanol obteniéndose cristales blancos con punto de fusión de  $104^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ .

## 2.6.2.- Síntesis de Ligantes :

Los ligantes se sintetizaron según lo informado en la literatura (18), es decir, se disuelve el aldehído respectivo en 10 ml de etanol a  $60^{\circ}\text{C}$ , posteriormente se agrega la anilina respectiva en una relación estequiométrica 1:1 disuelta en

el mismo solvente, obteniéndose en forma inmediata un precipitado amarillo el cual se mantuvo a reflujo y agitación constante por espacio de 2 horas. Luego el precipitado se filtra y se lava con etanol y mezcla etanol-agua y se seca al vacío sobre pentóxido de fósforo a 60°C.

La reacción de formación se esquematiza en la figura 4.

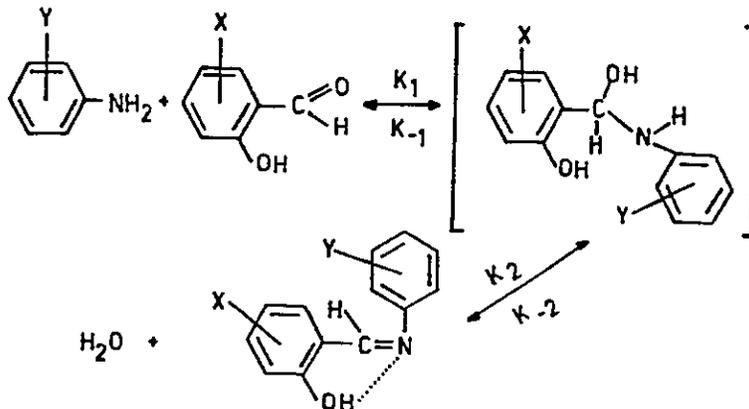


Fig. 4.- Reacción de formación de los ligantes.

X = 5-Bromo ó 3,5 dibromo; Y = orto, meta, para cloro ó metil.

### 2.6.3.- Síntesis de Complejos .:

Existe en la literatura bastante información acerca de métodos para la obtención de complejos con bases de Schiff derivados de salicilaldehídos (18,20,21). Las reacciones generales son :

- ii.-  $M(SA)_2 + \text{amina (solución)}$
- iii.-  $\text{sal metálica} + \text{base de Schiff}$
- iv.-  $M(xSAR) + H_2O_2$
- v.-  $M'(SA-R)_2 + \text{sal metálica}$



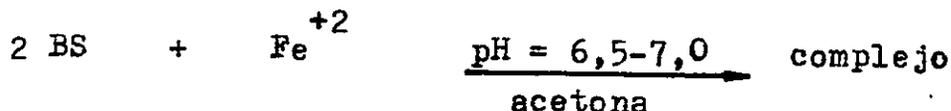
Para cada procedimiento preparativo se debe tener en cuenta el período de reacción, temperatura, tipo de solvente,

el metal ó ligando etc.

En esta tesis se utilizaron los métodos b y c, los cuales se obtuvieron de la siguiente manera.

a.- Síntesis de Complejos de Hierro (II) : Los complejos de hierro (II) se sintetizaron a partir de 0,700 g ( $2,254 \times 10^{-3}$  mol) de ligante el cual es disuelto en 20 ml de acetona a temperatura ambiente (25°C) con agitación constante. Se ajusta el pH de la solución entre 6,5 a 7,0 con hidróxido de sodio 0,1 M, posteriormente se agrega en forma controlada 0,3133 g ( $1,127 \times 10^{-3}$  mol) de sulfato ferroso previa disolución en agua destilada. La reacción ocurre instantáneamente, el sólido que se obtiene se agita por espacio de 2 horas, luego se filtra y se lava con agua y mezcla agua-acetona. Finalmente se seca al vacío en una pistola Ablerhalden provista de pentóxido de fósforo como desecante a 60°C.

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



No se ha logrado obtener complejos de hierro (II) derivados del 3,5Br<sub>2</sub>SA ya que se encuentran impurificados con base de Schiff, amina y aldehidato. Se intentaron distintos métodos de purificación obteniéndose en la mayoría de ellos productos de descomposición. En la actualidad se esta trabajando en aislar estos complejos.

Los complejos de cobre y níquel se obtuvieron previa preparación de los aldehydatos correspondientes.

b.- Síntesis de los aldehydatos de níquel (II) : Se disuelve 0,1 mol de 5-bromo ó 3,5-dibromo salicilaldehído en 10 ml de etanol a reflujo de 60°C, luego se agrega disuelto en el mismo solvente 0,05 mol de cloruro de níquel, posteriormente se ajusta el pH de la solución con hidróxido de sodio 0,1 M, obteniéndose un precipitado de color verde el cual es filtrado y lavado con agua y mezcla agua etanol, luego se seca a 100°C al vacío sobre pentóxido de fósforo.

Síntesis de los complejos de níquel (II) : Los complejos derivados del 5-bromo salicilaldehído se obtuvieron al hacer reaccionar el 5-bromo salicilaldiiminato de níquel (II) con la anilina respectiva en relación estequiométrica 1:2 en solución de cloroformo. Se mantuvo con agitación constante y reflujo a 60°C, después de 4 horas se deja que se evapore el solvente a temperatura ambiente, obteniéndose de esta manera los complejos respectivos los cuales se lavan con mezcla etanol-agua y etanol puro. Los complejos son secados al vacío a 120°C con xileno en una pistola Ablerhalden provista de pentóxido de fósforo como desecante.

Los complejos derivados del 3,5Br<sub>2</sub>SA se obtuvieron modificando el método anterior, es decir se hace reaccionar 0,001 mol de 3,5dibromo salicilaldiiminato de níquel (II) con 0,002 mol de la anilina respectiva

usando butanol como solvente. Se mantuvo con agitación y reflujo constante a 110° C, obteniéndose después de des horas una solución café la cual es concentrada a baño maría y vacío a 60° C hasta sequedad, el residuo que se obtiene se extrae con cloroformo, el cual se elimina a temperatura ambiente, obteniéndose de esta manera los complejos respectivos, los cuales son lavados con agua y agua-etanol, luego son secados a 60° C.

La ventaja de sintetizar los complejos por este método radica en que, a medida que el complejo se está formando, va quedando en solución y por filtración se elimina el aldehidato que no ha reaccionado ya que este es insoluble en cloroformo, etanol y butanol.

Hay que destacar que el método de síntesis para obtener los complejos de níquel derivados del 3,5 dibromo salicilaldehído no está informada en la literatura.

c.- Síntesis de los aldehidatos de cobre (II) : Se disuelve 0,01 mol del aldehído respectivo en 10 ml de etanol, se calentó y se agitó durante 5 minutos y luego se agregó 0,005 mol de cloruro cúprico y se dejó a reflujo durante 30 minutos ajustando el pH de la solución cuidadosamente con una solución de hidróxido de sodio 0,01 M hasta pH = 7, punto en el cual se obtuvo un precipitado, que corresponde al aldehidato respectivo. Posteriormente se filtra y se lava con mezcla etanol-agua 1:9, luego se seca al vacío sobre pentóxido de fósforo.

Síntesis de los complejos de cobre (II) : La síntesis de los complejos de cobre (II) se llevó a cabo a través de la siguiente metodología : Se hace reaccionar el aldehído respectivo con la anilina correspondiente usando etanol como solvente, se agita por espacio de tres horas manteniendo el refluxo a 60° C, el precipitado que se obtiene se filtra y lava con mezcla etanol-agua, luego se seca al vacío.

2.7.- Criterios Analíticos :

Como criterio analítico y pureza de los aldehídos precursores se tomaron los espectros de resonancia magnética de protones, que se muestra junto con las asignaciones correspondientes en las figuras 5 y 6.

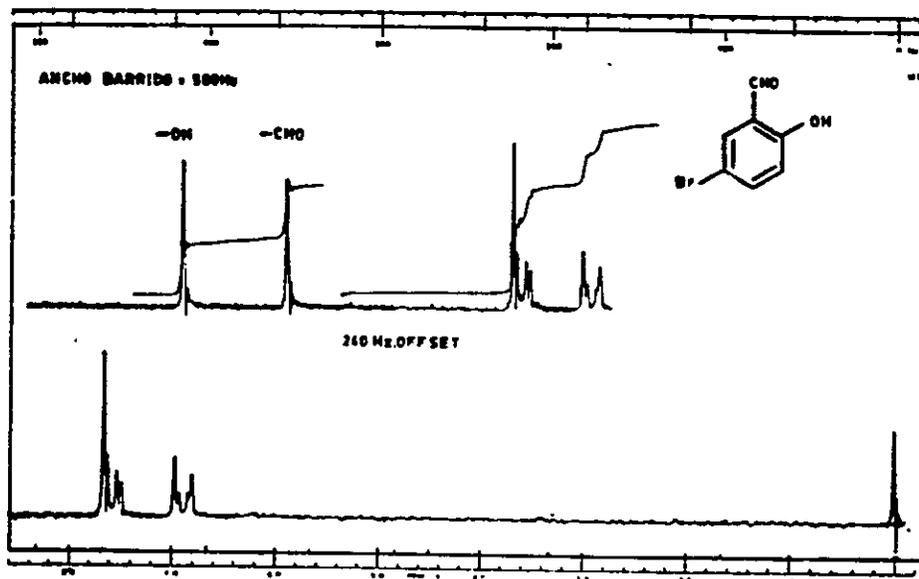


Fig. 5.- Espectro NMR-H<sup>1</sup> para el 5-bromo salicilaldehído.

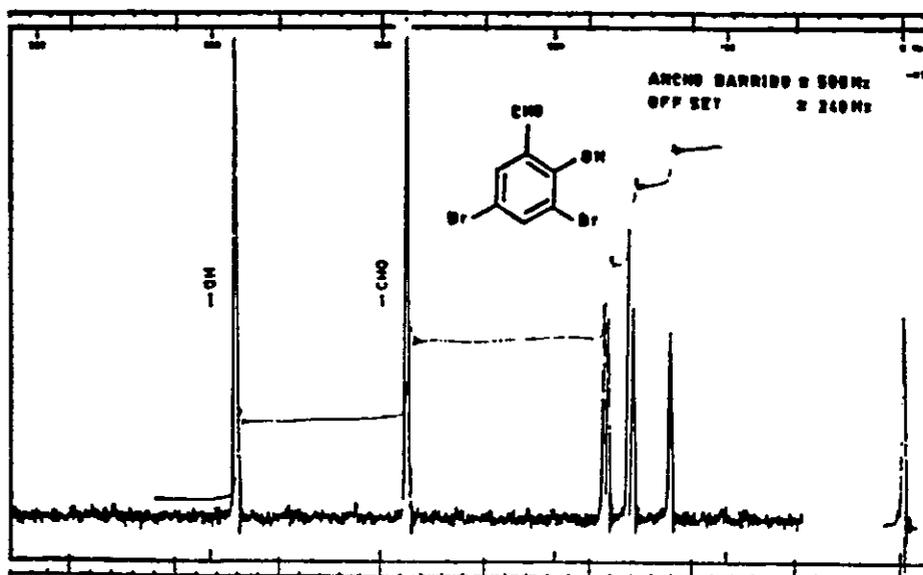


Fig. 6.- Espectro NMR-H<sup>1</sup> para el 3,5-dibromo salicilaldeo.

Uno de los métodos para determinar la pureza de los complejos de hierro (II) fué a través de los espectros Mössbauer. En la figura 7, se muestra un espectro típico en el cual es posible observar la formación del respectivo complejo de hierro (III).

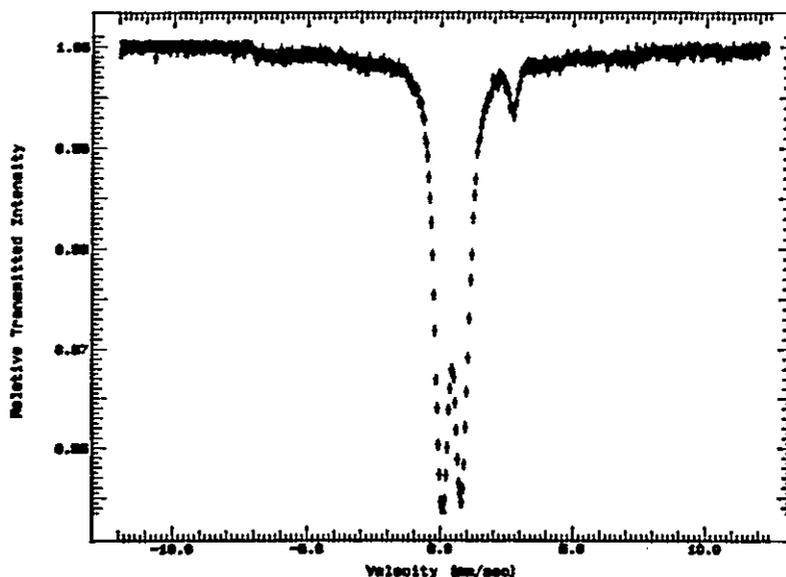


Fig. 7.- Espectro Mössbauer para el complejo :  $Fe(5BrSA-4CH_3Anil)_2$ .

### 2.7.1.- Determinación analítica de metal en los complejos :

La determinación analítica de metal se llevó a cabo haciendo uso de técnicas complexométricas (19), cuyas metodologías son las siguientes :

Hierro (II) : El análisis se hace previa oxidación y disgregación hasta sequedad con mezcla de ácido nítrico y ácido perclórico en relación 1:1, luego se prepara 25 ml de solución de la cual se toman alicuotas de 5 ml y se valora con solución de etilendiamintetracetato sal disódica (EDTA), usando ácido sulfosalicílico como indicador a pH = 2,0-2,5.

Níquel (II) y Cobre (II) : La determinación de níquel y cobre en los complejos se realizó por disgregación previa con mezcla de ácido nítrico y perclórico y se calienta hasta sequedad. Se preparan 25 ml de solución de la cual se toman alicuotas de 5 ml y se valora con solución de EDTA 0,01 M en medio amoniacal usando murexida como indicador.

Los datos analíticos obtenidos para los complejos de hierro (II), cobre (II) y níquel (II) son consistentes con la fórmula propuesta en la figura 1.

### III.- RESULTADOS Y DISCUSION

#### 3.1.- Caracterización de los Ligantes :

De acuerdo a los resultados de resonancia magnética de protones para los ligantes, del cual un espectro característico se muestra en la figura 8 y la tabla 1, resume los valores de desplazamiento químico. Estos muestran a diferencia de lo encontrado en otros sistemas análogos (20), el predominio del tautómero enol-imino en ambas series, dado que las señales observadas para el protón azometino y el protón hidroxílico son singletes.

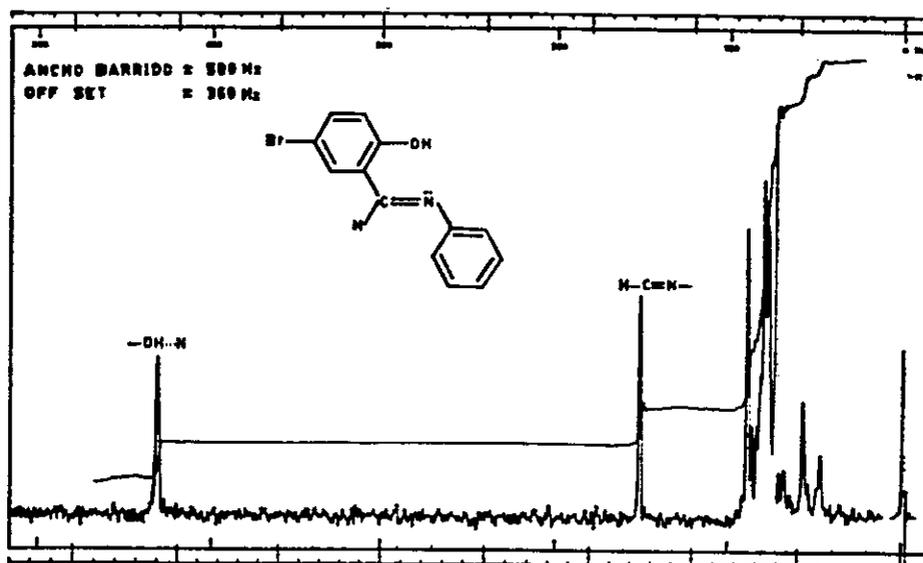


Fig. 8.- Espectro de resonancia magnética de protones para el ligante 5BrSA-Anil.

Tabla 1.- Datos de RMN- $H^1$  en solución de  $CDCl_3$  ( $\delta$  , desplazamiento químico en p.p.m.

LIGANTE	$H-C-N$	$OH-N$
5BrSA-Anil	8,52	13,20
5BrSA-2ClAnil	8,53	13,10
5BrSA-3ClAnil	8,50	12,83
5BrSA-4ClAnil	8,50	12,96
5BrSA-2CH <sub>3</sub> Anil	8,45	13,41
5BrSA-3CH <sub>3</sub> Anil	8,53	13,31
5BrSA-4CH <sub>3</sub> Anil	8,53	13,35
3,5Br <sub>2</sub> SA-Anil	8,50	14,35
3,5Br <sub>2</sub> SA-2ClAnil	8,48	14,03
3,5Br <sub>2</sub> SA-3ClAnil	8,30	13,83
3,5Br <sub>2</sub> SA-4ClAnil	8,50	14,01
3,5Br <sub>2</sub> SA-2CH <sub>3</sub> Anil	8,46	14,45
3,5Br <sub>2</sub> SA-3CH <sub>3</sub> Anil	8,50	14,43
3,5Br <sub>2</sub> SA-4CH <sub>3</sub> Anil	8,50	14,58

Por otra parte, el desplazamiento encontrado a más bajo campo para el protón hidroxílico en la serie del 3,5-dibromo salicilaldehído (13,83-14,58 ppm) comparado a los derivados del 5-bromo salicilaldehído (12,96-13,41 ppm), puede ser explicado en términos del desapantallamiento que produciría el átomo de bromo ubicado en la posición 3.

La región entre 6,5 y 7,5 ppm es extremadamente complicada debido a las señales de los protones del anillo del salicilaldehído y anilina apareciendo acoplamientos significativos.

No se observan variaciones importantes en los desplazamientos químicos por presencia de los diferentes sustituyentes y posición de la anilina.

Los espectros infrarrojos de los ligantes presentan un extenso acoplamiento vibracional, lo cual hace que las bandas en el infrarrojo presenten cierto grado de dificultad. La asignación de algunas de ellas se realizaron desde el punto de vista de la coordinación y han sido comparadas a sistemas análogos descritos en la literatura (20).

Se han asignado las frecuencias características (20) y en relación con los estiramientos  $\nu_{C=N}$ ,  $\nu_{C=C}$ ,  $\nu_{C-O}$  y  $\nu_{OH}$  cuyos valores se encuentran resumidos en la tabla 2.

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

Para el ligante libre se debe esperar que la frecuencia vibracional de estiramiento  $\nu_{OH}$  se ubique en la región de 3636-3610  $cm^{-1}$  y desaparecer en los complejos respectivos. Sin embargo, en todos los ligantes se observa una banda ancha, cuyo centro se ubica en los 2600  $cm^{-1}$  aproximadamente la cual desaparece en los complejos respectivos.

Este hecho se explica por formación de un puente de hidrógeno intramolecular originado entre el protón fenólico y el nitrógeno azometino,

Se ha encontrado gran discrepancia en la literatura para asignar la frecuencia  $\nu_{C=N}$  (21,22). La asignación que hemos hecho de la frecuencia  $\nu_{C=N}$  se encuentra apoyada por los trabajos de Kirman y colaboradores (23).

Tabla 2.- Frecuencias vibracionales para los ligantes sintetizados. Valores en  $\text{cm}^{-1}$ .

LIGANTE	$\nu_{C=N}$	$\nu_{C=C}$	$\nu_{N-C}$	$\nu_{C-O}$
5BrSA-Anil	1612	1575	1342	1252
5BrSA-2ClAnil	1612	1570	1350	1272
5BrSA-3ClAnil	1612	1570	1350	1275
5BrSA-4ClAnil	1612	1570	1350	1275
5BrSA-2CH <sub>3</sub> Anil	1614	1575	1348	1275
5BrSA-3CH <sub>3</sub> Anil	1620	1600	1350	1260
5BrSA-4CH <sub>3</sub> Anil	1615	1600	1350	1278
3,5Br <sub>2</sub> SA-Anil	1600	1570	1340	1260
3,5Br <sub>2</sub> SA-2ClAnil	1610	1570	1350	1290
3,5Br <sub>2</sub> SA-3ClAnil	1610	1570	1345	1270
3,5Br <sub>2</sub> SA-4ClAnil	1610	1570	1350	1270
3,5Br <sub>2</sub> SA-2CH <sub>3</sub> Anil	1605	1595	1350	1270
3,5Br <sub>2</sub> SA-3CH <sub>3</sub> Anil	1620	1600	1350	1275
3,5Br <sub>2</sub> SA-4CH <sub>3</sub> Anil	1610	1570	1345	1270

3.2.- Complejos de cobre (II) :

3.2.1.- Caracterización General : En la tabla 3, se resumen los datos de punto de fusión y porcentaje de metal para los complejos sintetizados. Los datos analíticos de metal son consistentes con la estructura propuesta en la figura 1.

Tabla 3.- Datos de punto de fusión, porcentaje de cobre teórico y experimental, momento magnético en magnetones de Bohr.

COMPLEJO	PUNTO DE FUSION	%Cu(t)	%Cu(e)	$\mu_{eff}$
$Cu(5BrSA-Anil)_2$	276	10,35	10,45	1,88
$Cu(5BrSA-2ClAnil)_2$	291	9,30	9,29	1,80
$Cu(5BrSA-3ClAnil)_2$	290	9,30	9,53	1,81
$Cu(5BrSA-4ClAnil)_2$	295	9,30	9,53	1,70
$Cu(5BrSA-2CH_3Anil)_2$	268	9,89	10,36	1,80
$Cu(5BrSA-3CH_3Anil)_2$	267	9,89	10,15	1,82
$Cu(5BrSA-4CH_3Anil)_2$	270	9,89	10,54	1,80
$Cu(3,5Br_2SA-Anil)_2$	232	8,23	8,26	1,84
$Cu(3,5Br_2SA-2ClAnil)_2$	279	7,55	7,30	1,87
$Cu(3,5Br_2SA-3ClAnil)_2$	290	7,55	7,59	1,70
$Cu(3,5Br_2SA-4ClAnil)_2$	275	7,55	7,30	1,70
$Cu(3,5Br_2SA-2CH_3Anil)_2$	246	7,95	8,00	1,80
$Cu(3,5Br_2SA-3CH_3Anil)_2$	269	7,95	8,00	1,70
$Cu(3,5Br_2SA-4CH_3Anil)_2$	254	7,95	7,80	1,84

valores en magnetones de Bohr (M.B).

Se utilizaron las técnicas espectroscópicas y magneto - química con el fin de obtener información sobre las propiedades estructurales que presentan los complejos tanto en sólido como en solución.

En la tabla 4, se resumen los datos de espectros infrarrojos para las frecuencias más características desde el punto de vista de la coordinación. Se observa un desplazamiento a menor energía de la frecuencia  $\nu_{C=N}$  al compararla con el ligante libre, caso contrario ocurre con la frecuencia  $\nu_{C-O}$  la cual aumenta de energía. Se puede observar que al pasar de ligante libre a complejo, desaparece la banda ancha centrada en la región de  $2800\text{ cm}^{-1}$  asignada a la frecuencia vibracional  $\nu_{OH}$ . Estos resultados permiten sugerir que la coordinación del cobre se produce a través del centro donador  $N_2O_2$  formando un bisquelato.

Tabla 4.- Datos de frecuencia vibracionales para los complejos de cobre (II). Valores en  $\text{cm}^{-1}$ .

COMPLEJO	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{C-O}}$	$\Delta\nu^a_{\text{C=N}}$	$\Delta\nu^b_{\text{C-O}}$
$\text{Cu}(\text{5BrSA-Anil})_2$	1602	1310	0	+58
$\text{Cu}(\text{5BrSA-2ClAnil})_2$	1600	1320	-12	+38
$\text{Cu}(\text{5BrSA-3ClAnil})_2$	1604	1320	- 8	+25
$\text{Cu}(\text{5BrSA-4ClAnil})_2$	1600	1320	-12	+25
$\text{Cu}(\text{5BrSA-2CH}_3\text{Anil})_2$	1600	1310	-14	+35
$\text{Cu}(\text{5BrSA-3CH}_3\text{Anil})_2$	1600	1320	-20	+40
$\text{Cu}(\text{5BrSA-4CH}_3\text{Anil})_2$	1600	1310	-15	+32
$\text{Cu}(\text{3,5Br}_2\text{SA-Anil})_2$	1598	1310	-12	+50
$\text{Cu}(\text{3,5Br}_2\text{SA-2ClAnil})_2$	1600	1310	-10	+20
$\text{Cu}(\text{3,5Br}_2\text{SA-3ClAnil})_2$	1604	1320	- 6	+50
$\text{Cu}(\text{3,5Br}_2\text{SA-4ClAnil})_2$	1600	1322	-10	+52
$\text{Cu}(\text{3,5Br}_2\text{SA-2CH}_3\text{Anil})_2$	1600	1310	- 5	+40
$\text{Cu}(\text{3,5Br}_2\text{SA-3CH}_3\text{Anil})_2$	1600	1310	-20	+35
$\text{Cu}(\text{3,5Br}_2\text{SA-4CH}_3\text{Anil})_2$	1600	1310	-10	+40

(a,b)  $\Delta\nu = (\nu_{\text{complejo}} - \nu_{\text{ligante}})$ .

Los espectros electrónicos en solución de diclorometano y N,N-dimetilformamida cuyos datos se encuentran resumidos en la tabla 5, permiten deducir que todos los complejos presentan una estructura planar cuadrada cuya banda de absorción se encuentra en el rango de 14000-16000  $\text{cm}^{-1}$  la cual puede ser asignada a la transición electrónica  ${}^2A_{1g} \longleftarrow {}^2B_{1g}$ , no existiendo efecto de solvatación sobre la estructura del complejo bajo las condiciones experimentales dadas.

Los valores de absorptividad molar ( $\epsilon$ ) son consistentes a lo informado en la literatura para este tipo de estructura (24).

Tabla 5.- Valores para bandas d-d en kiloKaysen, kK ( $\epsilon$ ) y absorptividad molar en mol.l<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>, para los complejos de cobre (II).

COMPLEJO	SOLUCION		SOLIDO
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	DMF	
Cu(5BrSA-Anil) <sub>2</sub>	14,9(340)	14,9(270)	8,1; 15,2
Cu(5BrSA-2ClAnil) <sub>2</sub>	15,2(110)	15,6(100)	10,6; 14,1
Cu(5BrSA-3ClAnil) <sub>2</sub>	15,2(170)	15,2(170)	14,1
Cu(5BrSA-4ClAnil) <sub>2</sub>	14,9(170)	15,6(290)	14,3
Cu(5BrSA-2CH <sub>3</sub> Anil) <sub>2</sub>	poco sol.	16,1(270)	8,2; 14,7
Cu(5BrSA-3CH <sub>3</sub> Anil) <sub>2</sub>	14,9(450)	14,9(300)	8,3; 14,3
Cu(5BrSA-4CH <sub>3</sub> Anil) <sub>2</sub>	14,8(250)	14,9(250)	8,3; 10,6
Cu(3,5Br <sub>2</sub> SA-Anil) <sub>2</sub>	15,5(350)	15,2(160)	12,4; 15,9
Cu(3,5Br <sub>2</sub> SA-2ClAnil) <sub>2</sub>	16,5(140)	15,5(150)	13,3; 16,0
Cu(3,5Br <sub>2</sub> SA-3ClAnil) <sub>2</sub>	14,6(230)	14,7(160)	14,2
Cu(3,5Br <sub>2</sub> SA-4ClAnil) <sub>2</sub>	15,8(250)	15,2(180)	13,9; 20,0
Cu(3,5Br <sub>2</sub> SA-2CH <sub>3</sub> Anil) <sub>2</sub>	16,1(210)	poco sol.	12,5; 16,7
Cu(3,5Br <sub>2</sub> SA-3CH <sub>3</sub> Anil) <sub>2</sub>	14,8(260)	14,7(210)	9,1; 13,2
Cu(3,5Br <sub>2</sub> SA-4CH <sub>3</sub> Anil) <sub>2</sub>	15,5(290)	14,7(150)	9,1(b.a)

En la figura 9, se muestra el diagrama de energía para un sistema trans-planar.

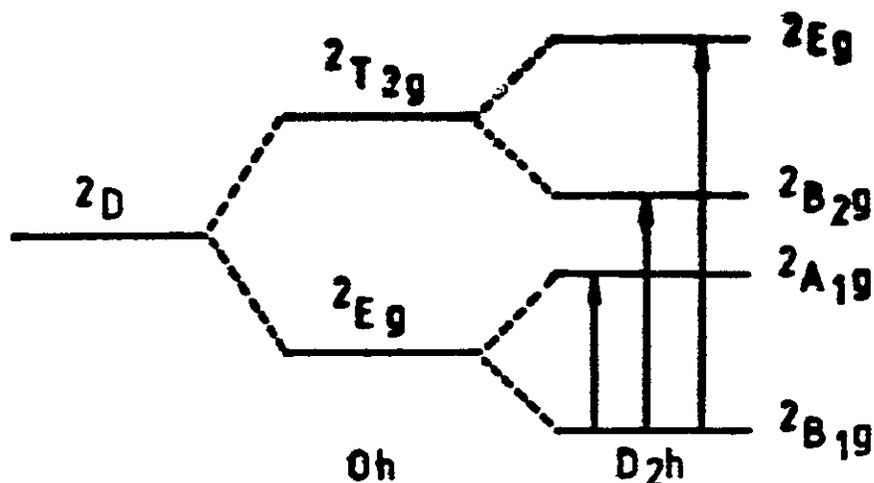


Fig. 9 .- Desdoblamiento del término  $2D$  bajo una simetría planar cuadrada.

De acuerdo a esto se esperan tres transiciones electrónicas permitidas por spin :  $2A_{1g} \leftarrow 2B_{1g}$ ;  $2B_{2g} \leftarrow 2B_{1g}$ ;  $2E_g \leftarrow 2B_{1g}$ .

Sin embargo en el espectro electrónico se observa una banda en la región de 16000 asignada a la transición electrónica  $2A_{1g} \leftarrow 2B_{1g}$ . Se ha propuesto ( 24,25,26,27 ) que esta única banda es una combinación de las tres transiciones debido a su ensanchamiento observándose, además un hombro en la zona de  $22000 \text{ cm}^{-1}$ .

En todos los espectros se observa una intensa absorción en la zona de los  $2000-22000 \text{ cm}^{-1}$ , la cual puede ser asignada a una transferencia de carga la cual enmascara el hombro descrito anteriormente.

Para los complejos :  $\text{Cu}(5\text{BrSA}-3\text{ClAnil})_2$ ;  $\text{Cu}(3,5\text{Br}_2\text{SA}-3\text{ClAnil})_2$ ;  $\text{Cu}(5\text{BrSA}-4\text{ClAnil})_2$ ;  $\text{Cu}(3,5\text{Br}_2\text{SA}-4\text{ClAnil})_2$ , los espectros en sólido presentan características análogas a los obtenidos en solución.

El resto de los complejos se caracterizan por presentar

dos bandas de absorción que pueden ser interpretadas en términos de una distorsión tetraédrica cuyo diagrama de energía se muestra en la figura 10.

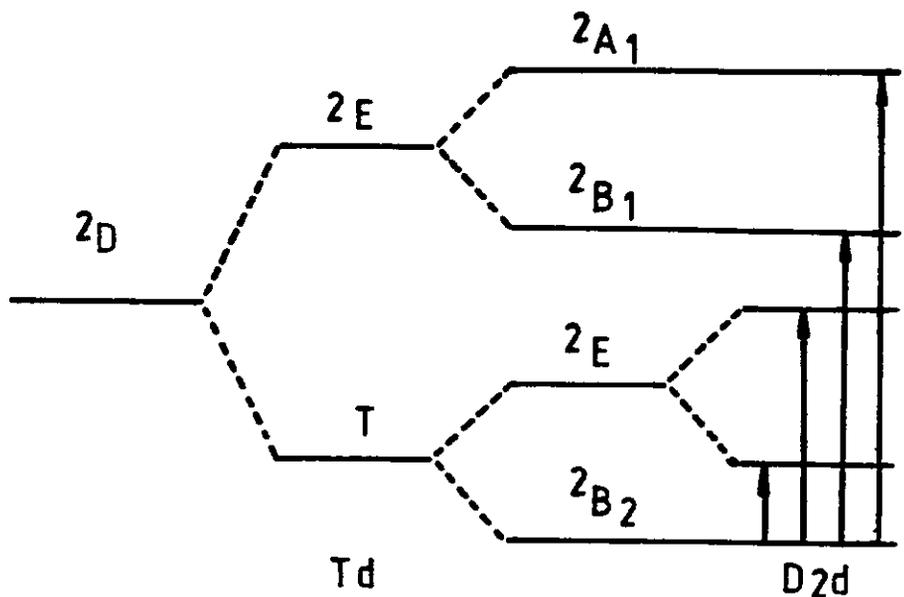


Fig. 10.- Desdoblamiento bajo una simetría tetraédrica para un sistema  $d^9$ .

Se predice una transición electrónica permitida por spin correspondiente a  $2E \leftarrow 2T$ . Furlani y colaboradores (28), han informado que si el tetraedro es distorsionado, como ocurre en los complejos pseudotetraédrico, como lo son los trans  $N_2O_2$  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 10.

En nuestro caso se observa una banda de baja energía y débil correspondiente a la transición electrónica :

$2B_1 \leftarrow 2B_2$  orbitalmente prohibida ubicada en  $8000-10000 \text{ cm}^{-1}$  y una banda de alta energía asignada a la transición electrónica  $2A_2 \leftarrow 2B_2$  ubicada en el rango de  $10000-16000 \text{ cm}^{-1}$ .

Este comportamiento puede explicarse en términos de efec

tos estéricos en el empaquetamiento del sólido, fundamentalmente por la posición del grupo metilo en posición orto, meta y para en las dos series de complejos.

Las estructura propuestas estan de acuerdo con las medidas de momento magnético. El paramagnetismo observado en sólido es equivalente a un electrón desapareado y los valores se encuentran resumidos en la tabla 3, siendo mayor para el caso de especies pseudotetraédricas debido a la mayor contribución orbital.

### 3.2.2.- Discusión de Voltametría Cíclica para los complejos de cobre (II).

La gran solubilidad de los complejos en los solventes estudiados y el hecho que los resultados indican que todos los complejos presentan una simetría planar cuadrada en solución, situación que es favorable para hacer un estudio electroquímico de los complejos através de voltametría cíclica con el fin de obtener información sobre estados de oxidación bajos.

En la figura 11, se muestra un voltamograma cíclico para un complejo derivado del 5-bromo salicilaldehído y 3,5-dibromo salicilaldehído, observándose un sólo proceso redox en el rango de potencial estudiado el cual no sufre cambios a diferentes ciclajes.

La voltametría cíclica a diferentes velocidades de barrido para cada uno de los complejos de cobre permite evaluar algunos parámetros tales como potencial de pico anódico y catódico ( $E_{pa}$  y  $E_{pc}$ ), la diferencia entre ellos ( $\Delta E_p$ ) y corriente anódica y catódica ( $i_{pa}$  y  $i_{pc}$ ), que dan cuenta del comporta

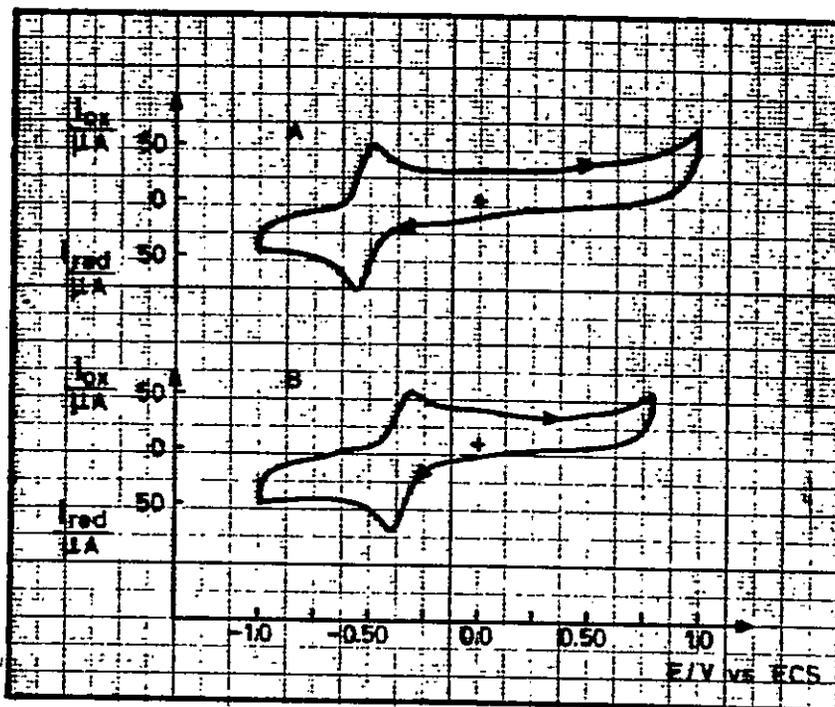


Fig. 11.- Voltamogramas Cíclicos obtenidos a  $0,2 \text{ V.s}^{-1}$ :  
a)  $\text{Cu}(5\text{BrSA-Anil})_2$ ; b)  $\text{Cu}(3,5\text{Br}_2\text{SA-Anil})_2$ .  
Usando  $10^{-3}\text{M}$  en complejo y  $10^{-1}\text{M}$  en perclorato de tetraetilamonio en solución de DMF.

miento electroquímico del sistema. En la figura 12, se muestra un voltamograma cíclicos típico medido a diferentes velocidades de barrido para el complejo  $\text{Cu}(5\text{BrSA}-3\text{CH}_3\text{Anil})_2$ , figuras semejantes se obtuvieron para los demás complejos. Se puede observar un corrimiento leve de los picos anódico y catódico a medida que aumenta la velocidad de barrido.

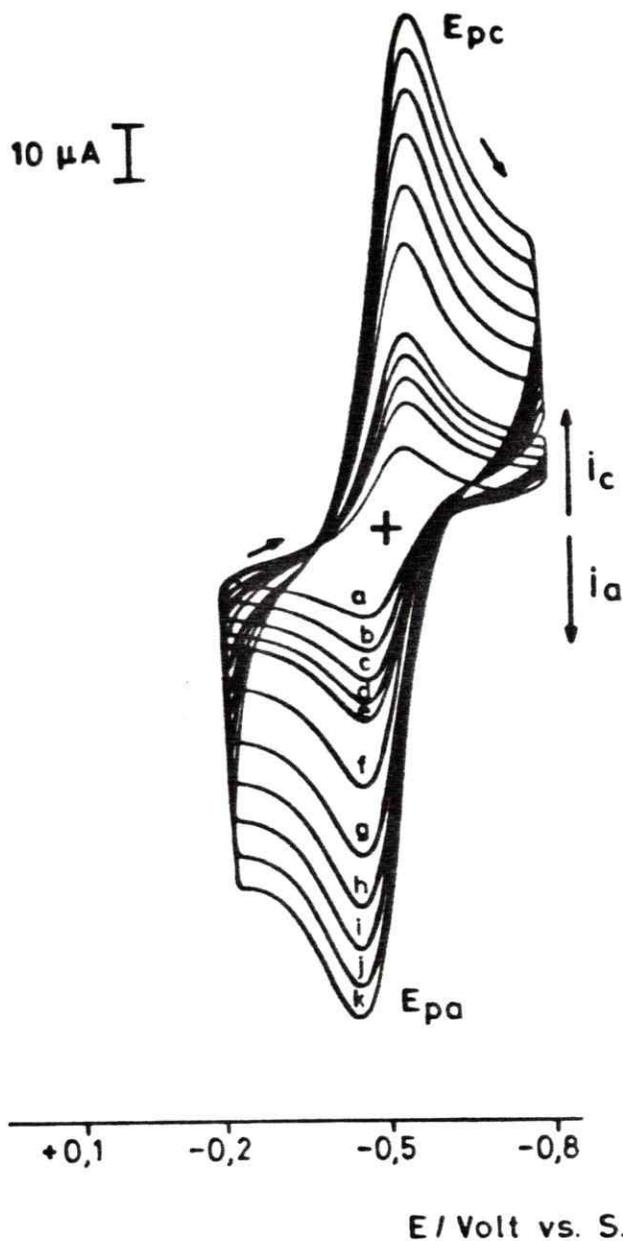


Fig. 12.- Voltamograma cíclico para el complejo  $Cu(5BrSA-3CH_3Anil)_2$  a velocidades de a) 0,020; b) 0,040; c) 0,060; d) 0,080; e) 0,100; f) 0,200; g) 0,300; h) 0,400; i) 0,500; j) 0,600; k) 0,700,  $V \cdot s^{-1}$ . Usando  $10^{-3}M$  en complejo y  $10^{-1}M$  en (TEAP) en solución de N,N dimetilformamida.

Datos de electrólisis a potencial controlado, en el potencial del pico de reducción, indican la transferencia de un mol de electrones por mol de especie que es reducida y sugiere un proceso del tipo :  $\text{Cu(II)} \longrightarrow \text{Cu(I)}$ . Por otra parte, el sistema se comporta de manera químicamente reversible puesto que la oxidación de la especie reducida regenera el complejo inicial.

En la siguiente figura (13), se muestran los espectros

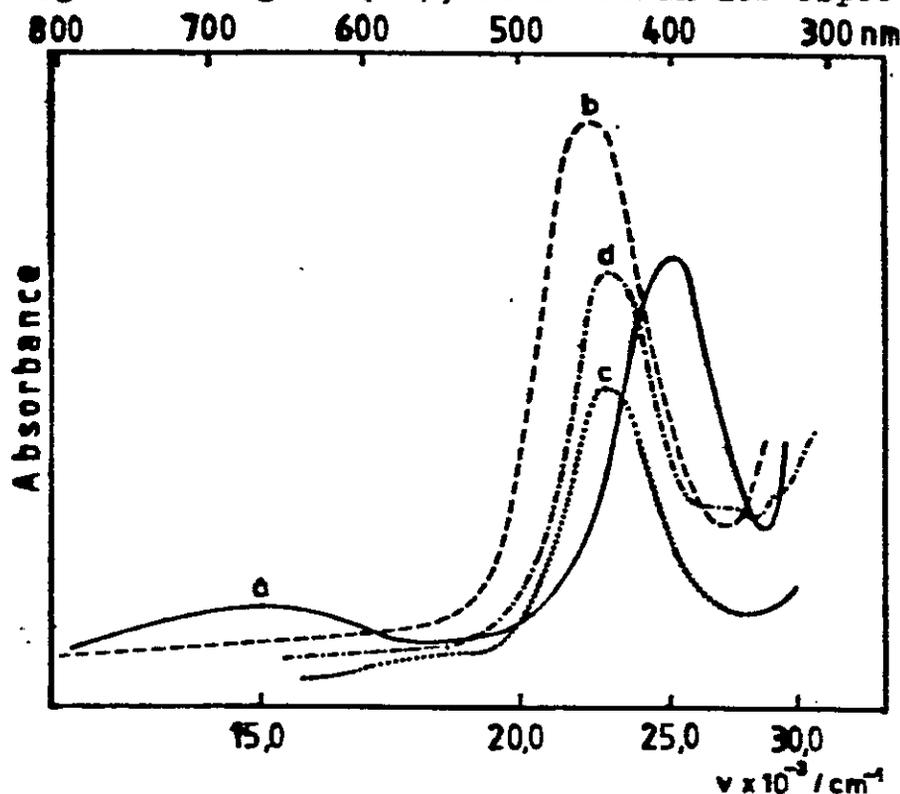


Fig. 13 .- Espectros electrónicos en *N,N*-DMF : (—)  $\text{Cu(3,5-Br}_2\text{SA-2ClAnil)}_2$ , (----)  $\text{Cu(3,5Br}_2\text{SA-2ClAnil)}_2^-$ , (-----)  $\text{3,5Br}_2\text{SA-2Cl Anil)}_2$ , (.....)  $\text{Zn(3,5Br}_2\text{SA-2ClAnil)}_2$

electrónicos en solución de *N,N*'dimetilformamida para la especie reducida y se compara con la del complejo inicial, con el del ligante libre y su derivado de cinc,  $\text{Zn(3,5Br}_2\text{SA-2Cl Anil)}_2$ . Este último es un sistema isoelectrónico con la

especie electrogenerada e inerte desde el punto de vista redox; a su vez tiene una geometría pseudotetraédrica (29).

Se observa que en el complejo de cobre inicial desaparece la banda de los  $15500\text{ cm}^{-1}$ , lo que es consistente con la reducción observada. Por otra parte, los espectros de las especies  $\text{Zn}(3,5\text{Br}_2\text{SA}-2\text{ClAnil})_2$  y  $\text{Cu}(3,5\text{Br}_2\text{SA}-2\text{ClAnil})_2^-$  presentan una banda en la zona de los  $22000\text{ cm}^{-1}$  que está separada por  $500\text{ cm}^{-1}$ , como se puede observar en la figura 13. Esta banda puede ser atribuida a una transición electrónica del tipo :  $n \rightarrow \Pi$  (30) y en el ligante libre su posición coincide con la del complejo de cinc, aunque la absorptividad molar es levemente superior. Estos hechos, sumado a que no se observa depósito de cobre metálico en el electrodo de trabajo cuando se realiza la electrólisis a potencial controlado, permite descartar un proceso de descomplejación.

De acuerdo a estos resultados y al rango de potencial en el cual ocurre el proceso de reducción, podemos sugerir que el complejo de cobre (II) pasa de una especie de configuración planar a una no planar al reducirse, tal como se describe en la siguiente reacción :



La tabla 6, resume los valores de los potenciales de media onda obtenidos en la zona reversible del voltamograma e indican que son dependientes tanto del sustituyente al aldehído precursor como el de la anilina.

Tabla 6.- Valores de potenciales de media onda,  $E_{1/2}$ ; coeficiente de difusión,  $D$ ; y velocidad crítica,  $v_c$ .

COMPLEJO	$E_{1/2}$ V	$D \times 10^6$ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$v_c$ $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{Cu}(5\text{BrSA-Anil})_2$	-0,527	5,83	168,7
$\text{Cu}(5\text{BrSA-2ClAnil})_2$	-0,577	1,29	46,1
$\text{Cu}(5\text{BrSA-3ClAnil})_2$	-0,507	4,65	179,5
$\text{Cu}(5\text{BrSA-4ClAnil})_2$	-0,492	4,50	146,3
$\text{Cu}(5\text{BrSA-2CH}_3\text{Anil})_2$	-0,572	4,78	112,1
$\text{Cu}(5\text{BrSA-3CH}_3\text{Anil})_2$	-0,512	4,29	170,8
$\text{Cu}(5\text{BrSA-4CH}_3\text{Anil})_2$	-0,512	7,44	112,2
$\text{Cu}(3,5\text{Br}_2\text{SA-Anil})_2$	-0,382	4,02	89,5
$\text{Cu}(3,5\text{Br}_2\text{SA-2ClAnil})_2$	-0,502	3,91	62,5
$\text{Cu}(3,5\text{Br}_2\text{SA-3ClAnil})_2$	-0,387	6,33	91,9
$\text{Cu}(3,5\text{Br}_2\text{SA-4ClAnil})_2$	-0,382	6,53	90,8
$\text{Cu}(3,5\text{Br}_2\text{SA-2CH}_3\text{Anil})_2$	-0,447	4,59	86,0
$\text{Cu}(3,5\text{Br}_2\text{SA-3CH}_3\text{Anil})_2$	-0,387	3,85	91,9
$\text{Cu}(3,5\text{Br}_2\text{SA-4CH}_3\text{Anil})_2$	-0,377	6,51	22,2

$$E_{1/2} = E_{pc} + 0,028 ; D_0 = \frac{i_p}{2,72 \times 10^5 A n^{3/2} C v^{1/2}}$$

donde  $E_{pc}$ , potencial pico catódico;  $i_{pc}$ , corriente pico catódico;  $A$ , área del electrodo;  $n$ , número de electrones;  $C$ , concentración;  $V$ , velocidad de barrido.

En la figura 14, se esquematizan los valores de potencial de media onda en función de la posición del sustituyente en la anilina y se observa que al pasar de un derivado

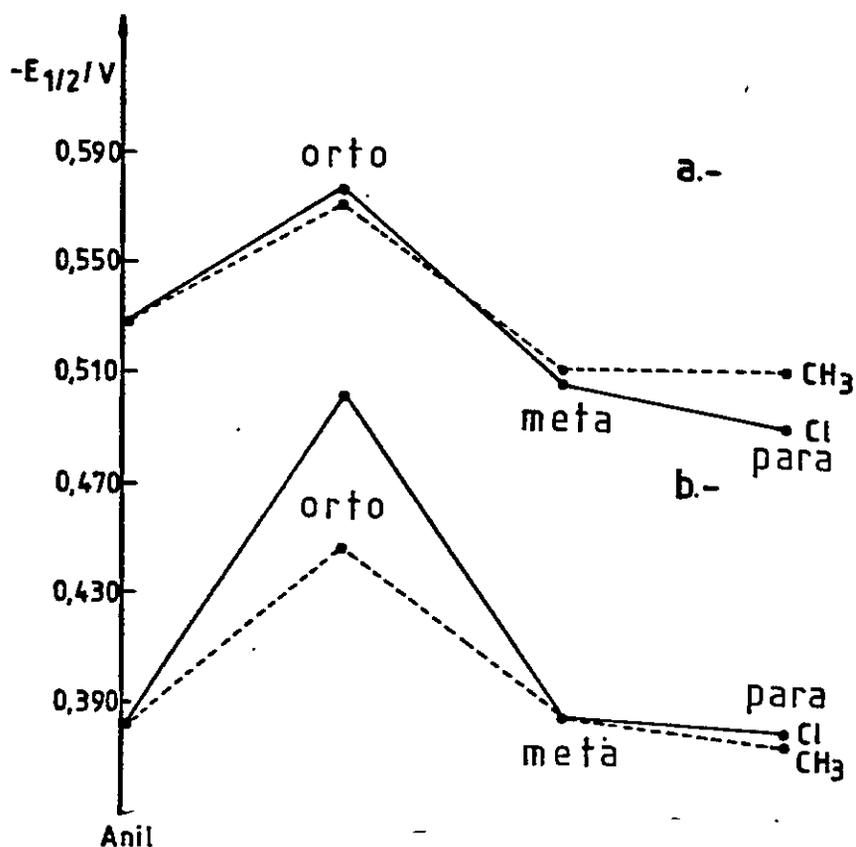


Fig. 14 .- Potencial de media onda en función de la posición del sustituyente en la anilina. a) derivados del 5-bromo salicilaldehído, b) derivados del 3,5-dibromosalicilaldehído.

de 5-bromo salicilaldehído a uno de 3,5-dibromosalicilaldehído , manteniendo constante el sustituyente en la anilina, el potencial se desplaza a valores más positivos (100 mV aproximadamente); este hecho se puede explicar por la presen

cia del átomo de bromo adicional en la posición 3, lo que produciría un efecto electrónico en el sustituyente que permite estabilizar favorablemente el cobre (I). Además, para una misma serie de complejos, mono ó dibromada, al mantener constante el aldehído precursor y variando la posición del sustituyente en la anilina, independientemente si es cloro ó metilo, se observa una desestabilización de cobre (I) para los sustituyentes en posición orto en todos los casos. Este hecho puede ser interpretado en términos de un efecto inductivo del sustituyente en posición orto de la anilina.

Por último, por comparación de estos valores de potencial de media onda con los resumidos por Patterson y Holm (3) para sistemas y condiciones similares a los estudiados en este trabajo, se puede concluir que estos sistemas estabilizan mejor cobre (I) y los valores están más cercanos a las proteínas azules de cobre dado que, aparentemente, las mayores distorsiones producidas por el ligante estabilizan cobre (I) con mayor facilidad (31)

Datos de coeficientes de difusión obtenidos por voltametría cíclica que están contenidos en la tabla 6, indican que sus valores son del mismo orden de magnitud a los informados en la literatura, para especies que no sufren cambios por efecto de solvatación (32, 33). Por otra parte el carácter lineal observado para la variación de la corriente catódica ( $i_{pc}$ ) en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido ( $v^{1/2}$ ), que se muestra en la figura 15, para el complejo :

$\text{Cu}(5\text{BrSA-Anil})_2$  indica que el proceso electroquímico es controlado por difusión. Un comportamiento similar se ha observado para los demás complejos.

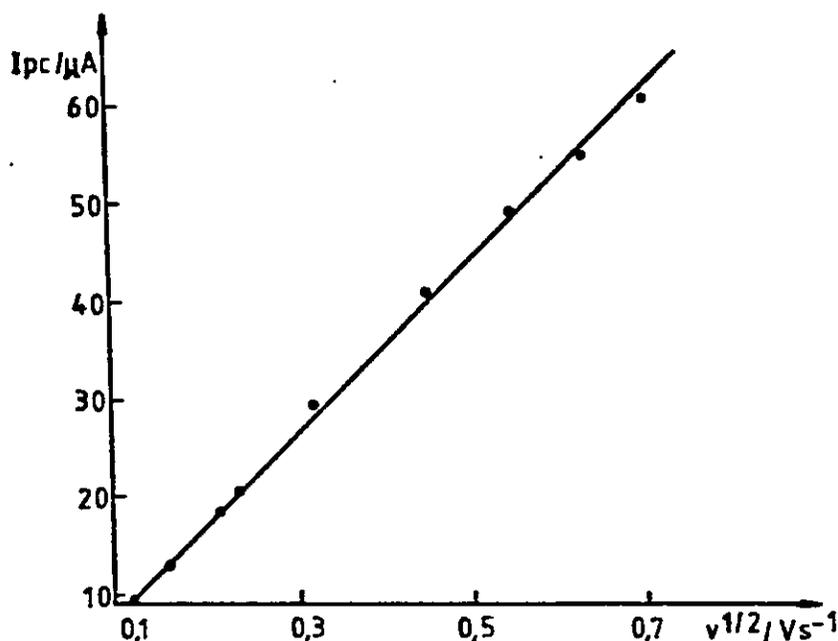


Fig. 15 .- Gráfico de la corriente catódica ( $i_{pc}$ ) en función de la velocidad de barrido ( $v^{1/2}$ ) para el complejo  $\text{Cu}(5\text{BrSA-Anil})_2$ .  $r = 0,9990$ .

Para todos los complejos estudiados se observa que el sistema se aleja notoriamente de la reversibilidad a velocidades altas de barrido. Este hecho se muestra en la figura 16, para el complejo  $\text{Cu}(5\text{BrSA-3ClAnil})_2$ , donde se puede apreciar dos regiones, una reversible y otra irreversible con una velocidad crítica entre ambas ( $v_c$ ). La velocidad de transición reversible-irreversible ( $v_c$ ) es dependiente del sustituyente bromado en el aldehído precursor como se puede

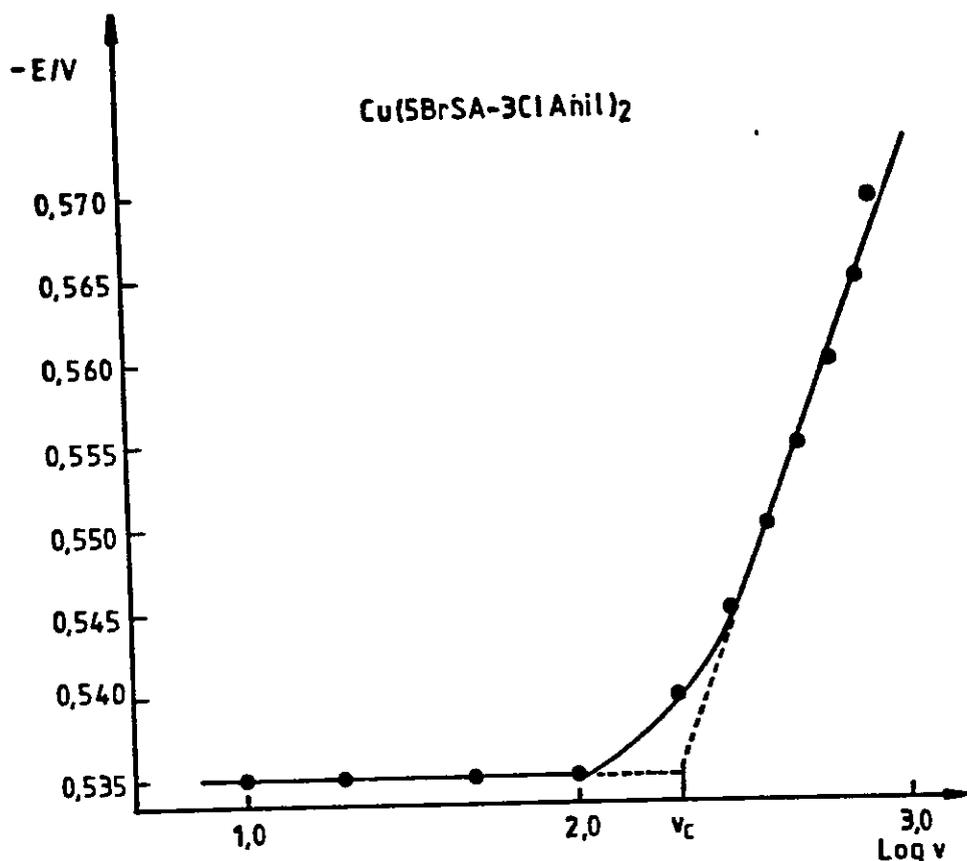


Fig. 16.- Gráfico del potencial cático en función del  $\log v$ , para el complejo :  $\text{Cu}(5\text{BrSA}-3\text{ClAnil})_2$ .

observar de los valores resumidos en la tabla 6. Para los 3,5-dibromo derivados los valores de  $v_c$  no superan los  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , mientras que para los 5-bromo derivados todos los valores son superiores a esa cifra excepto el caso del :  $\text{Cu}(5\text{BrSA}-2\text{ClAnil})_2$ .

Con el fin de obtener información sobre el mecanismo de transferencia electrónica y evaluar parámetros cinéticos, se hicieron las medidas de disco rotatorio a diferentes velocidades de rotación. Curvas de polarización correspondientes

se muestran en la figura 17, para el complejo :  $\text{Cu}(3,5\text{Br}_2\text{SA}-2\text{ClAnil})_2$  curvas similares se obtuvieron para los demás complejos.

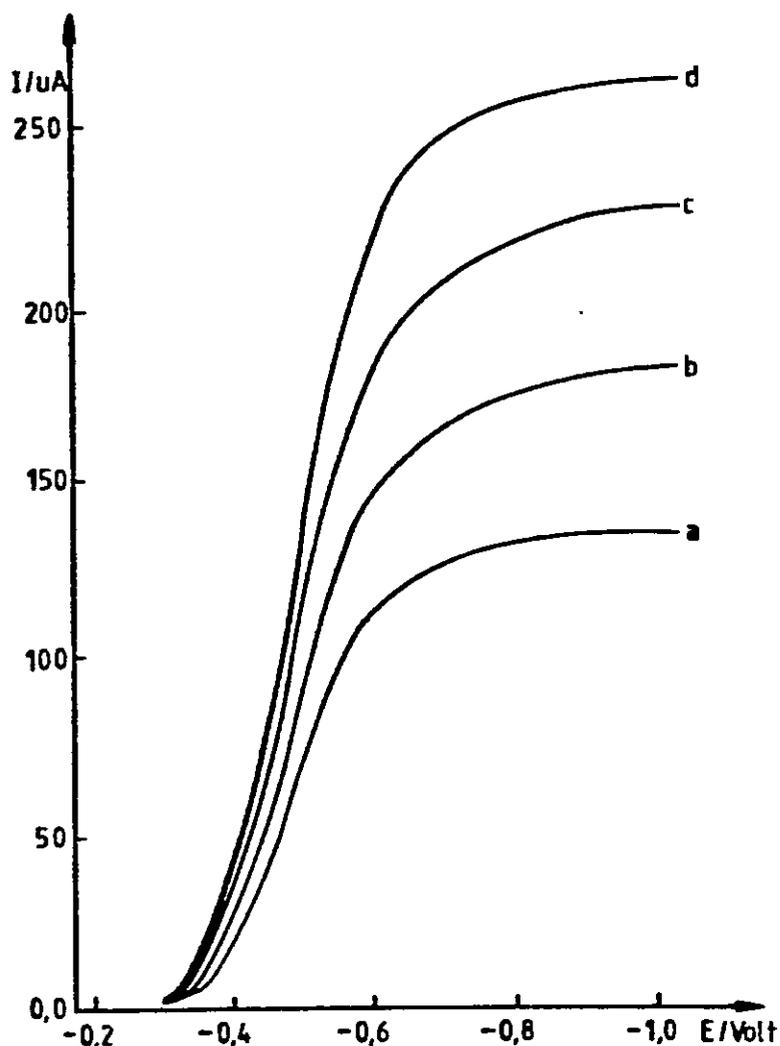


Fig. 17 .- Curvas de polarización para el complejo  $\text{Cu}(3,5\text{Br}_2\text{SA}-2\text{ClAnil})_2$  a diferentes velocidades de rotación,  $\omega$ , a) 900; b) 1600; c) 2500; d) 3600rpm.

En la figura 18, se muestra un gráfico de la corriente límite ( $i_L$ ) en función de la raíz cuadrada de la velocidad de rotación ( $w^{1/2}$ ), la linealidad observada indica la validez de la ecuación de Levich que rige los procesos de disco rotatorio cuyo proceso de transporte de masa es más rápido que la transferencia de carga.

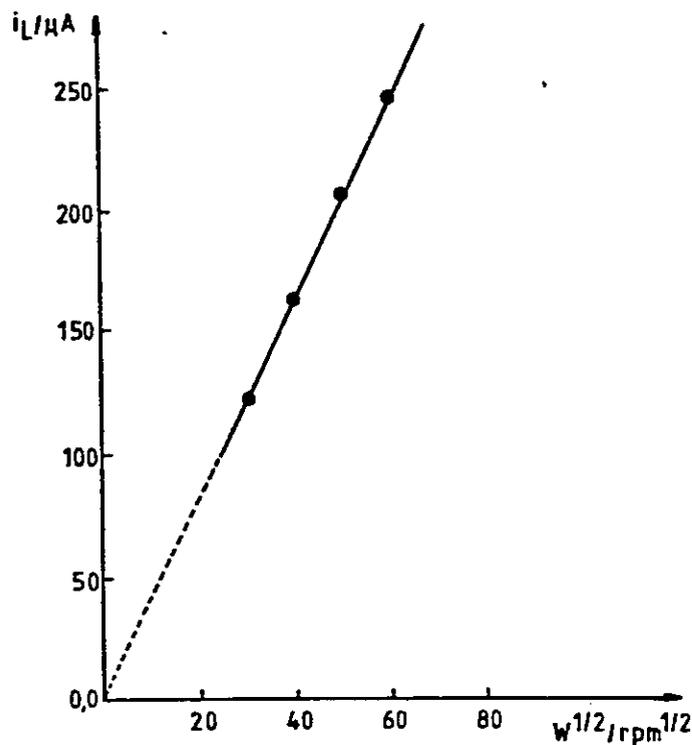


Fig. 18.- Gráfico de la corriente límite ( $i_L$ ) en función de la raíz cuadrada de la velocidad de rotación ( $w^{1/2}$ ) para el complejo  $Cu(3,5Br_2SA-2ClAnil)_2$ .

En la siguiente figura (19), se muestra un gráfico de la inversa de la corriente ( $i^{-1}$ ) en función de la raíz cuadrada de la velocidad de rotación ( $w^{-1/2}$ ). Allí se observan rectas paralelas con respecto a diferentes potenciales, lo que es indicativo de que se tiene una transferencia electrónica cuya cinética es de primer orden, cuya ley esta dada por la siguiente ecuación :

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{BC_0(w)^{1/2}} \quad \text{donde}$$

$i$  = corriente a cualquier potencial

$i_k$  = corriente cinética

$B$  = constante cinemática

$C_0$  = concentración en la superficie del electrodo

$w$  = velocidad de rotación

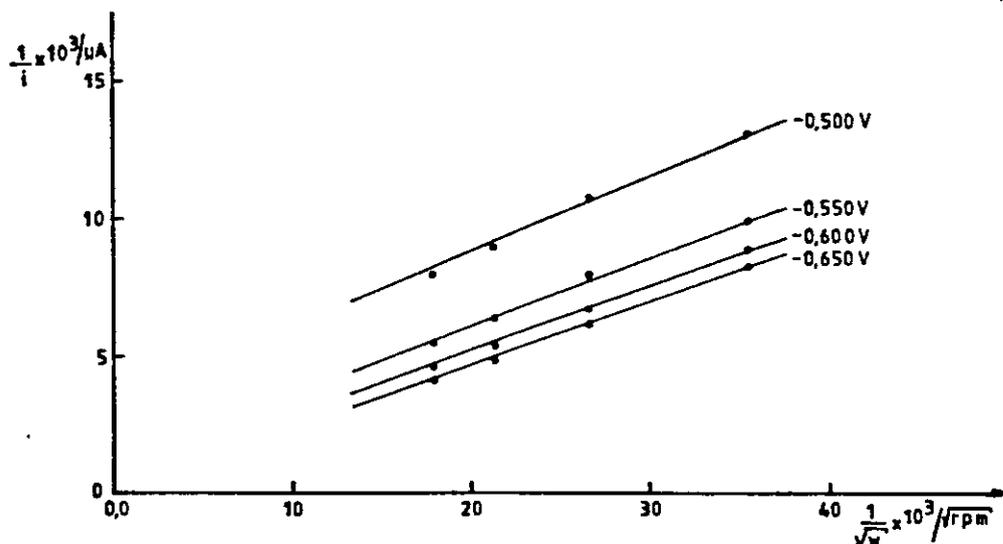


Fig. 19 .- Gráfico  $i^{-1}$  en función de la raíz cuadrada de la velocidad de rotación,  $w^{-1/2}$ , para el complejo :  $Cu(3,5Br_2SA-2ClAnil)_2$ .

Las pendientes de Tafel, obtenidas a partir de la variación del potencial de reducción en función del  $\log \frac{i_{\text{red}} x i}{i_L - i}$ , a la velocidad de 1600 r.p.m., en el que el potencial de media onda corresponde al obtenido por voltametría cíclica se muestra en la figura 20, dichos valores están de acuerdo con lo informado en la literatura para procesos cuasi-reversible (34, 35). Los datos de  $\alpha$  (coeficiente de transferencia electrónica) resumidos en la tabla 7, se encuentran en el rango esperado para un traspaso monoelectrónico (c.a 0,5) (34).

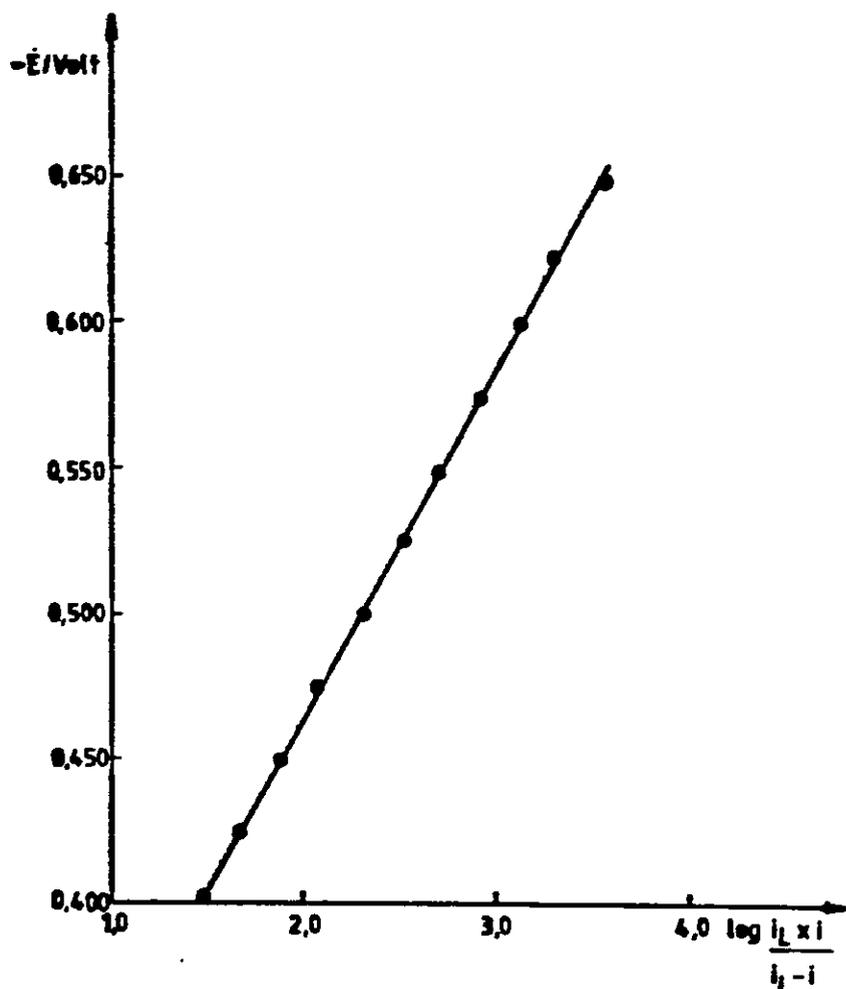


Fig. 20 .- Gráfico del potencial de reducción en función de  $\log \frac{i_{\text{red}} x i}{i_L - i}$  para el complejo :  $\text{Cu}(3,5\text{Br}_2\text{SA}-2\text{ClAnil})_2$ .

Tabla 7.- Valores de constante de Tafel (b), coeficiente de transferencia electrónica ( $\alpha$ ), y  $k_s$  constante electroquímica de velocidad heterogénea.

COMPLEJO	b mV.dec <sup>-1</sup>	$\alpha$	$k_s \times 10^3$ cm.s <sup>-1</sup>
Cu(5BrSA-Anil) <sub>2</sub>	83	0,71	5,17
Cu(5BrSA-2ClAnil) <sub>2</sub>	110	0,54	1,34
Cu(5BrSA-3ClAnil) <sub>2</sub>	94	0,63	4,91
Cu(5BrSA-4ClAnil) <sub>2</sub>	89	0,66	4,31
Cu(5BrSA-2CH <sub>3</sub> Anil) <sub>2</sub>	100	0,59	3,98
Cu(5BrSA-3CH <sub>3</sub> Anil) <sub>2</sub>	98	0,60	4,64
Cu(5BrSA-4CH <sub>3</sub> Anil) <sub>2</sub>	89	0,66	4,85
Cu(3,5Br <sub>2</sub> SA-Anil) <sub>2</sub>	101	0,58	3,26
Cu(3,5Br <sub>2</sub> SA-2ClAnil) <sub>2</sub>	121	0,49	2,74
Cu(3,5Br <sub>2</sub> SA-3ClAnil) <sub>2</sub>	94	0,62	4,10
Cu(3,5Br <sub>2</sub> SA-4ClAnil) <sub>2</sub>	103	0,57	4,20
Cu(3,5Br <sub>2</sub> SA-2CH <sub>3</sub> Anil) <sub>2</sub>	120	0,49	3,48
Cu(3,5Br <sub>2</sub> SA-3CH <sub>3</sub> Anil) <sub>2</sub>	121	0,49	3,29
Cu(3,5Br <sub>2</sub> SA-4CH <sub>3</sub> Anil) <sub>2</sub>	95	0,62	2,09

$$\log K_s = \frac{-0,0285}{b} + 0,52 - 1/2 \log b/D_o + 1/2 \log V_c$$

$$\mathcal{L} = 0,059/nb$$

Por otra parte, con la información obtenida por voltametría cíclica y electrodo de disco rotatorio, se evaluó la constante electroquímica de velocidad heterógena ( $k_g$ ) (34), para todos los complejos estudiados. Dichos valores se encuentran resumidos en la tabla 7, y permiten deducir que la transferencia electrónica en los complejos es moderadamente rápida sin que existan cambios en la estructura del complejo (36). Sin embargo los valores observados son de un orden de magnitud menor que el de algunos rodocenos y cobaltocenos publicados en la literatura (37, 38), aunque son del orden de los valores observados para aminas aromáticas (39).

3.3.- Complejos de Hierro (II) :

3.3.1.- Caracterización General :

En la tabla 8, se resumen los datos de punto de fusión, color y datos analíticos de metal para los complejos de hierro (II).

Tabla 8.- Datos de punto de fusión, color y porcentaje de hierro teórico y experimental para los complejos de hierro (II).

COMPLEJO	PUNTO DE FUSION	COLOR	%Fe(t)	%Fe(e)
$\text{Fe}(\text{5BrSA-Anil})_2$	360	café	9,21	9,26
$\text{Fe}(\text{5BrSA-2ClAnil})_2$	360	café	8,27	8,25
$\text{Fe}(\text{5BrSA-3ClAnil})_2$	360	café	8,27	8,20
$\text{Fe}(\text{5BrSA-4ClAnil})_2$	257	café	8,27	8,20
$\text{Fe}(\text{5BrSA-2CH}_3\text{Anil})_2$	85	amarillo	8,81	8,80
$\text{Fe}(\text{5BrSA-3CH}_3\text{Anil})_2^*$	122	café	8,81	8,83
$\text{Fe}(\text{5BrSA-4CH}_3\text{Anil})_2^*$	157	café	8,81	8,85

\* % Teórico : C = 53,03; N = 4,42; H = 3,50; Br = 25,20.

% encontrado : C = 49,5; N = 4,79; H = 3,70; Br = 25,4.

Medidas de espectroscopía infrarroja y ultravioleta visible en fase sólida se llevaron a cabo para los complejos de hierro (II), sin embargo las mediciones no son satisfactorias ya que no se observa desplazamiento ni aparición de bandas con respecto al ligante libre las cuales puedan ser atribuidas al complejo.

Medidas en solución no pudieron tomarse debido a la gran insolubilidad de los complejos en diferentes solventes de diferente polaridad. De ahí que se recurrió a técnicas de magnetoquímica y espectroscopía Mössbauer para caracterizar el sistema.

con el fin de resolver algunos problemas en los complejos de hierro, que aparentemente, no son posibles de visualizar y clarificar por medio de otras técnicas espectroscópicas.

En la tabla 9, se resumen los valores de desplazamiento isomérico (I.S) y desdoblamiento cuadrupolar (Q.S) para los complejos sintetizados.

Tabla 9.- Valores de desplazamiento isomérico (I.S) y desdoblamiento cuadrupolar (Q.S). Valores en  $\text{mm.s}^{-1}$  y referidos al nitroprusiato de sodio.

COMPLEJO	I.S	Q.S
$\text{Fe}(5\text{BrSA-Anil})_2$	0,41	0,74
$\text{Fe}(5\text{BrSA-2ClAnil})_2$	0,40	0,77
$\text{Fe}(5\text{BrSA-3ClAnil})_2$	0,41	0,88
$\text{Fe}(5\text{BrSA-4ClAnil})_2$	0,43	0,77
$\text{Fe}(5\text{BrSA-2CH}_3\text{Anil})_2$	0,41	0,68
$\text{Fe}(5\text{BrSA-3CH}_3\text{Anil})_2$	0,41	0,72
$\text{Fe}(5\text{BrSA-4CH}_3\text{Anil})_2$	0,38	0,75

Los valores indican que estamos en presencia de complejos con índice de coordinación cuatro y bajo spin, ya que se debe esperar un corrimiento químico de esa magnitud y un

bajo desdoblamiento cuadrupolar, esto por comparación a lo informado en la literatura para complejos derivados de salicilaldehídos (40).

Pocos son los complejos con esta simetría planar (40), uno de los complejos más característicos de hierro en este tipo de coordinación, en que el átomo metálico ocupa una posición planar con respecto al ligante, es el Fe(II)-phtalocianina, el cual presenta un desdoblamiento cuadrupolar de  $2,62 \text{ mm.s}^{-1}$  y su desplazamiento isomérico es de  $0,65 \text{ mm.s}^{-1}$  a  $-110^{\circ}\text{C}$ .

En muchos casos el desdoblamiento cuadrupolar en complejos de hierro (II) con coordinación cuatro es muy pequeño como lo observado en ligantes derivados de salicilaldehídos y salicilaldiiminas (40).

Otros ejemplos son los complejos  $\text{Fe(III)}_2$ oxalato,  $\text{Fe(III)}_2$ malonato donde III representa un ligante bidentado, como por ejemplo, una diamina y se debe esperar un estado triplete para el estado fundamental (41), tal como se muestra en la figura (21)(40).

Para este tipo de complejos planares de hierro (II) se tienen valores de momento magnético experimentales de 3,9 M.B. manteniéndose este valor en un gran rango de temperatura. Para esta simetría debería esperarse un momento magnético teórico de 2,83 M.B considerando solamente la contribución de spin, valor que corresponde a dos electrones desapareados tal como le muestra la figura 21.

Por otro lado, se observa que los desplazamiento quími-

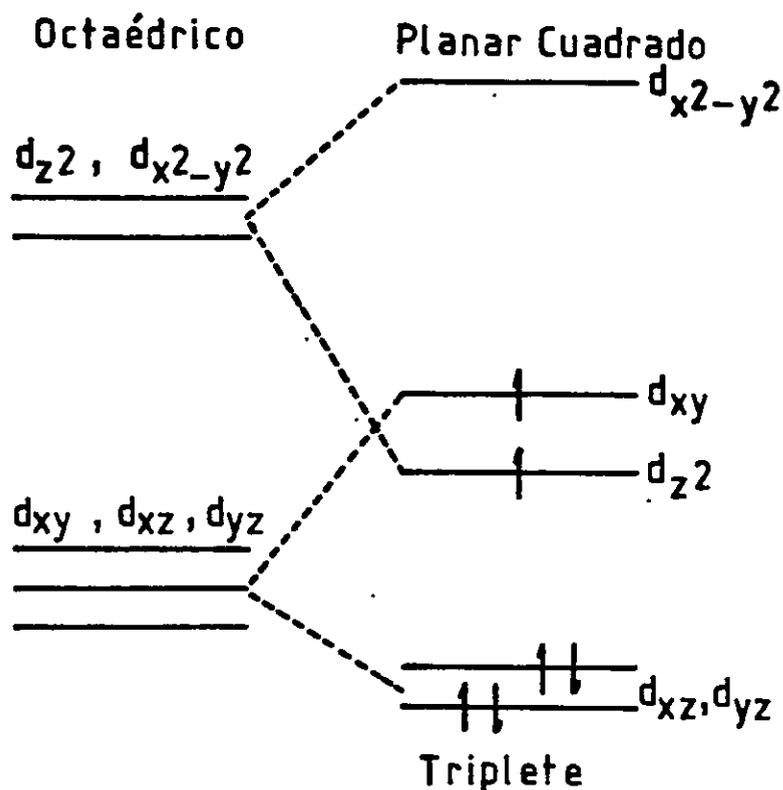


Fig. 21 .- Diagrama de desdoblamiento para un sistema  $d^6$  bajo una simetría planar cuadrada.

cos (I.S) son afectados por la naturaleza de los sustituyentes en la anilina. Se debe esperar que el grado de covalencia por sustituyente aumente en el orden Cl, H,  $CH_3$ , esto se observa cuando el sustituyente se ubica en posición para en la anilina, siendo el mayor valor para el derivado clorado y el menor valor para el metil, encontrándose que para la anilina sin sustituir se encuentra en un valor intermedio.

De todas maneras no hay diferencias notable en los corrimientos químicos debido posiblemente a efectos de retrodonación que compensan los efectos de donación metal-ligante.

En la tabla 10, se resumen los datos de susceptibilidad magnética molar, susceptibilidad magnética por átomo de hierro y momento magnético efectivo para los complejos de hierro, medidos a temperatura ambiente.

Tabla 10.- Datos de susceptibilidad magnética molar ( $\chi_M$ ), susceptibilidad magnética por átomo de hierro ( $\chi_{Fe}$ ) y momento magnético efectivo para los complejos de hierro (II). A temperatura ambiente.

COMPLEJO	$\chi_M \times 10^5$	$\chi_{Fe} \times 10^6$	$\mu_{eff}/M.B$
$Fe(5BrSA-Anil)_2$	4586	4226	10,37
$Fe(5BrSA-2ClAnil)_2$	4757	3936	10,56
$Fe(5BrSA-3ClAnil)_2$	4041	3369	9,73
$Fe(5BrSA-4ClAnil)_2$	2762	2285	8,02
$Fe(5BrSA-2CH_3Anil)_2$	1579	1390	6,09
$Fe(5BrSA-3CH_3Anil)_2$	2006	1766	6,87
$Fe(5BrSA-4CH_3Anil)_2$	5816	5122	11,70

Valores que son difíciles de explicar, ya que por espectroscopía Mössbauer indica que los complejos son bajo spin, es decir debería presentar una susceptibilidad magnética nula ó negativa y por lo tanto un momento magnético cero ó cercano a cero. Sin embargo, complejos de hierro (II) con bases de Schiff estos valores se encuentran en el rango de 4,94 y 5,14 M.B. (42).

Los valores de momento magnético resumidos en la tabla 10, se encuentran en el rango de 6,09 - 11,69 M.B. a tempera

tura ambiente y muestra una cierta dependencia con el sustituyente de la anilina.

De acuerdo a estos resultados, los complejos muestran propiedades magnéticas inusuales, encontrándose para los complejos derivados del 5-bromo salicilaldehído la existencia de una interacción magnética. Este comportamiento no ha sido informado para complejos de hierro (II) con ligantes orgánicos, conociéndose sólo el hecho de las ferritas y compuestos similares, además de algunos compuestos que, como por ejemplo presenta un ordenamiento ferromagnético a bajas temperaturas (43), : bis(piridina)tiocianato hierro (II) y  $\text{Fe}(2,2\text{-dipy})\text{Cl}$  ;  $\text{Fe}(5,5\text{-(CH}_3)_2\text{-}2,2\text{-dipy})\text{Cl}_2$  (44).

En la tabla 8, se resumen los datos de punto de fusión de los complejos y se observa que estos son dependientes del sustituyente en la anilina. Encontrándose que los compuestos que presentan una fuerte interacción magnética, sus puntos de fusión no son posible de determinar por los instrumentos disponibles ( $> 360^\circ\text{C}$ ), en cambio aquellos que presentan una menor interacción su punto de fusión se encuentran en el rango de  $85\text{-}157^\circ\text{C}$ , este hecho puede ser interpretado por el tamaño de los sustituyentes, reflejándose ésto en los derivados metilados en la anilina.

Por otra parte, se observa que el momento magnético es dependiente de la ubicación del cloro ó metil en la anilina; al alejarse el grupo metilo de la esfera de coordinación el momento magnético aumenta ocurriendo lo contrario para los derivados clorados.

Con la intención de aclarar la aparente contradicción entre susceptibilidad magnética y espectroscopia Mössbauer y resolver si los complejos son ferromagnéticos ó ferrimagnéticos se hizo un estudio en función de la temperatura

### 3.3.2.- Estudio magnetoquímico y espectroscopia Mössbauer en función de la temperatura :

La posición, estructura y dependencia con la temperatura de un espectro Mössbauer puede entregar valiosa información acerca del estado de oxidación del átomo de hierro presente en los complejos, la simetría de su entorno estructural y la naturaleza del enlace químico involucrado.

Debido a que el hierro presenta propiedades magnéticas poco comunes, a continuación se resume algunos fenómenos magnéticos mas conocidos : paramagnetismo, diamagnetismo, ferromagnetismo, ferrimagnetismo y antiferromagnetismo.

Las sustancias que son paramagnéticas son atraídas por un campo magnético con una fuerza que es proporcional a la intensidad del campo y el gradiente de campo. En general, el paramagnetismo es causado por la presencia de iones ó moléculas que poseen electrones desapareados, cada uno de estos con momento paramagnético definido, que existe en ausencia de todo campo magnético exterior.

Una sustancia diamagnética es aquella que es repelida por un campo magnético. En cierta medida, toda la materia posee esta propiedad. El comportamiento diamagnético es de

bido a pequeños momentos magnéticos inducido por el campo exterior y por lo tanto no existe en ausencia del campo.

Una de las herramientas más usadas para cuantificar el paramagnetismo y diamagnetismo es la determinación de la susceptibilidad magnética la cual esta relacionada con el momento magnético y con el número de electrones no apareados a través de las siguientes relaciones :

$$\mu_{\text{eff}} = 2,828(\chi_M T)^{1/2} = (n(n+2))^{1/2}$$

donde  $\mu_{\text{eff}}$ , es el momento magnético medido en magnetones de Bohr;  $\chi_M$ , es la susceptibilidad magnética molar; n, es el número de electrones desapareados.

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

El ferromagnetismo y el ferrimagnetismo presentan las siguientes características comunes :

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

Sin embargo, existen algunas diferencias entre ellas las cuales se detallan a continuación :

- i) Un compuesto ferrimagnético se desmagnetiza más rápido al subir la temperatura que un compuesto ferromagnético.
- ii) En los compuestos ferrimagnéticos, la inversa de la

susceptibilidad no es lineal en función de la temperatura en la zona paramagnética y la ley de Curie-Weiss no la obedecen. en cambio los ferromagnéticos siguen esta ley.

- iii) Los ferrimagnéticos presentan dos sitios diferentes, en cambio un compuesto ferromagnético presenta un sólo tipo de sitio en la red cristalina.
- iv) El comportamiento ferrimagnético se puede considerar como un antiferromagnético imperfecto.

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

Bajo la temperatura de Néel,  $T_N$ , cada "subred", A, está magnetizada espontáneamente por el campo molecular creado por otra "subred", B, cuando el campo magnético, H, es cero se cumple que :

$$M = M_A + M_B$$

y,

$$M_A = - M_B$$

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

El antiferromagnetismo es un comportamiento común en compuestos con metales de transición, en cambio el ferromagnetismo

mo ha sido asociado normalmente con algunos metales y aleaciones, dejando el termino ferrimagnetico a algunos óxidos dobles de hierro y otros metales ( 45, 46)

Los diferentes tipos de magnetismo en función de la temperatura se muestran en la siguiente figura (22).

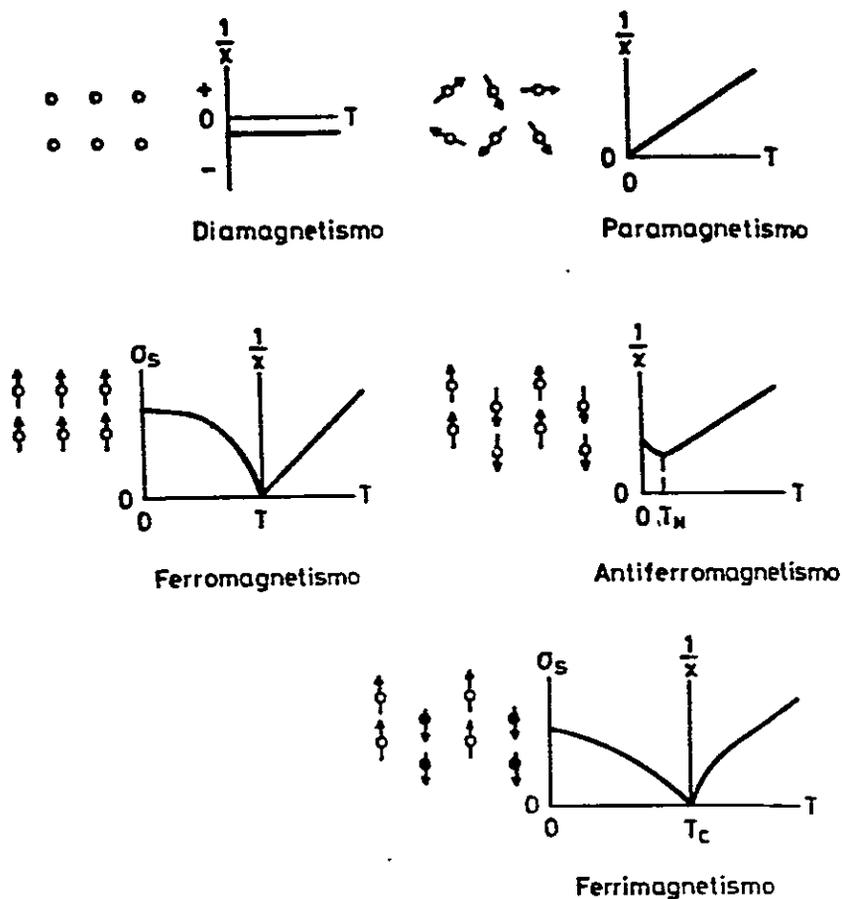


Fig. 22 .- Diferentes tipos de magnetismo en función de la temperatura.

En la figura 23, se muestra para el complejo  $\text{Fe}(\text{5BrSA-4CH}_3\text{Anil})_2$  la variación del momento magnético en función de la temperatura, curvas similares se obtuvieron para los demás complejos.

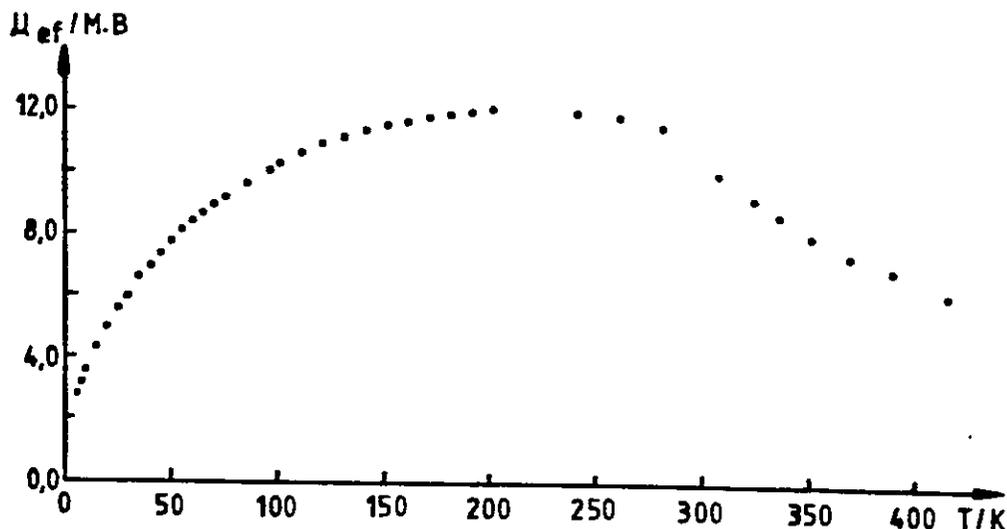


Fig. 23 .- Variación del momento magnético en función de la temperatura para el complejo :  $\text{Fe}(\text{5BrSA-4CH}_3\text{Anil})_2$ .

Es posible observar un máximo que llega a 12,8 M.B a 180 K de temperatura, la tabla 11 resume estos valores máximos y la temperatura respectiva.

Al bajar la temperatura ( $< 180\text{K}$ ), el momento magnético también baja, tendiendo a cero cuando T tiende a cero. Por sobre 300 K el momento magnético comienza a bajar no llegando a una temperatura crítica.

Estos hechos pueden ser interpretados en términos de que estamos en presencia de tres zonas magnéticas bien definidas :

Tabla 11.- Valores de momento magnético máximo ( $\mu_{\text{eff}}(\text{máx})$ ), campo magnético interno ( $H_i$ ).

COMPLEJO	$\mu_{\text{eff}}(\text{máx})$ (a)	T/K	$H_i$ (b)
$\text{Fe}(5\text{BrSA-Anil})_2$	11,76	180	465
$\text{Fe}(5\text{BrSA-2ClAnil})_2$	17,84	180	474
$\text{Fe}(5\text{BrSA-3ClAnil})_2$	12,78	140	-
$\text{Fe}(5\text{BrSA-4ClAnil})_2$	10,20	220	-
$\text{Fe}(5\text{BrSA-2CH}_3\text{Anil})_2$	6,48	189	-
$\text{Fe}(5\text{BrSA-4CH}_3\text{Anil})_2$	12,08	200	465

a) valores en magnetones de Bohr

b) valores en kiloOersted

- i) zona bajo el valor máximo de momento magnético
- ii) en el máximo de momento magnético
- iii) sobre el valor máximo

Cuando estamos bajo el valor máximo de momento magnético (caso a) la curva indicaría que existe un acoplamiento antiferromagnético ya que extrapolando el momento magnético tiende a cero cuando T se hace cero.

En el máximo de momento magnético (caso b), estamos en una zona donde existe el máximo acoplamiento magnético entre los núcleos de hierro.

Cuando aumenta la temperatura este acoplamiento tiende a romperse obteniéndose la tercera zona (caso c), donde se observa una caída del momento magnético sin llegar a una tem

peratura crítica en la cual el hierro debería comenzar a presentar un comportamiento paramagnético.

Este comportamiento para el hierro (II) no ha sido previamente informado, lo cual ha hecho que la interpretación de nuestros resultados sea tentativa.

La gran ventaja de estos sistemas es que a temperatura ambiente estamos en presencia de compuestos con un comportamiento magnético asignable tentativamente a ferrimagnetismo.

Una valiosa herramienta usada para estudiar los complejos de hierro (II) es la espectroscopía Mössbauer que es complementada con las medidas de magnetoquímica.

Espectro Mössbauer medido a temperatura ambiente se muestra en la figura 24 para el complejo  $\text{Fe}(\text{5BrSA-Anil})_2$  y se compara con el espectro Mössbauer medido a 4,4 K, el cual se muestra en la figura 25 para el mismo complejo. En este último espectro se observa un espectro hiperfino con seis líneas desdobladas cuyo desplazamiento isomérico es idéntico a lo observado a temperatura ambiente. Este tipo de espectro se origina debido a la presencia de un efecto Zeeman interno de primer orden cuyas transiciones nucleares y condiciones se encuentran en el diagrama de la figura 26.

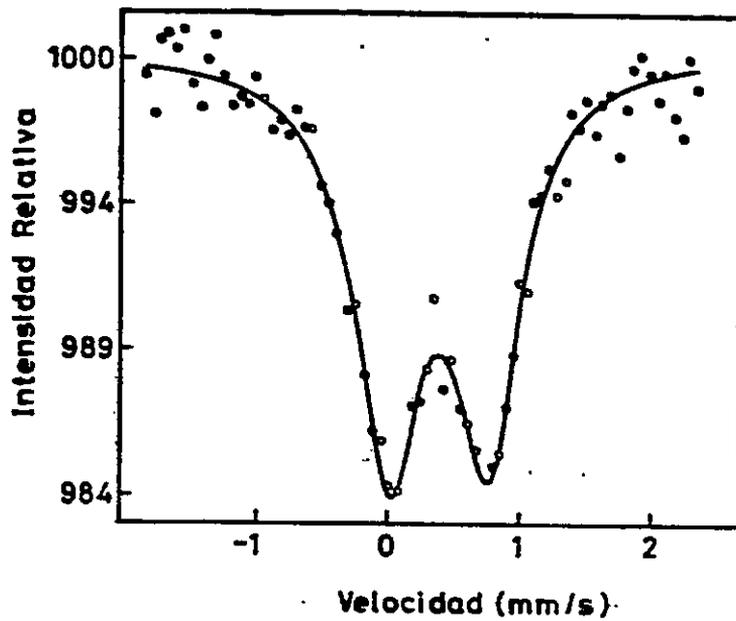


Fig. 24 .- Espectro Mössbauer para el complejo :  
 $\text{Fe}(\text{5BrSA-Anil})_2$  a 300 K.

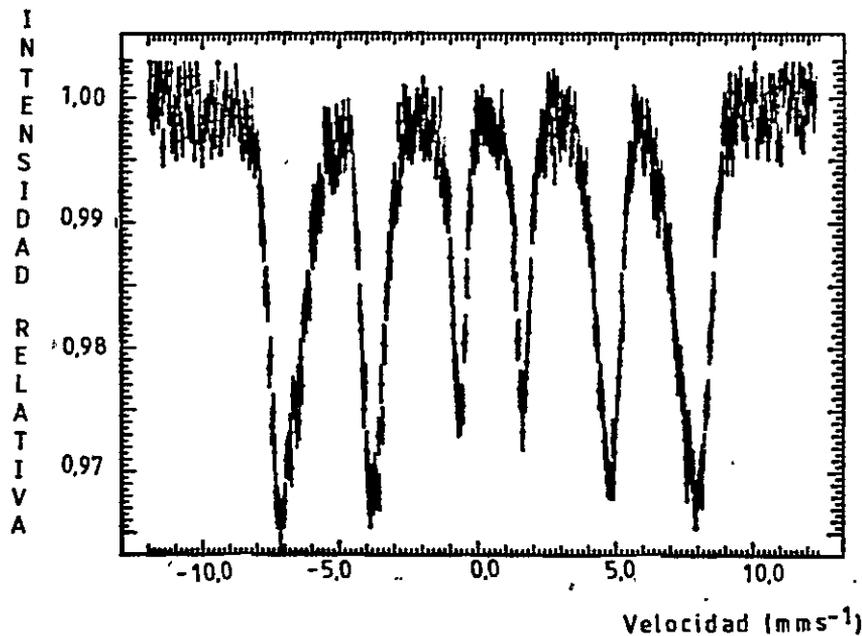


Fig. 25 .- Espectro Mössbauer a 4,4 K para el complejo :  
 $\text{Fe}(\text{5BrSA-Anil})_2$ .

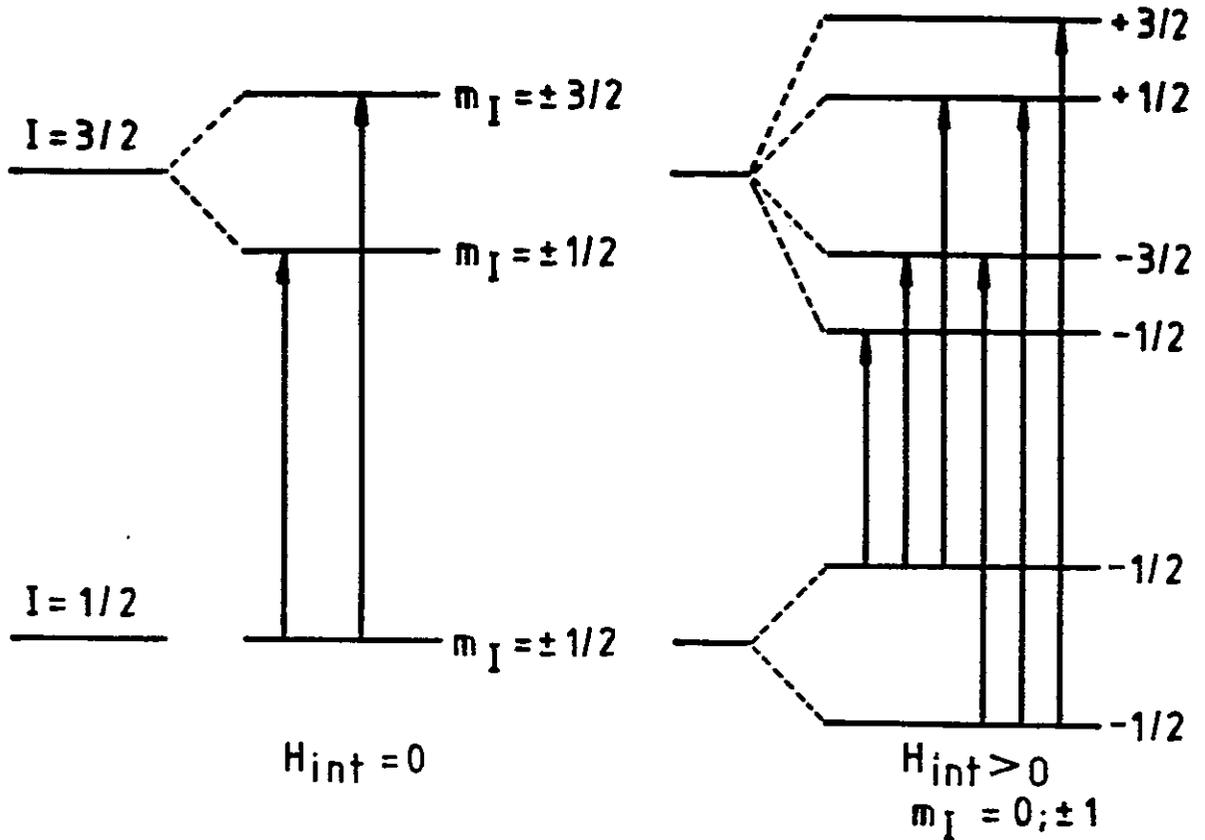


Fig.26 .- Diagrama de desdoblamiento de spin nuclear  $I = 1/2, 3/2$ .

El hecho que se observen seis líneas desdobladas (12 líneas en total), es indicativo que estamos en presencia de dos sitios para el hierro ( 6 líneas para cada centro metálico) con la misma densidad electrónica, esto debido al valor de desplazamiento isomérico el cual no sufre variaciones.

La aparente contradicción a temperatura ambiente entre Mössbauer y las medidas de momento magnético puede ser explicado sólomente en términos de interacciones magnéticas entre los núcleos de hierro con la existencia de un fenómeno de relajación dependiente de la temperatura, consecuentemente, la existencia de dos líneas a 300 K pueden ser interpretadas como un valor promedio, donde el tiempo de relajación puede ser menor ( $10^{-7}$ s) que el tiempo de vida media del estado excitado

del  $^{57}\text{Fe}$  a 14,4 kev.

En la tabla 11, se resumen algunos valores de campo interno obtenidos por espectroscopía Mössbauer para las líneas más externas del espectro hiperfino, encontrándose su valor entre el hierro metálico (330 KOerted) y la ferrita  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (517 KOerted) valores que apoyan el fenómeno magnético descrito anteriormente.

Debido a la insolubilidad que presentan los complejos de hierro en diferentes medios no es posible obtener información electroquímica.

Otras medidas del tipo análisis diferencial térmico a temperatura variable estan en curso de investigación, de tal manera de interpretar las temperaturas de cambio de fase con medidas de momento magnético y espectros Mössbauer en orden a resolver un posible equilibrio térmico de especies con estructura y spin diferentes.

3.4.- Complejos de níquel (II) :

3.4.1.- Caracterización General :

En la tabla 12, se resumen los datos de punto de fusión, color y porcentajes de níquel experimental y teóricos.

Tabla 12.- Datos de punto de fusión, color y porcentaje de níquel teórico y experimental.

COMPLEJO	PUNTO DE FUSION	COLOR	%Ni(t)	%Ni(e)
Ni(5BrSA-Anil) <sub>2</sub>	312	verde	9,64	9,64
Ni(5BrSA-2ClAnil) <sub>2</sub>	307	verde	8,66	8,67
Ni(5BrSA-3ClAnil) <sub>2</sub>	292	verde	8,66	8,54
Ni(5BrSA-4ClAnil) <sub>2</sub>	316	verde	8,66	8,54
Ni(5BrSA-2CH <sub>3</sub> Anil) <sub>2</sub>	310	verde	9,22	9,20
Ni(5BrSA-3CH <sub>3</sub> Anil) <sub>2</sub>	298	verde	9,22	9,25
Ni(5BrSA-4CH <sub>3</sub> Anil) <sub>2</sub>	305	verde	9,22	9,20
Ni(3,5Br <sub>2</sub> SA-Anil) <sub>2</sub>	120	café	7,66	7,60
Ni(3,5Br <sub>2</sub> SA-2ClAnil) <sub>2</sub>	110	café	7,03	6,98
Ni(3,5Br <sub>2</sub> SA-3ClAnil) <sub>2</sub>	118	café	7,03	7,00
Ni(3,5Br <sub>2</sub> SA-4ClAnil) <sub>2</sub>	128	café	7,03	7,03
Ni(3,5Br <sub>2</sub> SA-2CH <sub>3</sub> Anil) <sub>2</sub>	120	café	7,39	7,42
Ni(3,5Br <sub>2</sub> SA-3CH <sub>3</sub> Anil) <sub>2</sub>	145	café	7,39	7,41
Ni(3,5Br <sub>2</sub> SA-4CH <sub>3</sub> Anil) <sub>2</sub>	122	café	7,39	7,41

De acuerdo a los resultados de infrarrojos resumidos en la tabla 13, se observa que las bandas desde el punto de vista de la coordinación sufren los siguientes corrimientos con respecto al ligante libre : -  $\Delta\nu_{C=N}$  +  $\Delta\nu_{C-O}$ , existiendo los mayores desplazamientos para C-O.

Tabla 13.- Datos de espectros infrarrojos para los complejos níquel (II).

COMPLEJO	$\nu_{C=N}$	$\nu_{C-O}$	$\Delta\nu_{C=N}$	$\Delta\nu_{C-O}$
Ni(5BrSA-Anil) <sub>2</sub>	1612	1305	0	+53
Ni(5BrSA-2ClAnil) <sub>2</sub>	1602	1320	-10	+48
Ni(5BrSA-3ClAnil) <sub>2</sub>	1612	1310	0	+35
Ni(5BrSA-4ClAnil) <sub>2</sub>	1610	1310	-2	+35
Ni(5BrSA-2CH <sub>3</sub> Anil) <sub>2</sub>	1600	1320	-14	+45
Ni(5BrSA-3CH <sub>3</sub> Anil) <sub>2</sub>	1610	1315	-10	+55
Ni(5BrSA-4CH <sub>3</sub> Anil) <sub>2</sub>	1590	1315	-25	+37
Ni(3,5Br <sub>2</sub> SA-Anil) <sub>2</sub>	1580	1300	-20	+40
Ni(3,5Br <sub>2</sub> SA-2ClAnil) <sub>2</sub>	1600	1320	-10	+30
Ni(3,5Br <sub>2</sub> SA-3ClAnil) <sub>2</sub>	1600	1310	-10	+40
Ni(3,5Br <sub>2</sub> SA-4ClAnil) <sub>2</sub>	1600	1310	-10	+40
Ni(3,5Br <sub>2</sub> SA-2CH <sub>3</sub> Anil) <sub>2</sub>	1610	1310	-5	+40
Ni(3,5Br <sub>2</sub> SA-3CH <sub>3</sub> Anil) <sub>2</sub>	1590	1310	-30	+35
Ni(3,5Br <sub>2</sub> SA-4CH <sub>3</sub> Anil) <sub>2</sub>	1580	1300	-30	+30

Los resultados muestran que la banda C=N por coordinación disminuye su frecuencia, la C-O aumenta de energía y el hecho de que desaparece la frecuencia  $\nu_{O-H}$  del ligante libre permite sugerir que la coordinación al ión metálico se hace a través del centro donador  $N_2O_2$ .

Hay que destacar que los espectros para los complejos derivados de dibromo salicilaldehído presentan bandas más anchas que los monobromo salicilaldehído, esto podría ser explicado en termino de la formación de polímeros en sólido.

De acuerdo a los espectros electrónicos en sólido y cuyas bandas se encuentran resumidas en la tabla 14, indica que para todos los complejos, características análogas a una simetría pseudooctaédrica (47), ya que para un sistema  $d^8$  en un campo octaédrico, como es el caso del níquel (II), se espera que todos ellos deben tener dos electrones desapareados, por lo tanto son paramagnéticos con momentos magnéticos efectivos entre 2,9 y 3,4 M.B.

Desde el punto de vista electrónico se deben esperar tres transiciones electrónicas permitidas por spin cuyo diagrama de energía se muestra en la figura 27.

Tabla 14.- Datos de espectroscopía ultravioleta-visible en fase sólida y solución. Valores en kiloKaysen, kK; ( $\epsilon$ ) absortividad molar en mol.l<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>.

COMPLEJO	SOLIDO	SOLUCION	
		CHCl <sub>3</sub>	DMF
Ni(5BrSA-Anil) <sub>2</sub>	10,0 17,2	10,0(10) 16,1(22)	9,5(12) 15,5(31)
Ni(5BrSA-2ClAnil) <sub>2</sub>	---- 16,0	---- 15,9(80)	9,6(10) 15,8(42)
Ni(5BrSA-3ClAnil) <sub>2</sub>	10,3 17,2	10,0(17) 16,2(25)	9,6(18) 15,8(17)
Ni(5BrSA-4ClAnil) <sub>2</sub>	10,4 16,5	10,0(68) 16,1(24)	9,5(18) 15,8(17)
Ni(5BrSA-2CH <sub>3</sub> Anil) <sub>2</sub>	9,3 16,3	8,9(17) 16,2(59)	8,9(12) 16,1(19)
Ni(5BrSA-3CH <sub>3</sub> Anil) <sub>2</sub>	10,2 16,7	9,6(28) 16,4(32)	10,2(83) 14,7(27)
Ni(5BrSA-4CH <sub>3</sub> Anil) <sub>2</sub>	9,4 16,2	10,2(40) 17,2(70)	9,8(58) 16,4(30)
Ni(3,5Br <sub>2</sub> SA-Anil) <sub>2</sub>	9,8 16,7	---- 16,7(17)	9,5(30) 15,9(42)
Ni(3,5Br <sub>2</sub> SA-2ClAnil) <sub>2</sub>	10,0 15,6	---- 16,1(30)	9,8(16) 16,7(16)
Ni(3,5Br <sub>2</sub> SA-3ClAnil) <sub>2</sub>	9,6 16,7	---- 16,7(22)	9,6(19) 16,7(16)
Ni(3,5Br <sub>2</sub> SA-4ClAnil) <sub>2</sub>	8,9 15,6	---- 17,2(40)	9,6(20) 16,7(20)
Ni(3,5Br <sub>2</sub> SA-2CH <sub>3</sub> Anil) <sub>2</sub>	10,0 15,9	---- 16,0(81)	9,7(18) 16,4(18)
Ni(3,5Br <sub>2</sub> SA-3CH <sub>3</sub> Anil) <sub>2</sub>	7,6 16,1	---- 15,6(8)	9,5(21) 16,4(14)
Ni(3,5Br <sub>2</sub> SA-4CH <sub>3</sub> Anil) <sub>2</sub>	9,1 16,4	---- 15,2(10)	9,5(20) 16,1(11)

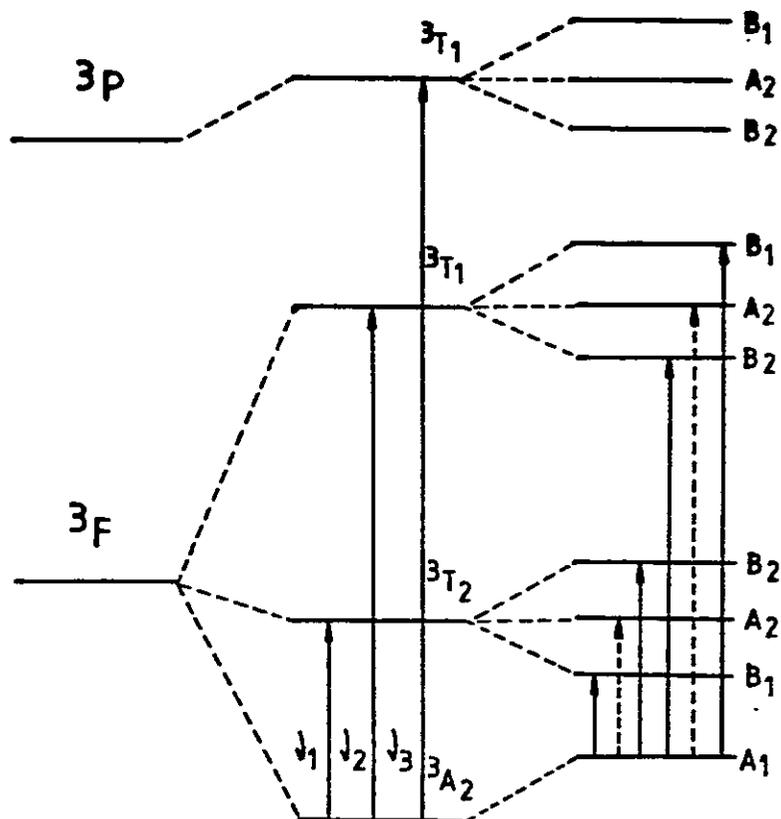


Fig. 27.- Diagrama de energía para un sistema  $d^8$  en un entorno octaédrico.

Del diagrama, las transiciones electrónicas  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  y  $\nu_3$  se resumen en el siguiente cuadro, con el rango de ubicación en el espectro.

Banda	Transición Electrónica	Rango ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\nu_1$	${}^3T_{2g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$	7000-13000
$\nu_2$	${}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$	11000-20000
$\nu_3$	${}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$	11000-27000

De las tres transiciones electrónicas, generalmente se observa  $\nu_1$  y  $\nu_2$  con absorbancia molar baja; la absorción correspondiente a  $\nu_3$  que cae en la zona ultravioleta se le

encuentra confundida con banda de transferencia de carga.

En nuestros complejos se observan dos absorciones características en el rango de 7600-17200  $\text{cm}^{-1}$ , las cuales pueden ser asignadas a las transiciones electrónicas :

$$\begin{array}{lll} \nu_1 & : & {}^3T_{2g}(F) \longleftarrow {}^3A_{2g}(F) & 8900-10400 \\ \nu_2 & : & {}^3T_{1g}(F) \longleftarrow {}^3A_{2g}(F) & 15600-17200 \end{array}$$

Los datos espectroscópicos son consistentes con las medidas de momento magnético los cuales se encuentran resumidos en la tabla 15, e indican que son dependientes del sustituyente bromado en el salicilaldehído. Para todos los complejos derivados del 5-bromo salicilaldehído los valores de momento magnético indican la existencia de especies paramagnéticas con dos electrones desapareados con un  $\mu_{\text{eff}}$  en el rango de 2,8 - 3,4 M.B. Sin embargo, para los complejos dibromosalicilaldehído los valores se encuentran entre 4,23 y 5,86 M.B., valores no informados para complejos de níquel, los cuales pueden ser asignados tentativamente a una interacción magnética entre átomos de níquel vecinos ó puente Ni-O-Ni. Se descarta la posibilidad de contribución orbital, ya que el valor máximo para el  $\mu_{\text{eff}}$  considerando la contribución orbital y de spin no pasa los 4,47 M.B.

Tabla 15.- Valores de susceptibilidad magnética molar ( $\chi_M$ ) y momento magnético efectivo ( $\mu_{eff}$ ).

COMPLEJO	$\chi_M \times 10^6$	$\mu_{eff}/M.B$
$Ni(5BrSA-Anil)_2$	4714	3,36
$Ni(5BrSA-2ClAnil)_2$	939	1,50
$Ni(5BrSA-3ClAnil)_2$	4519	3,27
$Ni(5BrSA-4ClAnil)_2$	4099	3,11
$Ni(5BrSA-2CH_3Anil)_2$	3346	2,80
$Ni(5BrSA-3CH_3Anil)_2$	4370	3,20
$Ni(5BrSA-4CH_3Anil)_2$	4369	3,10
$Ni(3,5Br_2SA-Anil)_2$	14529	5,86
$Ni(3,5Br_2SA-2ClAnil)_2$	8726	4,54
$Ni(3,5Br_2SA-3ClAnil)_2$	7596	4,23
$Ni(3,5Br_2SA-4ClAnil)_2$	13424	5,63
$Ni(3,5Br_2SA-2CH_3Anil)_2$	11812	5,28
$Ni(3,5Br_2SA-3CH_3Anil)_2$	14425	5,84
$Ni(3,5Br_2SA-4CH_3Anil)_2$	10451	4,97

Se tomaron algunos valores de momento magnético en solución para los siguientes complejos :

$Ni(3,5Br_2SA-4ClAnil)_2$       3,03 M.B

$Ni(3,5Br_2SA-3CH_3Anil)_2$       2,92 M.B

Los resultados en sólido para todos los complejos de níquel sugiere la formación de polímero, donde el níquel se encuentra coordinado axialmente por moléculas adyacentes tal como se muestra en la figura 28.

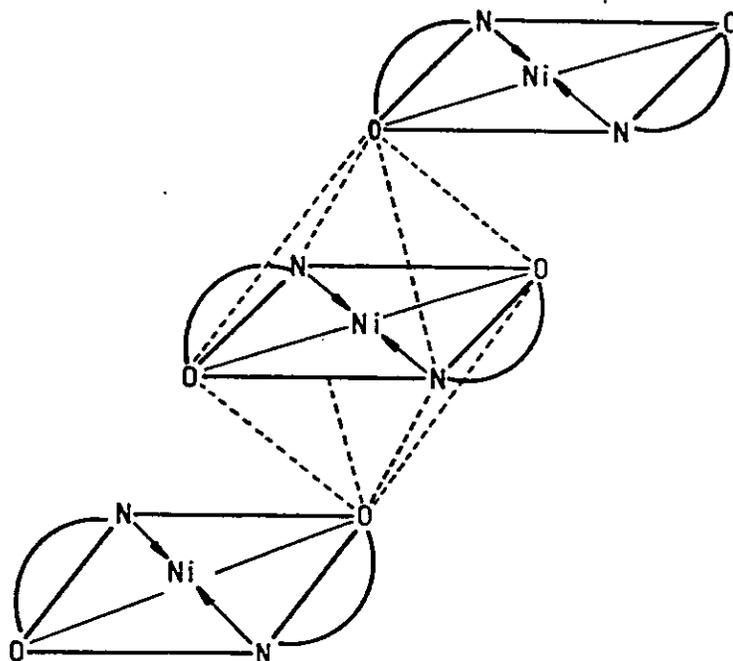


Fig. 28.- Esquema general para el polímero derivado de complejos de níquel (II) en fase sólida.

Para el complejo  $\text{Ni}(\text{5BrSA-2ClAnil})_2$  el espectro sugiere una estructura planar con una banda de absorción que puede ser asignada a la transición electrónica  ${}^1A_{1g} \leftarrow {}^1B_{1g}$  (47), la banda de intensidad débil y ancha que se observa en la posición de los 10000 a 14285  $\text{cm}^{-1}$  sugiere la existencia de especies asociadas con interacción débil por la quinta y sexta posición. No se descarta la posibilidad de la existencia de un equilibrio entre estas dos especies, este resultado es consistente con el bajo valor del momento magnético.

Los espectros en un solvente no coordinante como lo es cloroformo se encuentran resumidos en la tabla 14, los resultados indican para los complejos derivados de 5-bromo salicilaldehído un comportamiento similar al observado en sólido, esto es, presentan una estructura pseudo-octaédrica con la misma asignación de bandas descritas anteriormente. Sin embargo, para los dibromo-salicilaldehído derivados se observa una sola banda de absorción ubicada entre  $15200-17200 \text{ cm}^{-1}$ , la cual puede ser asignada a la transición electrónica :

${}^1A_{1g} \longleftarrow {}^1B_{1g}$ , con absorptividad molar típica para especies planares.

Estos resultados permiten sugerir que por presencia del solvente, se rompe la interacción magnética obtenida en sólido, estos resultados sugieren que los complejos derivados del dibromo salicilaldehído se encontraría como especie monomérica en solución de cloroformo.

En la figura 29, se muestra el desdoblamiento de los orbitales  $d$  en un campo planar cuadrado y se puede deducir que puede ser diamagnético ó puede tener dos electrones desapareados, dependiendo de la diferencia de energía entre los orbitales  $d_{xy}$  y  $d_{x^2-y^2}$ . En general, los complejos verdaderamente cuadrados de níquel (II) son diamagnético, del tipo bajo spin.

Frecuentemente su color es rojo, amarillo ó pardo debido a la presencia de una banda de absorción de intensidad mediana ( $\epsilon \sim 60$ ) en la zona de  $16000-20000 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la transición electrónica :  ${}^1A_{1g} \longleftarrow {}^1B_{1g}$ .

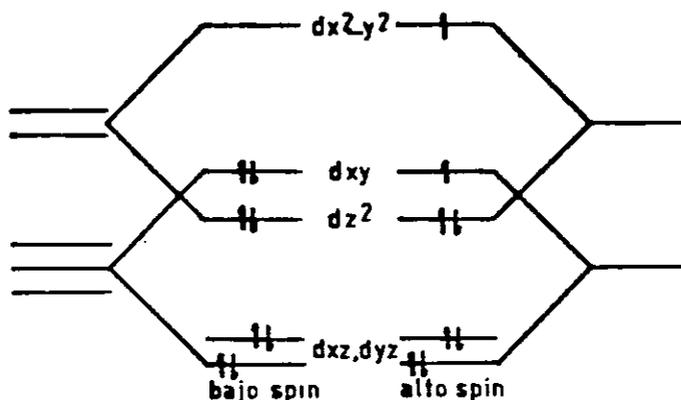


Fig. 29.- Desdoblamiento de los orbitales  $d$  bajo una simetría planar cuadrada, para un sistema  $d^8$ .

Los complejos de níquel (II) derivados de salicilaldehydos y aminas primarias, con centro donador de coordinación del tipo  $N_2O_2$ , presentan geometrías pseudotetraédrica ó planar en torno al átomo metálico y estas dos formas a menudo están en equilibrio. Una tercera geometría puede estar presente y corresponde a interacciones entre especies planares originando especies pseudo-octaédrica (2).

La estructura de los complejos de níquel, con bases de Schiff depende en gran medida de dos factores (48):

- a.- la fuerza del campo cristalino, y
- b.- repulsiones estéricas en el ligante, lo cual va a depender fundamentalmente de la posición, naturaleza y distribución espacial de los sustituyentes en los anillos benzenicos de la anilina y salicilaldehído.

En la tabla 14, se resumen los datos de espectros electrónicos tomados en  $N,N'$  dimetilformamida y se puede observar que todos los complejos presentan dos bandas de absorción en

rango de  $8900-16700 \text{ cm}^{-1}$  que son asignadas a las transiciones electrónicas descritas anteriormente para especie pseudo-octaédrica. El corrimiento de las bandas con respecto al cloroformo hacia zona de menor energía, el tipo de bandas obtenidas para los dibromo-salicilaldehído derivados en este solvente y el comportamiento diferente que presenta el complejo  $\text{Ni}(\text{5BrSA-2ClAnil})_2$  sugiere que habría una ruptura del polímero por competencia del solvente para coordinar la quinta y sexta posición en la esfera de coordinación del níquel, tal hecho se observa en la figura 30.

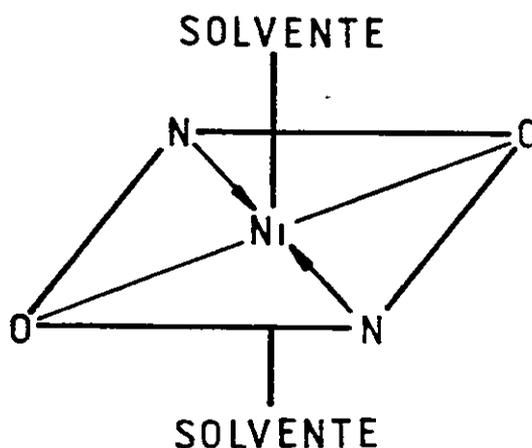


Fig. 30.- Complejos de níquel (II) solvatados con N,N Dimetilformamida.

Algunos datos de momento magnético en solución en este mismo solvente indica que la especie está como monómero con un paramagnetismo equivalente a dos electrones desapareados ( $\mu_{\text{eff}} \sim 3,0 \text{ M.B.}$ ).

Desde el punto de vista electroquímico el níquel ha sido bastante estudiado en sistemas macrocíclicos (49), sin

embargo, pocos son los estudios relacionados con el comportamiento electroquímico que presenta el níquel en sistemas con bases de Schiff. El objeto de estos estudios es conocer la capacidad de estabilización de los ligantes de estados de oxidación anómalos del ión metálico (50).

La importancia de estos estados de oxidación es que presentan bastantes aplicaciones. Como por ejemplo, complejos de níquel (0) y níquel (I) pueden ser utilizados en catálisis homogénea (51), en cambio Ni(III) y Ni(IV) su interés se centra en el campo de la bioinorgánica (52, 53).

## C O N C L U S I O N E S

Las propiedades estructurales, espectroscópicas, magnéticas y electroquímicas observadas en los complejos de cobre (II), hierro (II) y níquel (II) derivados de bromosalicilaldehidos y anilinas sustituidas son dependientes de los sustituyentes de los aldehidos y aminas precursoras como también del tipo de ión metálico presente.

Para los complejos de cobre (II) en fase sólida algunos de ellos presentan una estereoquímica alejada de la planaridad con un paramagnetismo equivalente a un electrón desapareado, mientras que en solución todos son planares y no existe un efecto marcado del solvente sobre la estructura en las condiciones experimentales dadas. Además los potenciales de media onda para estos complejos pueden ser regulados por modificaciones en el diseño del ligante y presentan un comportamiento de transferencia electrónica cuasi-reversible en una sola etapa no complicada por reacciones químicas acopladas.

Para los complejos de hierro (II), los parámetros Mössbauer indican la presencia de complejos con índice de coordinación cuatro y cuyo desplazamiento isomérico es dependiente del sustituyente en la anilina. Las propiedades magnéticas observadas para los complejos de hierro pueden ser asignadas tentativamente a una interacción ferrimagnética, siendo los primeros compuestos conocidos hasta ahora con ligantes orgánicos que presenten este fenómeno, lo cual se encuentra apoyado por espectroscopía Mössbauer en función

de la temperatura.

Debido a la gran insolubilidad observada para estos complejos se esta intentando obtener sistemas con sustituyentes que le confieran mayor polaridad al complejo, con la finalidad de hacer estudios en solución . Con la intención de elucidar la estructura y posibles cambios de fase en los complejos de hierro (II) se sugiere el uso de técnicas de difracción de rayos-X, análisis térmico diferencial. Por otra parte se deberá determinar el tiempo de relajación a diferentes temperaturas por espectroscopía Mössbauer.

En el caso de los complejos de níquel, sus propiedades estructurales en solución y fase sólida como medidas de magnetoquímica son dependientes del tipo de ligante utilizado y cuyas propiedades magnéticas para los derivados del 3,5 dibromo-salicilaldehído no han sido descritas en la literatura, siendo los primeros complejos de níquel que presentan este tipo de interacción magnética. Estudios de susceptibilidad magnética en función de la temperatura, difracción de rayos-X y análisis térmico diferencial entre otros se sugieren con la finalidad de obtener la estructura para estos complejos.

Las propiedades magnéticas encontradas para los complejos de hierro y níquel hacen que las proyecciones y aplicaciones futuras en el campo de la electrónica, semiconductores, y en la electroquímica en el estudio de electrodos modificados sean muy promisorias.

V.- BIBLIOGRAFIA

- 1.- J. Sakura, J. Hongo y A. Nakalhara, *Inorg. Chim. Act.*, 46(1980).
- 2.- J. Császár, y L. Kiss, *Act. Chim. Academ. Hung.*, 78, 17 (1964).
- 3.- G.S.Patterson y R.H.Holm, *Bioinorg. Chem.*, 4, 257(1975).
- 4.- W. Levason y C.A.Mc.Auliffe, *Coord. Chem. Rev.*, 12 151 (1974).
- 5.- D.F.Rohrbach, W.R.Heineman y E.Deutsch, *Inorg. Chem.*, 18, 2536(1979).
- 6.- F.L. Bowden y D. Ferguson, *J.C.S. Dalton*, 460(1974).
- 7.- T. Matsuhita, H. Kono y T. Shono, *Bull. Chem. Soc. Japan.*, 54, 2646(1981).
- 8.- T. Matsuhita y T. Shono, *Bull. Chem. Soc. Japan.*, 54, 3743(1981).
- 9.- P.F. Bossu y D.W. Margerum, *Inorg. Chem.*, 16, 1210(1977).
- 10.- R.G. Wollmann y D.N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, 16, 723 (1977).
- 11.- B.C. Whitmore y R. Eisenberg, *Inorg. Chem.*, 22, 1(1983).
- 12.- M.D. Hobday, T.D. Smith, *Coord. Chem. Rev.*, 9, 311 (1972-1973).
- 13.- E. Fluck "Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy" Ed. V.I. Goldanskii and H. Herber. Academic Press. New York (1968).
- 14.- J.P. Collman, R.R. Gagné, C.A. Reed, J.R. Halbert, G.

- Lang, W.T. Robinson, J. Am. Chem. Soc., 97, 1427(1975).
- 15.- M.A. González T. "Susceptibilidad magnética a diferentes temperaturas en algunos complejos pseudo-tetraédrico de níquel (II) con bases de Schiff" Tesis para optar al grado de Licenciado en Química. Facultad de Ciencias U. de Chile (1984).
- 16.- a) D.F. Evans, J. Chem. Soc., 2003(1959).  
b) D.F. Evans y T.A. James, J.C.S. Dalton., 723(1979).
- 17.- J.A. Vargas M. " Síntesis, propiedades estructurales, magnéticas y electroquímicas en complejos de cobre (II) y níquel (II) con bases de Schiff derivadas de salicilaldehídos bromados" Tesis para optar al grado de Magister en ciencias Químicas. Facultad de Ciencias U. de Chile (1985).
- 18.- P.J. McCarty, R.J. Hovey, K. Ueno y A.E. Martell, J. Am. Chem. Soc., 77, 5820(1955).
- 19.- E. Merck "Métodos complexométricos de valoración con Ti triplex" 3<sup>era</sup> edición.
- 20.- G.C. Percy y D. Thornton, J. Inorg. Nucl. Chem., 34, 3357(1972); *ibid.* 34, 3369(1972).
- 21.- B.D. Sarma y J.C. Bailar Jr., J. Am. Soc., 77, 5476 (1955).
- 22.- J.E. Kovacic., Spectrochim. Act., 23A, 183(1967).
- 23.- A. Kirmann y P. Laurent, Bull. Soc. Chim. France, 6 1657(1939).
- 24.- L. Sacconi, Coord. Chem. Rev., 1, 264(1960).

- 25.- V.B. Monhankumar, B.T. Thaker, R.K. Kohli y P.K. Bhattacharya, Bull. Chem. Soc. Japan., 50, 1482(1977).
- 26.- L. Sacconi y M. Ciampolini, J. Chem. Soc. 276(1964).
- 27.- J. Ferguson, J. Phys. Chem., 34, 1612(1961).
- 28.- C. Furlani y G. Mospurgo, Theor. Chim. Act., 23, 1004 (1955).
- 29.- E. Frasson, C. Panattoni, Z. Krist., 116, 154(1961).
- 30.- A.C. Braithwaite, P.E. Wright y T.N. Waters, J. Inorg. Nucl. Chem., 37, 1669(1975).
- 31.- H. Yokoi, A.W. Addison, Inorg. Chem., 16, 1341(1977).
- 32.- A.W. Addison y J. H. Stenhouse, Inorg. Chem., 17, 2161 (1978).
- 33.- U. Sakaguchi y A.W. Addison, J.C.S. Dalton, 600(1979).
- 34.- A.J. Bard y L.B. Faulker "Electrochemical Methods", J. Wiley, N. York. 1980 cap. 9.
- 35.- E. Gileadi, E. Kirova-Eisner y J. Penciner "Interfacial Electrochemistry", Addison Wesley (1972).
- 36.- D.A. Corrigan y D.H. Evans, J. Electroanal. Chem., 106, 287(1980).
- 37.- F. Operkar y P. Beran, J. Electroanal. Chem., 69, 1(1976).
- 38.- N. Elmur, J.E. Sheats, W.E. Geiger, J.O. Holloway, Inorg. Chem., 18, 1443(1979).
- 39.- R.P. Baldwin, K. Ravichandran y R.K. Johnson, J. Chem. Educ., 61, 820(1984).

- 40.- E. Fluck "Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy" Ed. V.I. Goldanskii and E. Herber. Academic Press. New York (1968) pág. 279.
- 41.- F.A. Cotton "Advanced Inorganic Chemistry" 4<sup>ta</sup> Ed. John Wiley (1982).
- 42.- W. Fitzsimmons, A.W. Smith, L.F. Larkvorty y K.A. Røgen, J.C.S. Dalton 676(1977).
- 43.- W.M. Reiff, R.B. Frankel, B.F. Little y G.J. Long, Inorg. Chem., 13, 9(1974).
- 44.- W.M. Reiff, D. Dockum, M.A. Weber y R.B. Frankel, Inorg. Chem., 14, 4(1975).
- 45.- L. Néel, Ann. de Phys., 3, 137(1948).
- 46.- B.D. Cullity "Introduction to magnetic materials", Addison Wesley. New York, 1978 cap. 4 y 6.
- 47.- A.B.P. Lever "Inorganic Electronic Spectroscopy", Elsevier (1968).
- 48.- E. Uhling, Coord. Chem. Rev., 10, 227(1973).
- 49.- J.C. Dabrowiak, D.P. Fischer, F.C. Mc. Elroy, D.J. Macero, Inorg. Chem., 18, 8(1979) y referencias allí incluidas.
- 50.- K. Nag y A. Chakravorty, Coord. Chem. Rev., 33(1980)
- 51.- C. Gosden, J.B. Kerr, D. Pletcher y R. Rozas, J. Electroanal. Chem., 117, 101(1981).

52.- A. Cinquantini, R. Cini, R. Seeber y P. Zanello, J.

Electroanal. Chem., 111, 309(1982).

53.- R. Frankel (M.I.T) comunicación personal.

## A P E N D I C E I

A continuación se describe el método de cálculo usado para obtener los datos de susceptibilidad magnética y momento magnético en función de la temperatura.

Para calcular la susceptibilidad magnética por gramo de la muestra, a una temperatura dada, se usa la siguiente expresión :

$$X_g = \frac{X_{st} W_{st} \Delta W_m}{W_{st} W_m}$$

donde  $X_{st}$  es la susceptibilidad del estándar cuyo valor es  $11,04 \times 10^{-6}$  e.m.u.c.g.s para el  $Ni(en)_3S_2O_3$  a  $20^\circ C$  y la variación con la temperatura esta dado por  $\partial X / \partial T = -0,04 \times 10^{-6}$  e.m.u.c.g.s;  $W_{st}$  y  $W_m$  son las masas en mg del estándar y muestra respectivamente, la masa se obtiene pesando en una balanza analítica entre 10 a 20 mg.  $\Delta W_m$  y  $\Delta W_{st}$  son, las diferencias de masa con campo y sin campo magnético para la muestra y estándar a una determinada temperatura.

Se encontró que la relación  $X_{st} W_{st} / \Delta W_{st}$  depende de la temperatura, este hecho se muestra en la figura 31, de acuerdo a esta curva se obtiene una expresión corregida para determinar la susceptibilidad magnética por gramo, la cual queda de la siguiente manera :

$$\chi_g = \frac{z \Delta W_m}{m_m}$$

donde  $z$  corresponde a la variación del estandar con la temperatura. En la actualidad se encuentran tabulados los datos de  $z$  para cada temperatura.

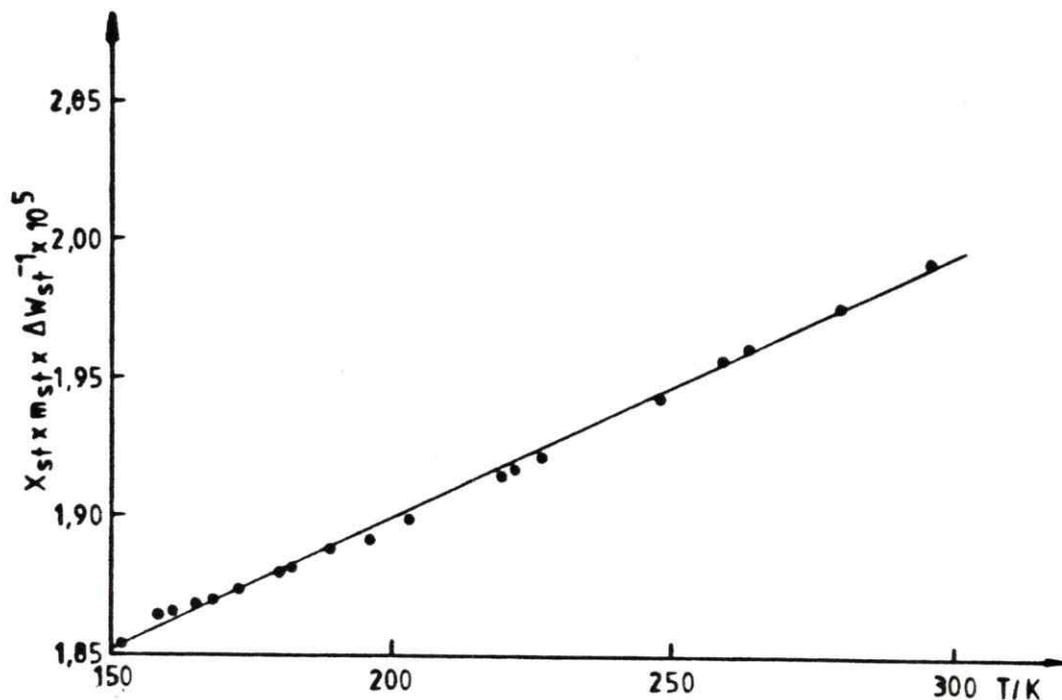


Fig.31.- Variación de  $X_{st}W_{st}/ \Delta W_{st}$  en función de la temperatura.

De acuerdo a esto, para determinar la susceptibilidad magnética por gramo de la muestra es necesario conocer solamente la masa de esta y el efecto neto del campo magnético sobre la muestra.

Para determinar la susceptibilidad magnética molar, se multiplica la susceptibilidad magnética por gramo por la masa molar de la muestra. Una vez determinado el valor de la

susceptibilidad magnética molar, se usa la siguiente expresión para determinar el momento magnético efectivo expresado en magnetones de Bohr.

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

donde :

$\chi_M$  = susceptibilidad magnética molar

T = temperatura absoluta

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

Los valores de momento magnético obtenido de esta manera estan de acuerdo a los obtenidos en el Francis Bitter, Magnet Laboratory por el método SQUID. (53).

Medidas entre 6 y 300 K de temperatura se realizaron mediante el sistema SQUID-VARIAN con seis mediciones estadísticas por temperatura.

A P E N D I C E II

Parte de los resultados descritos en esta tesis han sido informados en los siguientes trabajos:

(a) CONGRESOS NACIONALES.

- Bases de Schiff derivadas de salicilaldehído (SA)-halogenadas y anilinas sustituidas. Síntesis, estudio UV, IR y RMP. Complejos de Ni(II).

Bol. Soc. Chil. Quim., 25(4), 74 (1980).

L. Araya H., J. Araos, J. Vargas M., J. Costamagna M.

- Complejos octaédricos de Ni(II) con bases de Schiff derivadas de anilinas sustituidas.

L. Araya H., J. Vargas M., J. Costamagna M.

Bol. Soc. Chil. Quim., 27(2), 13 (1982).

- Complejos de cobre (II) con bases de Schiff derivadas de salicilaldehídos y anilinas sustituidas.

C. Aballay F., J. Díaz P., L. Araya H., J. Vargas M., J. Costamagna M.

Bol. Soc. Chil. Quim., 27(2), 74 (1982).

- Voltametría cíclica en complejos de cobre (II) con algunas bases de Schiff.

L. Araya H., J. Vargas M., J. Costamagna M.

Bol. Soc. Chil. Quim., 28(2), 270 (1983).

- Complejos de hierro (II) derivados de salicilaldehídos y anilinas sustituidas.

L. Araya H., R. Latorre, J. Costamagna M.

Bol. Soc. Chil. Quim., 29(2), 240 (1984).

- Complejos de cobre (II) control de potencial y naturaleza del proceso de reducción de cobre (I).

J. Costamagna M., J. Vargas M., M. Villagrán C., L. Araya H., M. Farías G., F. Weibel R.

Bol. Soc. Chil. Quim., 256 (1985)

- Propiedades magnéticas en complejos de hierro (II) con bases de Schiff.

R. Latorre, L. Araya H., J. Costamagna M.

Bol. Soc. Chil. Quim., 262 (1985)

- Efecto de sustituyentes en parámetros electroquímicos de complejos derivados de bromosalicilaldehidatos de cobre (II) y anilinas sustituidas.

1° Simposio de Química Inorgánica, p. 139, Stgo. Chile.

(b) CONGRESOS INTERNACIONALES

- Unusual properties of some iron (II) complexes with salicylaldehydes derivatives.

L. Araya H., R. Latorre, J. Costamagna M.

XXIII Int. Conf. on Coord. Chem. Boulder Colorado, USA (1984).

- Magnetic properties of Fe(II) complexes with some Schiff bases.

R. Latorre, L. Araya H., J. Costamagna M.

Aceptado al XXIV Int. Conf. on Coord. Chem. Grecia, Agosto 1986.

- Redox process M(II)/M(I) in copper and nickel complexes with several Schiff bases.

J. Costamagna, J. Vargas, M. Villagrán, L. Araya, G. Mena,  
A. Alvarado.

Aceptado al XXIV Int. Conf. on Coord. Chem. Grecia, Agosto  
de 1986.

(c) PUBLICACIONES

"Ligand influence on the redox properties of some  
copper (II) complexes with Schiff bases derived from bromo-  
salicylaldehydes and methyl or chloro substituted anilines".

Luis M. Araya, Juan A. Vargas, Juan A. Costamanga  
Transition Metal Chemistry, Journal International 1986.

en preparación:

- Comportamiento magnético inusual en complejos de  
níquel (II) derivado de salicilaldehído y anilinas susti-  
tuídas.

- Propiedades inusuales en complejos de hierro (II)  
derivados de algunas bases de Schiff.