

UCH-FC
M06-Q
V713
C.1

SINTESIS Y ESTUDIO ELECTROQUIMICO DE COMPLEJOS
DE CU(II) DERIVADOS DE HIDROXINAFTALDEHIDOS

Tesis presentada a la Facultad de
Ciencias Básicas y Farmacéuticas,
Universidad de Chile en cumpli -
miento parcial de los requisitos
para optar al Grado de Magister
en Ciencias Químicas.

por

MANUEL VILLAGRAN CARES

Marzo, 1985

01-0198234



Director de Tesis: Dr. JUAN COSTAMAGNA M.

Facultad de Ciencias
Básicas y Farmacéuticas
Universidad de Chile



INFORME DE APROBACION TESIS MAGISTER

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

MANUEL J. VILLAGRAN C.

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. Juan Costamagna

Comisión Informante de Tesis
Dr. Nicolás Yutronic

Dr. Francisco Uribe

Dr. José Zagal

Four handwritten signatures in blue ink, each written over a horizontal line. The signatures are: Juan Costamagna, Nicolás Yutronic, Francisco Uribe, and José Zagal.

A G R A D E C I M I E N T O S

Deseo expresar mi agradecimiento a las siguientes personas, por su colaboración en el desarrollo de la presente tesis.

- Dr. Ramón Latorre
- Dr. Juan A. Costamagna
- Dr. Ernesto Clavijo
- Prof. Luis M. Araya

y a las siguientes Instituciones por financiamiento y prestación de servicio en esta investigación.

- Departamento de Desarrollo de la Investigación y Bibliotecas (DIB) de la Universidad de Chile. Proyecto Q-2002-8414 y por Beca otorgada.
- Departamento de Química de la Universidad de Santiago de Chile.
- DICYT por financiamiento parcial.

RESUMEN

En el presente estudio se ha realizado la síntesis de 22 compuestos de Cu(II) con ligantes del tipo N-alquil y N-aril-naftaldiminas, derivadas del 2-hidroxi-1-naftaldehído y del 3-hidroxi-2-naftaldehído.

Nuestros primeros esfuerzos estuvieron orientados a la caracterización del sistema, mediante las técnicas espectroscópicas convencionales (Infrarrojo, RMN y espectroscopía electrónica) y magnetoquímica. Como resultado de lo anterior logramos establecer algunas propiedades relevantes del sistema que se enuncian a continuación: (a) la esfera de coordinación del Cu(II) en todos los complejos sintetizados es del tipo N_2O_2 . (b) La estereoquímica de los complejos es función del efecto estérico, del grupo sustituyente sobre el nitrógeno azometino del ligante. (c) Los complejos están presentes en fase sólida y en solución como especies monómeras, con un momento magnético entre 1,73 y 2,0 MB.

Los resultados anteriores son de vital importancia, para el desarrollo del estudio electroquímico de los complejos sintetizados, por cuanto, sin lugar a dudas, el comportamiento redox de un sistema depende de las características electrónicas y estructurales de la especie electroactiva en solución.

El estudio electroquímico realizado estableció que la transferencia electrónica en estudio, Cu(II)/Cu(I), se comporta como un típico sistema cuasi-reversible.

Como resultado del estudio electroquímico, mediante las técnicas de voltametría cíclica y electrodo de disco rotatorio encontraron algunas relaciones entre el potencial de media onda de la cupla Cu(II)/Cu(I) y la estereoquímica del complejo; encontramos que para todos los casos estudiados se estabiliza mejor Cu(I) en los complejos con estereoquímica pseudo tetraédrica, lo que se refleja en el desplazamiento del potencial de media-onda a valores más anódicos. También pudimos observar que el potencial de media-onda es sensible al número de insaturaciones presentes en el ligante. Estabilizándose mejor Cu(I) en aquellos complejos con un gran número de insaturaciones en el ligante.

Por último, el estudio de la cinética de electrodo, realizada principalmente mediante la técnica de electrodo rotatorio, indica que el proceso de transferencia electrónica se realiza en una sola etapa no complicada por reacciones químicas acopladas y controlada únicamente por la difusión de las especies electroactivas.

INDICE DE MATERIA

	Página
1. Introducción	1
2. Parte Experimental	5
2.1. Síntesis de los ligantes	5
2.2. Síntesis de los Bis (naftolato)Cu(II)	6
2.3. Síntesis de los complejos	7
2.4. Medidas analíticas y propiedades físicas de los complejos	8
2.5. Medidas espectroscópicas	8
2.5.1. Espectros infrarrojos	8
2.5.2. Espectros de RMN	9
2.5.3. Espectros Ultravioleta-Visible	9
2.6. Magnetoquímica de los complejos	9
2.6.1. Medidas magnéticas en fase sólida	9
2.6.2. Medidas magnéticas en solución	10
2.7. Medidas electroquímicas	13
2.7.1. Voltametría cíclica	13
2.7.2. Medidas Culombimétricas	16
2.7.3. Electrodo de disco rotatorio	16
3. Resultados y Discusión	19
3.0. Propiedades físicas y datos analíticos	19
3.1. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de Protones	19
3.2. Espectroscopía infrarroja	20
3.3. Espectroscopía electrónica	31
3.3.1. Espectros en fase sólida	33

	Página
3.3.2. Espectros en solución	38
3.3.3. Espectros en la zona ultravioleta	40
3.4. Propiedades magnéticas de los complejos	44
3.5. Comportamiento electroquímico de los complejos	49
3.5.1. Complejos con ligantes bidentados del tipo : Cu(2,1-HN-R) ₂	52
3.5.2. Complejos con ligantes bidentados del tipo : Cu(3,2 HN-R) ₂	53
3.5.3. Complejos con ligantes tetradentados del tipo : Cu(2,1 HN) ₂ Y	54
3.5.4. Efecto del número de insaturaciones en el E _{1/2} para la cupla Cu(II)/Cu(I)	61
3.5.5. Cálculo del coeficiente de difusión (D ₀)	63
3.5.6. Cálculo de parámetros cinéticos para el proceso de electrodo	64
3.6. Estudio de la cinética de electrodo mediante RDE	64
3.6.1. Pendiente de Tafel (b) y coeficiente de transferencia electrónica ().	65
3.7. Cálculo de la constante de velocidad heterogénea (k _s)	68
4.0. Conclusiones generales	72
5.0. Referencias bibliográficas	75
6.0. Apéndice I	81
7.0. Apéndice 2	92
8.0. Glosario de abreviaciones y símbolos	98

INDICE DE FIGURAS

		Página
Fig. 1.	Abreviaciones y formulación general para los complejos	4
Fig. 2.	Reacción general para la obtención de los ligantes	5
Fig. 3.	Reacción general para la obtención de los complejos	7
Fig. 4.	Espectro de RMN que muestra el desplazamiento del TMS interno por efecto del paramagnetismo del complejo $\text{Cu}(2,1 \text{ HN-TERBA})_2$	12
Fig. 5.	Esquema del aparataje usado en las mediciones de Voltametría	13
Fig. 6.	Voltamogramas cíclicos que muestran la evaluación de las corrientes residuales	15
Fig. 7.	Esquema de la celda y electrodo de trabajo en las medidas de culometría.	18
Fig. 8.	Espectros de RMN para los ligantes 2,1 HN-TERBA y 3,2 HN-TERBA	25
Fig. 9.	Equilibrio tautomérico presente en los ligantes	26
Fig. 10.	Espectros IR para algunos complejos y sus respectivos ligantes mostrando el desplazamiento de las frecuencias de estiramiento $\nu \text{C=N}$ y $\nu \text{C-O}$	27
Fig. 11.	Espectro IR para el complejo $\text{Cu}(2,1 \text{ HN-AM})_2$ y su respectivo ligante en la zona de 800 a 200 cm^{-1}	30
Fig. 12.	Esquema que muestra el desdoblamiento de los niveles de energía del Cu(II) bajo una simetría D_{4h} y D_{2d}	32
Fig. 13.	Espectros electrónicos para algunos complejos distorsionados	35

(Cont. Índice de Figuras)

	Página
Fig. 14. Distancias de enlace en el naftaleno	36
Fig. 15. Espectros electrónicos para algunos complejos de Cu(II), Zn(II) y los respectivos ligantes libres.	43
Fig. 16. Tipos de asociaciones moleculares en complejos de Cu(II) a través de puentes Cu-O-Cu	46
Fig. 17. Barrido catódico y anódico para el complejo Cu(2,1 HN-ETA) ₂ en el rango de potencial estudiado	50
Fig. 18. Gráfico de I _{pc} en función v ^{1/2} para algunos complejos	51
Fig. 19. Gráfico de E(d-d) en función E _{1/2} para los complejos del tipo Cu(2,1 HN-R) ₂	57
Fig. 20. Gráfico de E(d-d) en función del E _{1/2} para los complejos del tipo Cu(3,2 HN-R) ₂	59
Fig. 21. Gráfico del N° de anillos aromáticos vs E _{1/2} para algunos complejos.	62
Fig. 22. Curvas de polarización catódica para el complejo Cu(2,1 HN-ETA) ₂ a diferentes velocidades de rotación	66
Fig. 23. Gráficas de Tafel corregidas a ω = 1600 Rpm, para los complejos: 1) Cu(2,1 HN-ETA) ₂ ; 2) Cu(2,1 HN-ISOPA) ₂ ; 3) Cu(3,2 HN-ISOPA) ₂	67
Fig. 24. Respuesta voltamétrica para el complejo Cu{(2,1 HN) ₂ -1,3 DAP} a diferentes velocidades de barrido	69
Fig. 25. Variación del potencial en el tiempo en voltametría cíclica	81
Fig. 26. Parámetros típicos en un voltamograma cíclico para un proceso reversible	90

(Cont. Índice de figuras)

	Páginas
Fig. 27. Voltamograma cíclico en ausencia de línea base catódica	91
Fig. 28 Esquema general de un sistema con electrodo de disco rotatorio	92
Fig. 29 Tipos de flujo a la superficie del electrodo rotante	94

INDICE DE TABLAS

	Página
Tabla I. Algunas propiedades físicas y espectros de RMN para los ligantes	22
Tabla II. Propiedades físicas y datos analíticos de los complejos	23
Tabla III. Espectros IR de los complejos y sus respectivos ligantes	28
Tabla IVa. Espectros electrónicos en fase sólida para los complejos	37
Tabla IVb. Espectros electrónicos en solución para los complejos	39
Tabla V. Espectros electrónicos en la zona de Ultravioleta	42
Tabla VIa. Suceptibilidad magnética y momentos magnéticos en fase sólida para los complejos	47
Tabla VIb. Suceptibilidades magnéticas y momentos magnéticos en solución para algunos complejos	48
Tabla VII. Parámetros típicos de V.C. para los complejos del tipo: $\text{Cu}(2,1 \text{ HN-R})_2$	55
Tabla VIII. Parámetros típicos de V.C. para los complejos del tipo: $\text{Cu}(3,2 \text{ HN-R})_2$	58
Tabla IX. Parámetros típicos de V.C. para los complejos del tipo: $\text{Cu} \{(2,1 \text{ HN})_2\text{-Y}\}$	60
Tabla X. Algunos parámetros cinéticos para los complejos sintetizados	71

1. INTRODUCCION

El avance alcanzado en el conocimiento de sistemas biológicos y catalíticos se ha producido en asociación con el desarrollo alcanzado en química básica. Así el progreso en la química de coordinación en sistemas macrocíclicos ha permitido un mejor entendimiento de sistemas biológicos, tales como: hemoproteínas, clorofilas, vitamina B₁₂ y metaloproteínas de cobre (1). La presencia de ligandos altamente conjugados en estos sistemas confieren propiedades poco usuales al ión metálico coordinado, como es la estabilización de un amplio rango de estados de oxidación, algunos de los cuales actúan como intermediarios en reacciones, tales como: la deshidrogenación oxidativa del ligante, alquilación metálica, substitución del ligante e hidrogenación (2).

Dentro del campo de la síntesis de compuestos de coordinación un aspecto que ha tenido gran auge en el último tiempo es la búsqueda de complejos sintéticos de cobre (1-6) que puedan servir como modelos biológicos para metaloproteínas. El interés actual se está centrando en el diseño de nuevos ligantes capaces de estabilizar centros de coordinación en torno al cobre del tipo I y del tipo III (6). Se cree que estos estados son los activos en las proteínas azules del cobre y en las llamadas "no azules", que se caracterizan por no presentar, en algunos casos, señales en el espectro de resonancia del espín electrónico (6).

En el estudio de estos modelos biológicos inorgánicos se han descrito las propiedades electrónicas y comportamiento

electroquímico del cobre con los más variados tipos de ligantes; especialmente macrociclos del tipo tetra-aza y unos pocos ligantes acíclicos con sistema π extendido, entre otros (6-10). Dichos complejos se han utilizado como: a) intermediarios inorgánicos en procesos redox, b) como catalizadores en celdas convertidores de energía y c) como catalizadores o electrocatalizadores en la síntesis de compuestos orgánicos (11, 12).

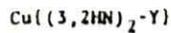
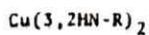
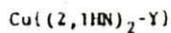
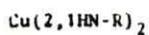
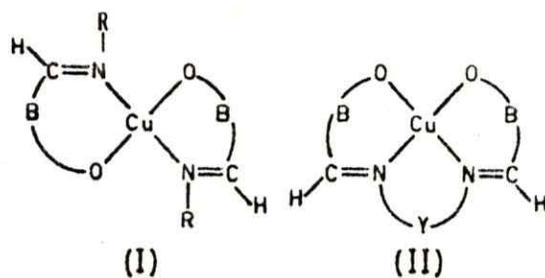
Ubicados en este contexto se sintetizaron y caracterizaron por medio de las técnicas espectroscópicas convencionales (RMN, UV-Visible, IR), magnetoquímica, voltametría cíclica, medidas de culometría y electrodo de disco rotante; dos nuevas series de complejos de Cu(II) con bases de Schiff derivadas del 2-hidroxi-1-naftaldehído (2,1 HN) y 3-hidroxi-2-naftaldehído (3,2 HN) con las siguientes aminas: amoníaco (AM), metilamina (META), etilamina (ETA), isopropilamina (ISOPA), terbutilamina (TERBA), anilina (ANIL), bencilamina (BENZA), naftilamina (NAFTA), etilendiamina (ETDA), 1,2 Diaminopropano (1,2 DAP) y 1,3 Diaminopropano (1,3 DAP). Las abreviaciones usadas y la formulación general para los complejos sintetizados se muestra en la figura 1.

Las diferentes aminas fueron escogidas de tal manera que su tamaño aumenta paulatinamente en la serie, con el objeto de estudiar el efecto estérico del grupo R sobre el nitrógeno azometino de la base de Schiff en la estereoquímica del complejo. Además se usaron algunas aminas aromáticas, para aumen-

tar el número de insaturaciones presentes en el ligante y estudiar su efecto en el comportamiento redox del ión metálico coordinado. Por último, los hidroxinaftaldehidos escogidos presentan algunas diferencias de tipo electrónico, los cuales confieren propiedades diferentes a los complejos de derivados de cada uno de ellos.

Por otra parte, estos sistemas tienen la ventaja que no es difícil variar el grado de insaturación o estereoquímica del ligante por cambios de los sustituyentes sobre el nitrógeno azometino de la base de Schiff. Este hecho facilita el estudio de las propiedades del cobre en los diferentes entornos estereoquímicos y electrónicos.

Para verificar dichas propiedades realizamos un estudio mediante las técnicas mencionadas anteriormente; como resultado de nuestro estudio se espera encontrar algunas relaciones entre las propiedades estructurales y electrónicas del complejo y su comportamiento electroquímico. Muchos estudios similares se han realizado en sistemas macrocíclicos(1-9); por otra parte, son pocos los estudios de este tipo realizados en sistemas acíclicos con un extenso sistema π (10). Este último tipo de estudio es de interés en el caso del ión cobre, por cuanto a diferencias de otros iones metálicos éste actúa en sistemas biológicos (metaloproteínas) en entornos esencialmente acíclicos.



B	R		Y	
<p>(2,1 HN)</p>	-H	AM	-CH ₂ CH ₂ -	ETDA
	-CH ₃	META	CH ₃ CHCH ₂ -	1,2 DAP
	-CH ₂ CH ₃	ETA	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	1,3 DAP
	-CH(CH ₃) ₂	ISOPA		
	-C(CH ₃) ₃	TERBA		
<p>(3,2 HN)</p>		ANIL		
	-CH ₂ -	BENZA		
		NAFTA		

Figura 1.

Abreviaturas y formulación general para los complejos sintetizados.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Síntesis de los ligantes.

Las bases de Schiff se sintetizaron según los procedimientos reseñados en la literatura (13) y son caracterizadas desde el punto de vista físico y espectroscópico. Se midieron sus puntos de fusión y se tomaron sus espectros de Resonancia Magnética Nuclear (RMN), Infrarrojos (IR) y Ultravioleta (UV). La reacción general para la obtención de los ligantes se ilustra en la figura siguiente:

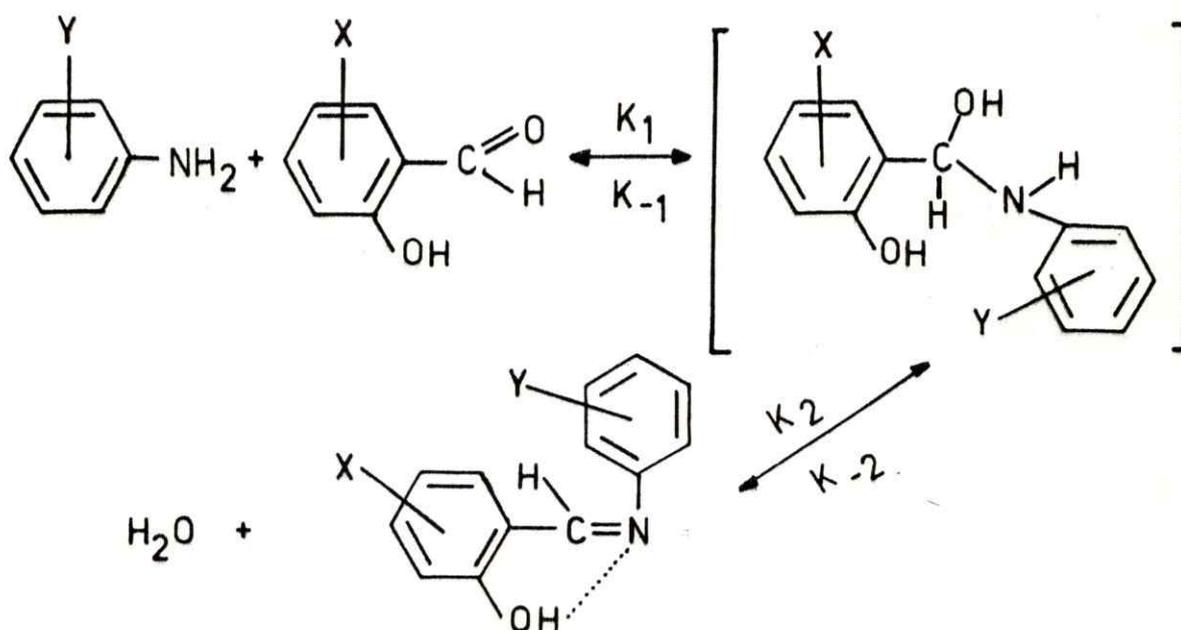


Figura 2. Reacción general para la obtención de los ligantes,
Y = H, X = anillo bencénico

Algunas propiedades físicas, en conjunto con los resultados de RMN para los ligantes, se resumen en la Tabla I.

En general, la síntesis de las bases de Schiff siguió el siguiente procedimiento: se coloca el aldehído en etanol en un sistema de reflujo, con agitación magnética constante y baño de aceite a 60°C. Luego se agrega la cantidad estequiométrica de la amina respectiva, produciéndose de inmediato la reacción de condensación que se ilustra en la figura 2. La mezcla de reacción se mantuvo a reflujo por tres horas, después de lo cual se aísla el producto y se lava con etanol frío; en algunos casos fue necesario purificar el ligante mediante su recristalización en cloroformo. Por último se procede a la caracterización del ligante mediante las técnicas mencionadas anteriormente.

2.2. Síntesis de los Bis (naftolato) Cu(II).

En la síntesis de los complejos se pueden utilizar dos métodos; ya sea usando la base de Schiff en reacción directa con una sal de Cu(II), o a partir del respectivo Bis (naftolato) Cu(II), sobre el cual se agrega la amina respectiva. En nuestro trabajo utilizamos el segundo procedimiento conocido como "efecto template".

Los respectivos Bis(naftolato) Cu(II) derivados del 2-hidroxí-1-naftaldehído y del 3-hidroxí-2-naftaldehído, se sintetizaron según el siguiente procedimiento: primero se disuelve el correspondiente aldehído en metanol caliente (60°C) en un sistema de reflujo con agitación magnética constante; luego, se agrega la cantidad estequiométrica de acetato de Cu(II) disuelto en una mezcla metanol/agua, se ajusta el pH

de la mezcla de reacción a 6,0 con una solución de NaOH formándose el respectivo naftolato, el cual se aísla, se lava con etanol caliente, se seca con vacío en pentóxido de fósforo y por último, se realiza su caracterización espectroscópica. También fue necesario sintetizar los respectivos Bis(naftolato) Zn(II), usando el mismo procedimiento anterior, con la diferencia de que en este caso se usó como sal $ZnCl_2$.

2.3. Síntesis de los complejos.

La síntesis de los complejos se realizó a partir del respectivo Bis(naftolato) Cu(II) (14), el cuál es refluado por tres horas a 60°C en diclorometano con un exceso de amina apropiada. Los complejos se obtuvieron en la mayoría de los casos, evaporando la solución de diclorometano. Una vez obtenido el producto sólido se lava con metanol caliente y luego se seca en pentóxido de fósforo a vacío. La reacción general para la obtención de los complejos, se muestra en la figura siguiente:

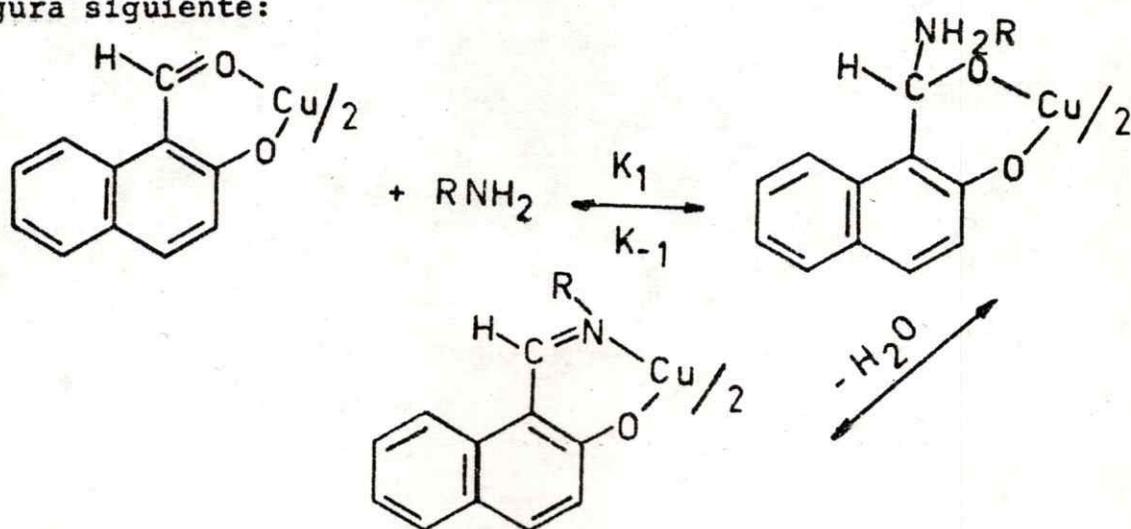


Figura 3. Reacción general para la obtención de los complejos.

Para la síntesis de algunos complejos análogos de zinc, se utilizó el mismo procedimiento anterior; sin embargo, en este caso se usó como solvente butanol a una temperatura de 25°C.

2.4. Medidas analíticas y propiedades físicas de los complejos.

En esta etapa se determina el porcentaje de cobre en cada complejo, mediante una titulación complejométrica, con una solución estándar de la sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético, usando como indicador murexida (15). Postulándose luego una fórmula molecular para cada complejo, que debe ser confirmada mediante análisis elemental de Carbono, Nitrógeno e Hidrógeno.

También se determinaron los puntos de fusión de los complejos y sus respectivos ligantes, en un aparato Thomas Hoover 6427-F10 con un margen de error de $\pm 1^\circ\text{C}$. Además, se estudió la solubilidad de los complejos en los siguientes solventes: diclorometano, cloroformo, N,N'-dimetilformamida y piridina. Los resultados analíticos y propiedades físicas más importantes se encuentran resumidas en la Tabla II.

2.5. Medidas espectroscópicas.

2.5.1. Espectros Infrarrojos.

Los espectros infrarrojos se tomaron en pastillas de KBr en el rango desde 4000 a 400 cm^{-1} en un aparato Perkin Elmer modelo 621.

2.5.2. Espectros RMN.

Los espectros de RMN se registraron en un aparato Varian T-60 usando como solvente CDCl_3 y como referencia interna tetrametilsilano (TMS).

2.5.3. Espectros electrónicos.

Los espectros Ultravioleta-Visible se registraron en un espectrofotómetro Carl-Zeiss DMR-22. Para las mediciones en fase sólida se usó una emulsión de nujol sobre papel Whatman N°2. Los espectros en solución se midieron en diclorometano, cloroformo y N,N'-dimetilformamida, calidad uvasol en cubetas de cuarzo de 1 cm de espesor. Los resultados se encuentran resumidos en las tablas III y IV.

2.6. Medidas de susceptibilidades magnéticas.

2.6.1. Medidas magnéticas en fase sólida.

Las medidas magnéticas en fase sólida se realizaron, usando el método de Faraday en una balanza Cahn Ventron con imán permanente de 6000 Gauss. El compuesto usado como referencia fue $\text{Ni(en)}_3\text{S}_2\text{O}_3$. Todas las mediciones fueron hechas a temperatura ambiente.

La susceptibilidad magnética de la muestra se obtiene por medio de la siguiente expresión:

$$(1) \quad \chi = \chi_s \frac{\Delta W_m}{\Delta W_s} \cdot \frac{W_s}{W_m}$$

donde

- a) χ_s = Susceptibilidad magnética del estándar.
- b) ΔW_m = diferencia de masa de la muestra por acción del campo magnético.
- c) W_m = masa de la muestra usada (entre 10 y 20 mg)
- d) ΔW_s = diferencia de masa del estándar por acción del campo magnético.
- e) W_s = masa del estándar en mg.

Una vez obtenida la susceptibilidad magnética molar de la muestra, se corrige debido a las contribuciones diamagnéticas del ligante. Estas correcciones se realizaron usando las constantes de Pascal. Por último, se obtiene el momento magnético efectivo de la muestra a través de la siguiente expresión:

$$(2) \quad \mu_{\text{eff}} = 2.83 (\chi'_M \cdot T)^{1/2}$$

Donde χ'_M es la susceptibilidad magnética molar corregida y T es la temperatura a la cual fueron hechas las mediciones expresadas en grados Kelvin. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla V A.

2.6.2. Medidas magnéticas en solución.

La medición de los momentos magnéticos de algunos complejos en solución se realizó a través del método de Evans (16), usando la espectroscopía de resonancia nuclear de protones. Este método consiste en la evaluación del desplazamiento que experimenta el TMS externo con respecto al TMS interno por efecto del paramagnetismo de la muestra. Un experimento típico

se muestra en la figura 4.

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

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

Donde $\Delta f = \text{TMS (ext.)} - \text{TMS (int.)}$, expresado en Hz., M es la masa molecular de la muestra, m es la masa de muestra por cm^3 y f_i es la frecuencia del instrumento (60 MHz).

Luego se obtiene la susceptibilidad magnética molar corregida (χ_M'), por las contribuciones diamagnéticas del ligante ($\chi_M' = \chi_M + \chi_d$), lo que permite obtener el valor del momento magnético efectivo de la muestra mediante la expresión (2). Los resultados se muestran en la tabla V B.

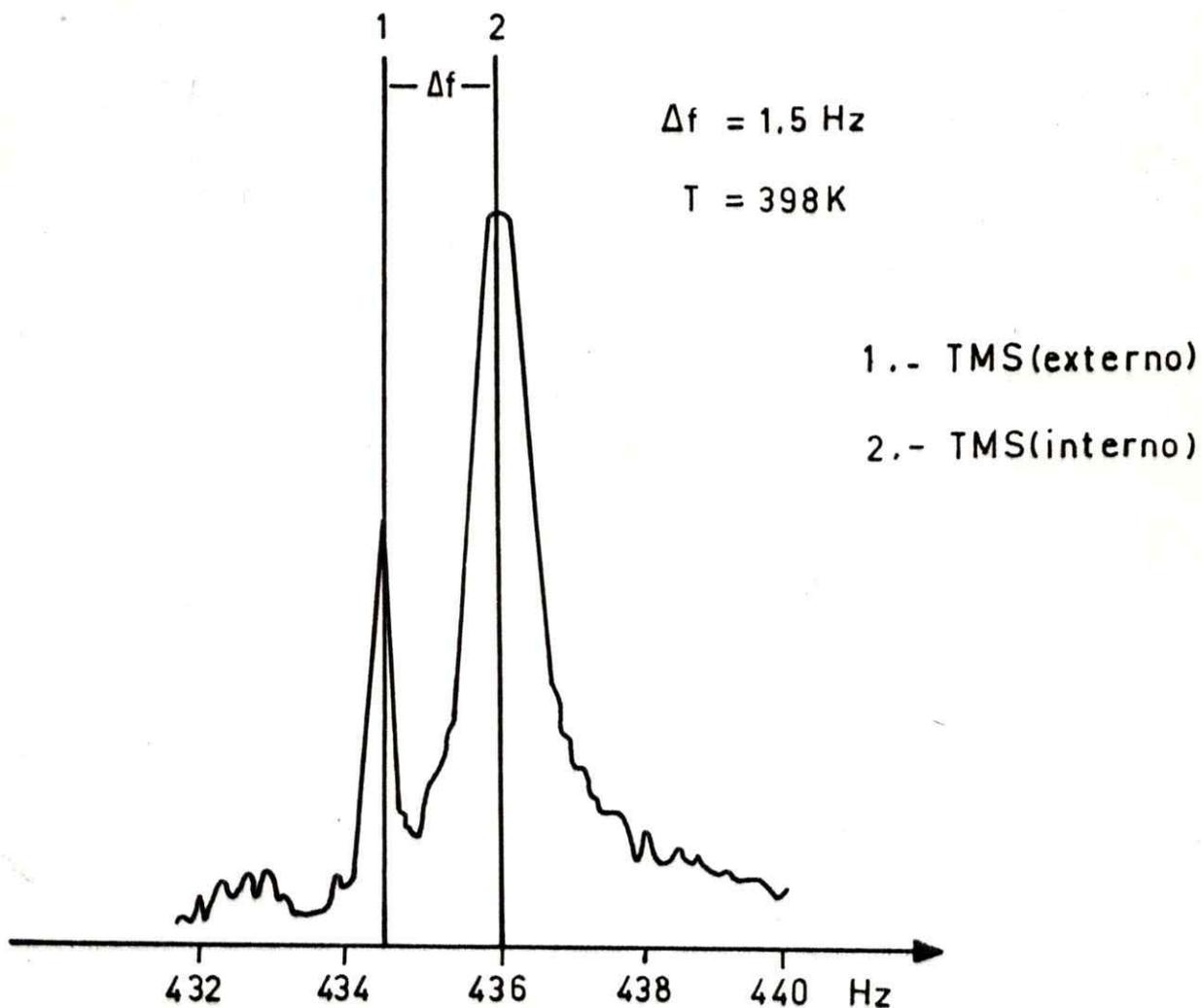


Figura 4. Espectro de RMN en cloroformo del complejo $\text{Cu}(2,1 \text{ HN-TERBA})_2$ que muestra el desplazamiento del TMS externo con respecto al TMS interno por efecto del paramagnetismo del complejo.

2.7. Medidas electroquímicas.

2.7.1. Voltametría cíclica.

Las medidas de voltametría cíclica se realizaron en un equipo con un potencióstato PAR-173 acoplado a un programador universal PAR-175 y un registrador X-Y de la Houston Instruments modelo 2000.

Un esquema simplificado del equipo usado se muestra en la figura siguiente:

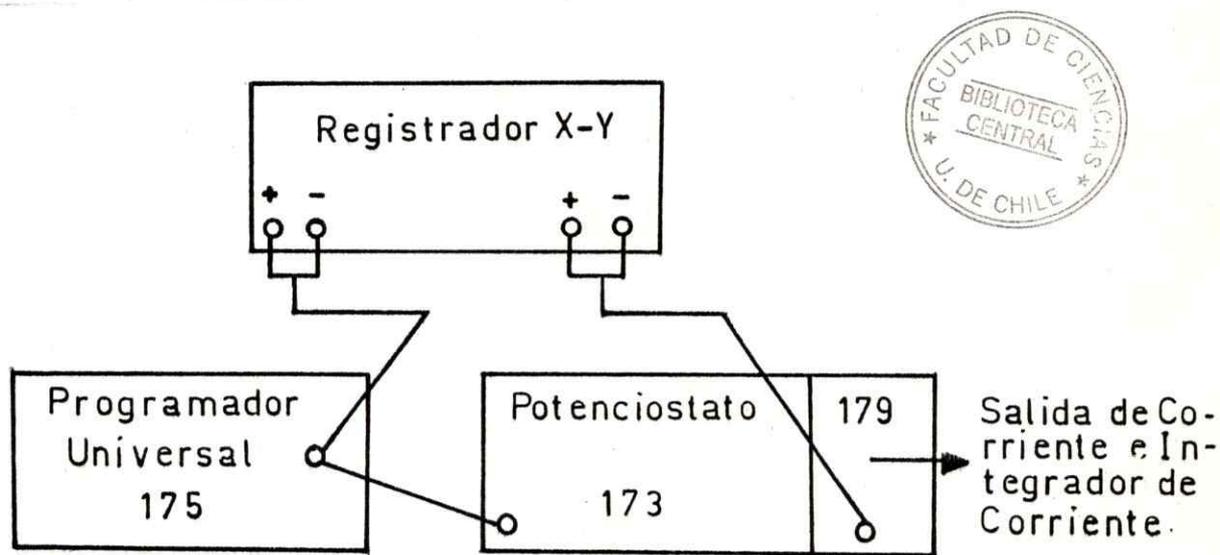


Figura 5. Esquema del equipo utilizado en las mediciones de voltametría cíclica.

La celda utilizada tiene el sistema de tres electrodos. Como electrodo de trabajo se usó uno de carbono vítreo, el contraelectrodo fue un alambre de platino. Todas las mediciones fueron hechas usando como electrodo de referencia calomel saturado.

Para un experimento típico de voltametría cíclica se preparó una solución 10^{-3} molar en la especie electroactiva y 0,1 molar en perclorato de tetraetilamonio (PTA) usado como electrolito soporte. Luego, se coloca la solución en la celda y se le hace burbujear nitrógeno libre de oxígeno, que ha sido previamente pasado por una columna de cobre activado para absorber las últimas trazas de oxígeno, después de 15 minutos el flujo de nitrógeno se deja solo sobre la superficie de la solución y se registran los voltamogramas respectivos. Para todas las mediciones se usó como solvente N,N-dimetilformamida grado espectroscópico. Los voltamogramas se registraron en la región limitada por la descarga del solvente y/o el electrolito soporte, desde -2,0 a + 1,6 V, contra calomel saturado. Para confirmar la asignación de los picos observados, algunos voltamogramas fueron comparados con los del ligante libre y con el correspondiente al complejo homólogo de Zn(II), que no presenta actividad redox en la región donde presenta respuesta el respectivo complejo de cobre.

Las corrientes capacitivas se estimaron a partir del voltamograma del electrolito soporte más el solvente a las diferentes velocidades de barrido del potencial usadas. Lo anterior se ilustra en la figura 6b. Las corrientes capacitivas así obtenidas son concordantes con las obtenidas mediante el procedimiento ilustrado en la figura 6a.

Algunos antecedentes teóricos de la técnica de voltametría cíclica se encuentran desarrollados en el apéndice 1.

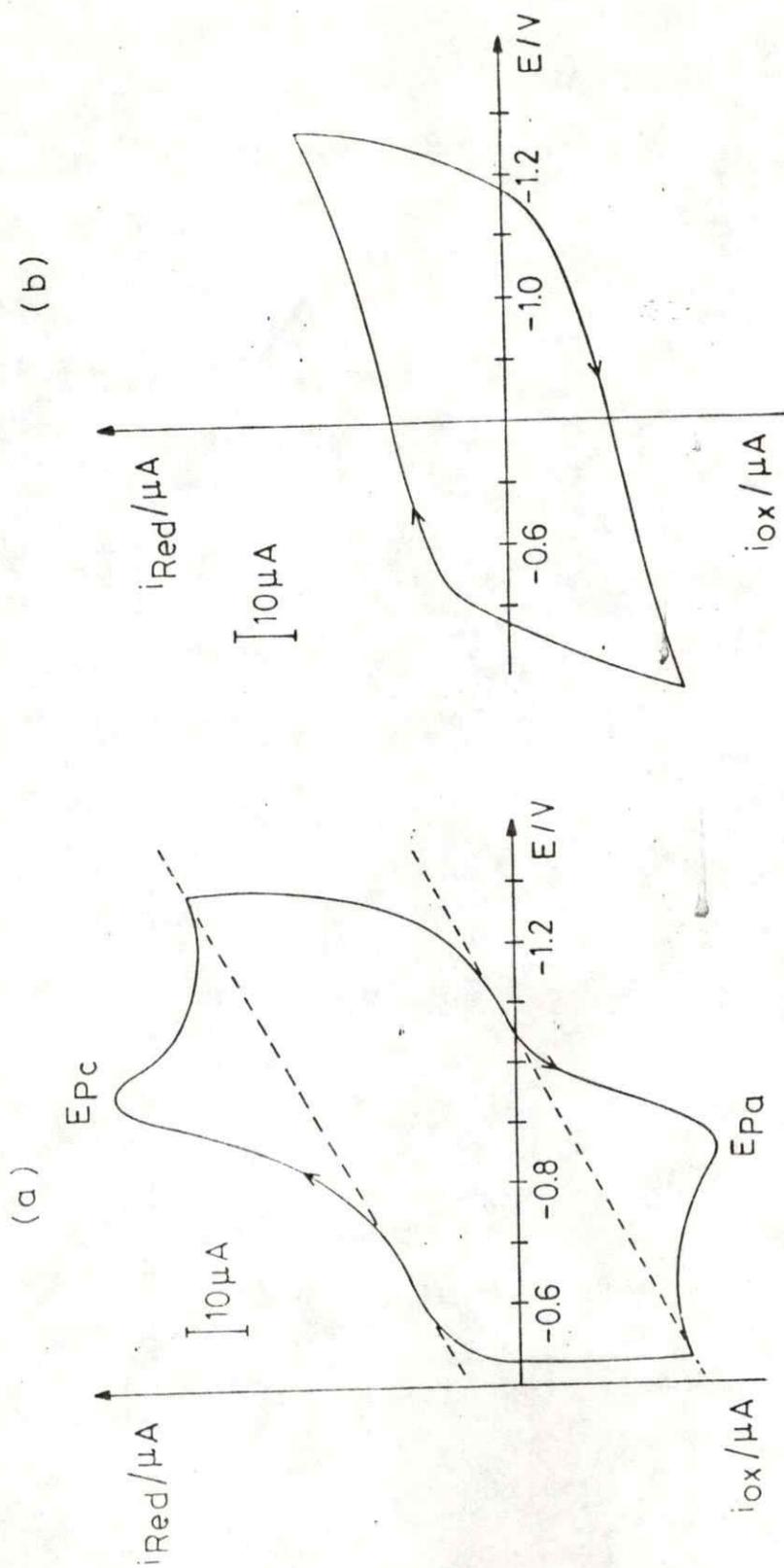


Fig.6. a) Voltamograma cíclico para el complejo $Cu\{(3,2\text{ HN})_2^{-1,3}\text{ DAP}\}$; mostrando la evaluación de la corriente capacitiva.

b) Voltamograma cíclico del solvente (DMP) más el electrolito soporte (Et_4NClO_4) en la misma región a una $v = 0,5\text{ V/s}$.

2.7.1. Medidas de culombimetría.

Para realizar los experimentos de culombimetría se utilizó el potencióstato que se muestra en la figura 5 acoplado a un culombímetro PAR 179.

La celda y electrodo de trabajo diseñados para este experimento se muestran en la figura 7. La unión entre el cátodo y el ánodo se realizó a través de un puente salino, que contiene una solución al 1% de agar-agar y 0,1 molar de KCl. Para posibilitar el transporte de masa la solución se agitó durante el experimento mediante el flujo de nitrógeno.

2.7.3. Electrodo de disco rotatorio (RDE).

Las medidas de disco rotatorio se realizaron con un electrodo circular de carbono vítreo, con un área aproximada de $2,85 \text{ cm}^2$, el cual va adosado a un rotador analítico modelo PIR de la compañía de Instrumentos Pine, el cual proporciona velocidades de rotación constantes. Por otra parte, el RDE va acoplado a un potencióstato PAR-173, un programador universal de funciones PAR-175, y a un registrador X-Y modelo 2000 de la Houston Instruments.

La celda que se utilizó posee el sistema de tres electrodos; como contraelectrodo se usó platino, y como electrodo de referencia el de calomel saturado. El solvente utilizado en todas las mediciones fue N,N-dimetilformamida grado espectroscópico, como electrolito soporte se usó el perclorato de tetraetilamonio. Antes de cada medición fue necesario dejar el sistema libre de oxígeno, ya que interfiere en la determinación de las corrientes límites del proceso que nos interesa

estudiar. Bajo estas condiciones experimentales se midieron las curvas de polarización a tres velocidades de rotación (ω), de 900, 1600 y 2500 Rpm., a velocidades de rotación superiores se producen turbulencias en la solución, haciendo las mediciones poco reproducibles.

Para todos los casos estudiados las curvas de polarización se registraron a una velocidad de 5 mV/s. Algunos antecedentes teóricos de la técnica de disco rotatorio se encuentran resumidos en el apéndice 2.

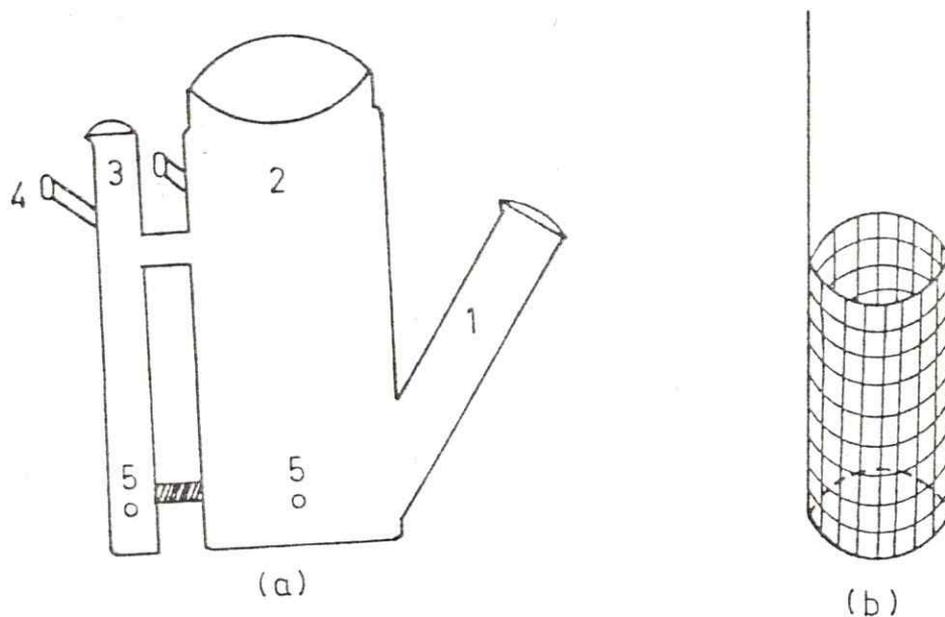


Figura 7. a) Celda utilizada para realizar las electrólisis con un $V = 25$ cc, donde:

1. Compartimento del ESC.
2. Compartimento del electrodo de trabajo.
3. Compartimento del electrodo auxiliar.
4. Entradas de nitrógeno.
5. Ubicación del puente salino.

b) Electrodo malla de platino con un área de $A = 20$ cm² utilizado como electrodo de trabajo.

3. DISCUSION DE RESULTADOS.

3.0. Algunas propiedades físicas y datos analíticos de ligantes y complejos.

En la Tabla I se encuentran resumidas algunas propiedades físicas de los ligantes.

En la Tabla II se muestran los datos analíticos y propiedades físicas más importantes de los complejos sintetizados.

Los porcentajes de cobre encontrados, como los resultados del análisis elemental de C, H y N, para los complejos son consistentes con las fórmulas moleculares propuestas (ver figura 1).

3.1. Espectros de resonancia magnética nuclear de protones (RMN) para los ligantes.

El análisis de los espectros RMN sólo se restringe al estudio de dos señales características: una a bajo campo atribuida al protón hidroxílico (-OH) o amínico (-NH) y la otra a campo más alto perteneciente al protón azometino (-N = C -H). Espectros característicos de los ligantes 2,1 HN-TERBA y 3,2 HN-TERBA se muestran en la figura 8.

Si comparamos las dos señales anteriormente mencionadas para las dos series de ligantes podemos observar los siguientes hechos:

a) Para el protón -OH(NH), en los ligantes derivados del 3,2HN la señal aparece entre 12,4 y 13,6 ppm y generalmente, es un singlete agudo. En los ligantes derivados del 2,1 HN, la señal está ubicada entre 14,2 y 15,6 ppm es ancha y difusa, su aspecto

recuerda las señales N-H con una velocidad de intercambio intermedia.

b) Para el protón azometino ($-N = C-H$), en los ligantes derivados del 3,2 HN la señal es un singlete agudo ubicado entre 8,4 y 8,9 ppm. En los ligantes derivados del 2,1 HN, esta señal está ubicada entre 8,6 y 9,5 ppm y se presenta como un doblete por acoplamiento con la señal de más bajo campo, como se comprobó mediante la técnica de doble irradiación (ver figura 8). En consecuencia la señal con mayor desplazamiento debe corresponder a un protón N-H. Esto ha sido explicado en la literatura (17-19) suponiendo la existencia en los ligantes del equilibrio tautomérico enol-imina cetoamina, como el que muestra en la figura 9.

3.2. Espectros infrarrojo de los complejos y sus respectivos ligantes.

Los espectros infrarrojo muestran que la frecuencia correspondiente al enlace azometino $C=N$, en los ligantes derivados del 3,2 HN se encuentra a un mayor valor que en los derivados del 2,1 HN. Lo contrario ocurre con la banda correspondiente al estiramiento $\nu C-O$ (ver Tabla III). Estos hechos pueden ser interpretados en función del equilibrio tautomérico presente en los ligantes (ver figura 9).

Los ligantes libres derivados del 2,1 HN se desplazan preferentemente a la forma ceto-amina, en tanto que los ligantes derivados del 3,2 HN lo hacen a la forma enol-imina. Esto trae como consecuencia un reforzamiento del carácter de doble unión del enlace $C=N$ y por ende, un mayor valor de la $\nu C=N$, en los ligantes derivados del 3,2 HN. El equilibrio tautoméri

co planteado también explica adecuadamente el mayor valor de la ν_{C-O} en los ligantes derivados del 2,1HN y justifican la existencia de un mayor acortamiento de dicho enlace en estos ligantes con respecto a los derivados del 3,2HN. Estos resultados confirman los hechos observados mediante espectroscopía de resonancia magnética de protones.

Al producirse la coordinación, tanto en los complejos derivados del 2,1HN como en los derivados del 3,2HN se observa una reducción en la frecuencia de estiramiento $\nu_{C=N}$ que varía entre 8 y 40 cm^{-1} , debido a la deslocalización electrónica en el anillo quelato y está de acuerdo con asignaciones hechas en estructuras similares (20-25). Lo anterior se puede apreciar claramente en la figura 10 que muestra las bandas de estiramiento $\nu_{C=N}$ y ν_{C-O} para algunos complejos y sus respectivos ligantes.

La banda de estiramiento ν_{C-O} aumenta su frecuencia entre 3 y 35 cm^{-1} al producirse la coordinación (ver fig. 10). De acuerdo con los antecedentes encontrados en la literatura la asignación de esta última banda no es muy definida; sin embargo, en estudios hechos en complejos de Ni(II) con bases de Schiff cuadridentadas, con métodos de sustitución isotópica (26-28) y trabajos teóricos de análisis de coordenadas normales (29), se asigna a esta banda valores de frecuencia coincidentes con los de esta tesis. El aumento de frecuencia de la banda ν_{C-O} puede explicarse por la deslocalización electrónica que se origina en los anillos quelatos al producirse

Tabla I. Propiedades físicas y espectros de RMN para los ligantes.

	Propiedades físicas		Espectros de RMN (a)		
	Color	P.F. \pm 1°C	$\delta_{OH}(NH)$	δ_{H-C-N}	J
2,1 HN-AM	amarillo	186	12,6	8,7	(ancha)
3,2 HN-AM	anaranjado	131	10,0	8,8	
2,1 HN-META	café claro	128	14,2	8,6	7,8
3,2 HN-META	amarillo	131	12,8	8,4	
2,1 HN-ETA	amarillo	124	14,4	8,7	7,0
3,2 HN-ETA	amarillo	93	13,0	8,5	
2,1 HN-ISOPA	amarillo	67	14,5	8,7	6,0
3,2 HN-ISOPA	amarillo	130	13,0	8,5	
2,1 HN-TERBA	amarillo	94	14,8	8,8	9,0
3,2 HN-TERBA	amarillo	134	13,6	8,5	
2,1 HN-BENZA	amarillo	95	14,6	8,8	5,9
3,2 HN-BENZA	amarillo	145	12,6	8,6	
2,1 HN-ANIL	amarillo	90	15,2	9,3	3,0
3,2 HN-ANIL	amarillo	155	12,4	8,9	
2,1 HN-NAFTA	anaranjado	178	15,6	9,5	3,0
3,2 HN-NAFTA	amarillo	170	12,8	8,9	

(2,1 HN) ₂ -ETDA	amarillo	304	(b)		
(3,2 HN) ₂ -ETDA	amarillo	302	(b)		
(2,1 HN) ₂ -1,2 DAP	amarillo	179	14,5	8,8	6,0
(3,2 HN) ₂ -1,2 DAP	amarillo	126	12,6	8,5	
(2,1 HN) ₂ -1,3 DAP	amarillo	206	14,6	8,8	0,0
(3,2 HN) ₂ -1,3 DAP	amarillo	226	12,8	8,5	

(a) Datos en ppm(J en cps).

(b) Ligantes insolubles en cloroformo.

Tabla IIa Propiedades físicas y datos analíticos de los complejos sintetizados.

	Datos Analíticos		Propiedades Físicas					
	% de Metal		PF(a)	Color	Solubilidades (b)			
	Calc.	Exp.			CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃	DMF(c)	Py(d)
Cu(2,1HN-AM) ₂	15,9	15,7	227	verde	i	i	s	s
Cu(2,1PN-META) ₂	14,7	14,7	233	pardo	s	s	s	s
Cu(2,1HN-ETA) ₂	13,8	13,6	220	verde	s	s	s	s
Cu(2,1HN-ISOPA) ₂	13,1	13,2	197	pardo	s	s	s	s
Cu(2,1HN-TERBA) ₂	12,3	12,4	202	pardo	s	s	s	s
Cu(2,1HN-ANIL) ₂	11,4	11,3	226	pardo	s	s	s	s
Cu(2,1HN-BENZA) ₂	10,8	10,8	226	verde	s	s	s	s
Cu(2,1HN-NAFTA) ₂	9,6	9,7	235	pardo	s	s	s	s
Cu(2,1HN) ₂ -ETDA	14,7	14,6	309	verde	ps	i	s	s
Cu(2,1HN) ₂ -1,2DAP	14,3	14,0	290	verde	s	s	s	s
Cu(2,1HN) ₂ -1,3DAP	14,3	14,4	273	verde	s	s	s	s
Cu(3,2HN-AM) ₂	15,9	15,8	233	verde	i	i	s	s
Cu(3,2HN-META) ₂	14,7	14,6	214	pardo	ps	ps	s	s
Cu(3,2HN-ETA) ₂	13,8	13,7	222	pardo	s	s	s	s
Cu(3,2HN-ISOPA) ₂	13,1	13,0	190	pardo	s	s	s	s
Cu(3,2HN-TERBA) ₂	12,3	12,4	210	verde	s	s	s	s
Cu(3,2HN-ANIL) ₂	11,4	11,5	235	pardo	s	s	s	s
Cu(3,2HN-BENZA) ₂	10,8	10,6	217	pardo	i	ps	s	s
Cu(3,2HN-NAFTA) ₂	9,6	9,7	300	pardo	s	s	s	s
Cu(3,2HN) ₂ -ETDA	14,7	14,6	360	pardo	ps	i	s	s
Cu(3,2HN) ₂ -1,2DAP	14,3	14,1	318	verde	i	i	s	s
Cu(3,2HN) ₂ -1,3DAP	14,3	14,2	301	pardo	i	i	s	s

(a) PF, punto de fusión, en °C, error ± 1 °C.

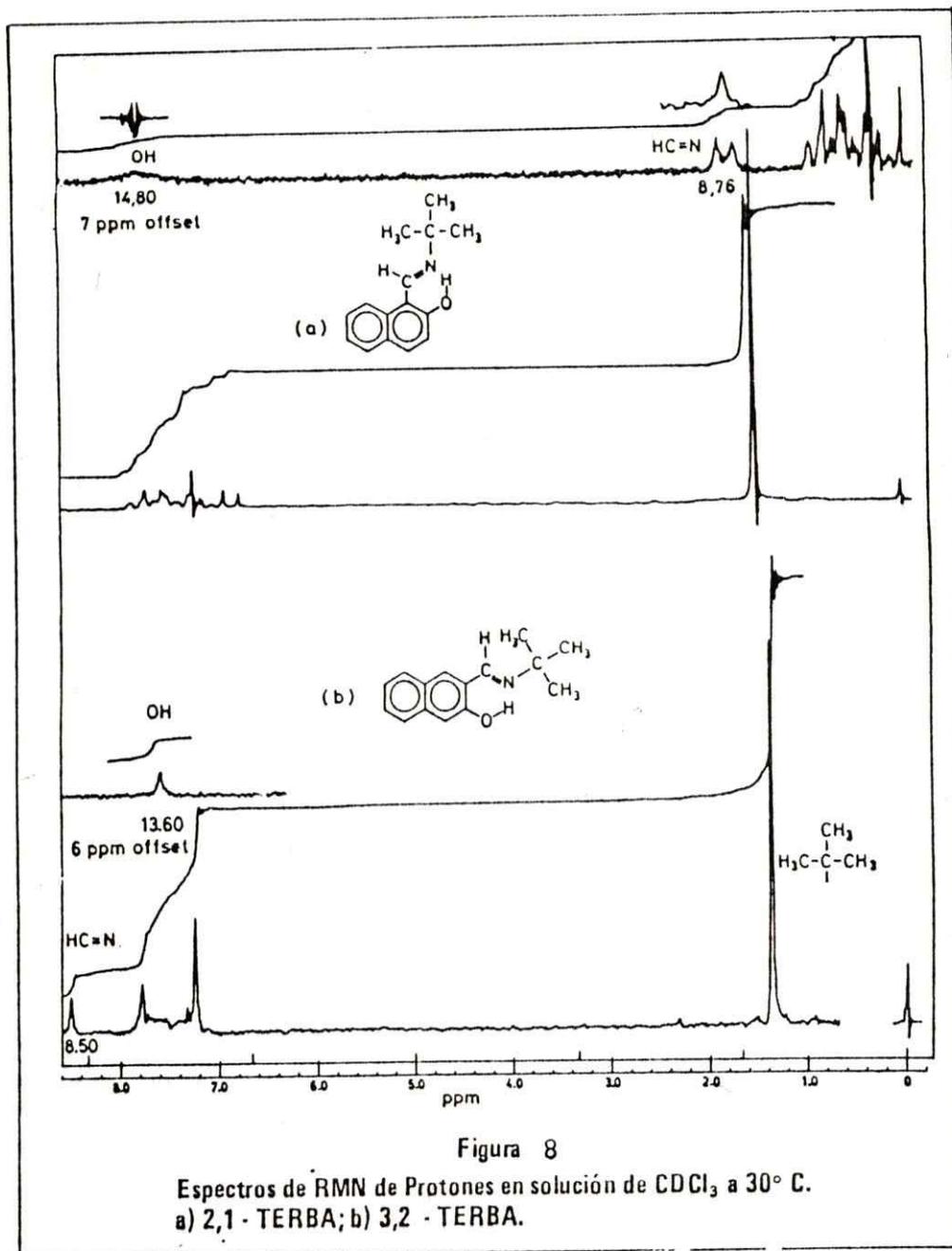
(b) a temperatura ambiente; i, insoluble; s, soluble; ps, poco soluble.

(c) DMF = N,N'-dimetilformamida

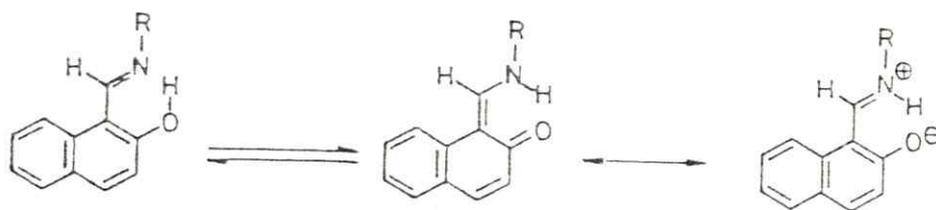
(d) Py = piridina

TABLA II b. Análisis elemental para algunos complejos.

COMPLEJOS	%C		%H		%N	
	CALC.	ENC.	CALC.	ENC.	CALC.	ENC.
Cu(2,1 HN-META) ₂	65,03	65,7	4,50	4,6	6,50	6,4
Cu(2,1 HN-ETA) ₂	67,80	67,4	5,25	5,0	6,00	5,7
Cu(2,1 HN-ISOPA) ₂	69,47	68,6	5,73	5,8	5,73	5,7
Cu(2,1 HN-TERBA) ₂	69,81	69,9	6,25	6,0	5,43	6,0
Cu(2,1 HN-ANIL) ₂	74,03	73,3	4,31	4,3	5,03	5,3
Cu(3,2 HN-ISOPA) ₂	69,47	68,6	5,73	5,8	5,73	5,8
Cu(3,2 HN-META) ₂	65,03	67,0	4,50	5,0	6,50	7,6
Cu(3,2 HN-ETA) ₂	67,80	67,7	5,30	6,0	6,00	6,0
Cu(3,2 HN-AM) ₂	65,90	67,3	3,96	4,2	6,90	6,4
Cu(2,1 HN-AM) ₂	65,90	65,1	3,96	4,4	6,90	6,8
Cu(2,1 HN-BENZA) ₂	74,60	73,4	4,79	5,2	4,79	4,8
Cu(3,2 HN-ANIL) ₂	74,03	72,0	4,31	4,8	5,03	6,4



(a)



(b)

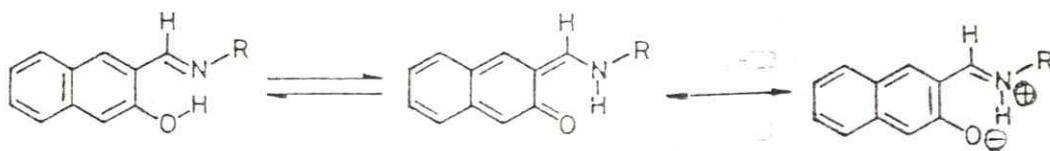


Figura 9. Estructuras tautoméricas para los ligandos derivados del (a) 2-hidroxi-1-naftaldehído, (b) 3-hidroxi-2-naftaldehído.

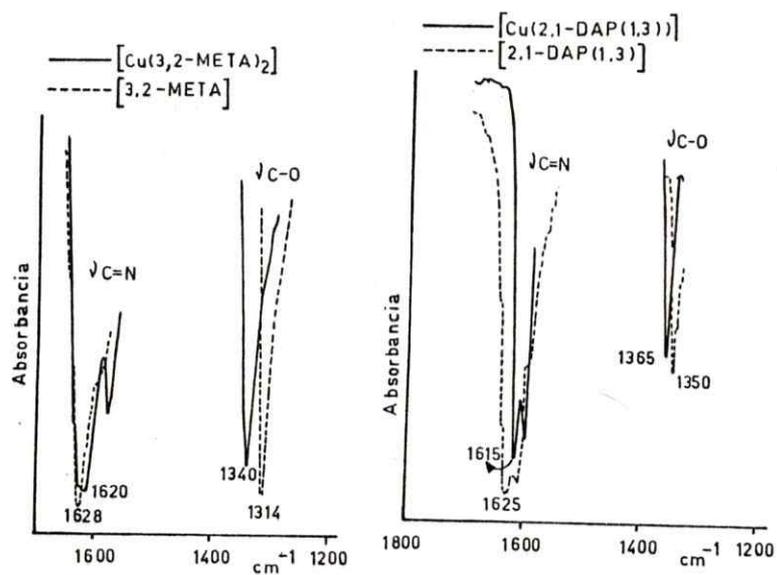


Figura 10. Espectros IR para los complejos:
 $Cu(3,2\text{ HN-META})_2$; $Cu\{(2,1\text{ HN})_2 - 1,3\text{ DAP}\}$
 y sus respectivos ligantes mostrando el des-
 plazamiento de las frecuencias de estiramiento
 $\nu C = N$ y $\nu C-O$

Resultados de espectroscopía infrarroja para los ligantes y complejos derivados del 2 hidroxí-1-naftaldehído (a)

COMPUESTOS	$\nu_{C=N}$	ν_{C-O}	ν_{Cu-N}	$\Delta\nu_{C=N}^{(b)}$	$\Delta\nu_{C-O}^{(b)}$
2,1 HN-AM	1620	1335			
Cu (2,1HN-AM) ₂	1618	1360	655	-2	+25
2,1HN-META	1628	1341			
Cu(2,1HN-META) ₂	1615	1360	640	-13	+19
2,1HN-ETA	1618	1346			
Cu (2,1HN-ETA) ₂	1610	1365	644	-8	+19
2,1HN-ISOPA	1630	1328			
Cu (2,1HN-ISOPA) ₂	1610	1360	640	-20	+32
2,1HN-TERBA	1615	1340			
Cu (2,1HN-TERBA) ₂	1610	1360	640	-5	+20
2,1HN-ANIL	1615	1325			
Cu (2,1HN-ANIL) ₂	1605	1360	650	-10	+35
2,1HN-BENZA	1625	1340			
Cu (2,1HN-BENZA) ₂	1610	1365	640	-15	+25
2,1HN-NAFTA	1610	1340			
Cu (2,1HN-NAFTA) ₂	1598	1381	645	-12	+41
(2,1HN) ₂ -ETDA	1640	1355			
Cu ((2,1HN) ₂ ETDA)	1628	1383	650	-12	+28
(2,1HN) ₂ -1,2DAP	1625	1345			
Cu((2,1HN) ₂ -1,2DAP)	1615	1355	635	-10	+10
(2,1HN) ₂ -1,3DAP	1625	1350			
Cu((2,1HN) ₂ -1,3DAP)	1615	1365	645	-10	+15

(a) : Datos en cm^{-1}

(b) : $\Delta\nu = \nu(\text{complejo}) - \nu(\text{ligante})$

Resultados de espectroscopía infrarroja para los ligantes y complejos derivados del 3 hidroxí-2-naftaldehído (a)

COMPUESTOS	$\nu_{C=N}$	ν_{C-O}	ν_{Cu-N}	$\Delta\nu_{C=N}^{(b)}$	$\Delta\nu_{C-O}^{(b)}$
3,2HN-AM	1628	1315			
Cu (3,2HN-AM) ₂	1620	1340	690	-8	+25
3,2HN-META	1630	1314			
Cu (3,2HN-META) ₂	1620	1340	635	-10	+26
3,2HN-ETA	1622	1310			
Cu (3,2HN-ETA) ₂	1610	1340	630	-12	+30
3,2HN-ISOPA	1621	1322			
Cu (3,2HN-ISOPA) ₂	1615	1340	635	-6	+18
3,2HN-TERBA	1630	1320			
Cu (3,2HN-TERBA) ₂	1610	1340	640	-20	+20
3,2HN-ANIL	1618	1320			
Cu (3,2HN-ANIL) ₂	1600	1340	630	-18	+20
3,2HN-BENZA	1640	1320			
Cu (3,2HN-BENZA) ₂	1610	1340	640	-30	+20
3,2HN-NAFTA	1633	1318			
Cu (3,2HN-NAFTA) ₂	1590	1330	640	-43	+12
(3,2HN) ₂ ETDA	1640	1320			
Cu{(3,2HN) ₂ EDTA}	1630	1340	660	-10	+20
(3,2HN) ₂ -1,2DAP	1628	1312			
Cu{(3,2HN) ₂ -1,2DAP}	1615	1335	560	-13	+23
(3,2HN) ₂ 1,3DAP	1635	1318			
Cu{(3,2HN) ₂ -1,3DAP}	1625	1352	540	-10	+34

(a) Datos en cm^{-1}

(b) $\Delta\nu = \nu$ (complejo) - ν (ligante)

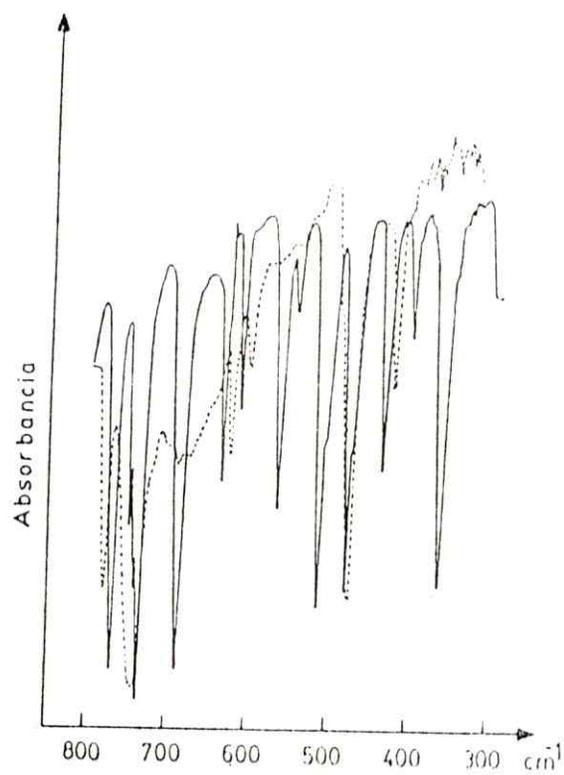


Figura 11. Espectro IR en la zona de 800 a 300 cm^{-1} para el complejo: — Cu(2,1 HN-Am)₂ y el ligante ---- 2,1 HN-Am.

la coordinación y por medio de la "resonancia cruzada" en la cual participan los orbitales del ión metálico central (30).

La banda correspondiente a la frecuencia de estiramiento metal-ligante, específicamente la Cu-N, se asignó tomando los espectros del ligante y del complejo en pastillas de KBr más concentradas en la región de 800 a 200 cm^{-1} . Se observó que en los complejos aparece una banda aguda e intensa entre los 540 y 690 cm^{-1} que no se encuentra en los ligantes libres y que hemos asignado tentativamente a la vibración de estiramiento Cu-N (31-34), espectros típicos de esta región se muestran en la figura 11. La confirmación de estas asignaciones junto con las bandas que aparecen entre 300 y 450 cm^{-1} requiere de estudios adicionales mediante sustitución isotópica y/o análisis de coordenadas normales.

3.3. Espectroscopía electrónica.

Los espectros electrónicos de los complejos con ligantes bidentados muestran una o dos bandas d-d anchas que corresponden a una estructura esencialmente planar (35). La simetría del campo ligante bajo el grupo puntual D_{4h} origina el diagrama de energía que se muestra en la figura 12a. De acuerdo a este diagrama se esperan tres transiciones electrónicas: ${}^2A_{1g} + {}^2B_{1g}$, ${}^2B_{2g} + {}^2B_{1g}$, ${}^2E_g + {}^2B_{1g}$ (35). La única banda observada en la mayoría de los complejos es el resultado de la combinación de estas tres (36, 37).

Por otra parte, para complejos de Cu(II) en un campo tetraédrico regular se predice una transición electrónica

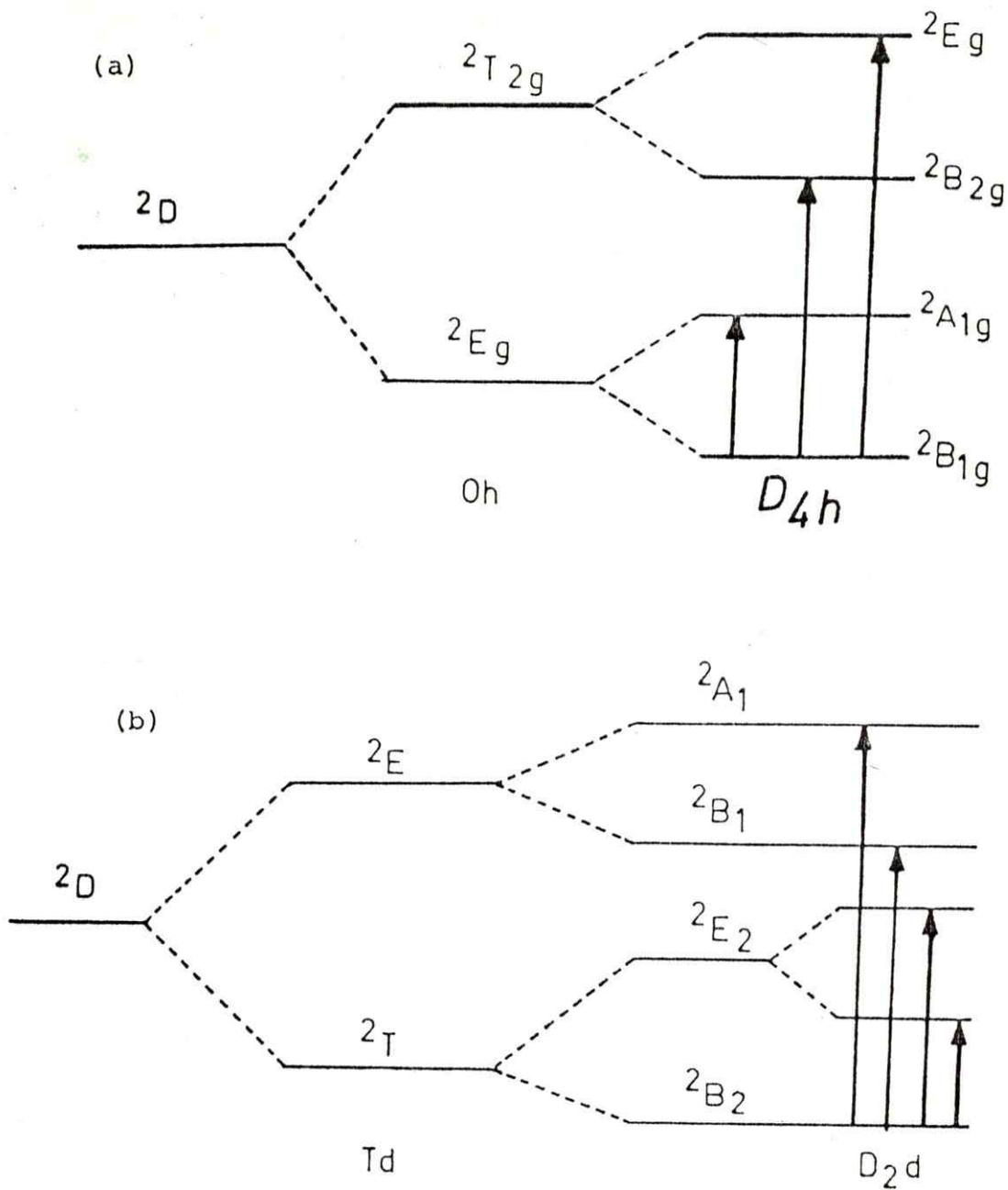


Figura 12. Transiciones electrónicas para un ión d^9 bajo una simetría; (a) D_{4h} y (b) D_{2d}

E + T. En la literatura se ha mostrado que si el tetraedro es distorsionado, el estado base y el excitado experimentan un desdoblamiento de niveles, debiéndose observar en el espectro cuatro absorciones tal como se indica en la figura 12b. En el complejo Bis(N-isopropilsalicildiiminato)Cu(II) se han observado bandas en 8500 y 13500 cm^{-1} , aproximadamente (35, 38). Las otras bandas se pueden confundir con las vibracionales o pueden estar enmascaradas en las anteriores. Estos hechos son consistentes con el carácter distorsionado (D_{2d}), del mencionado complejo.

También se ha observado que cuando un complejo cuadrado plano se distorsiona, da origen a un esquema que presenta cuatro absorciones análogas a las de un tetraedro distorsionado (D_{2d}). Por lo anterior la espectroscopía electrónica, por sí sola, no es capaz de distinguir entre complejos planares distorsionados y pseudo tetraédricos, a no ser por la ubicación de las dos bandas d-d en el espectro, pues en general, los complejos planares distorsionados poseerán un mayor campo cristalino que los pseudo-tetraédricos.

3.3.1. Espectros electrónicos en fase sólida.

En los espectros en fase sólida (ver tabla IVa) se pueden distinguir los siguientes hechos:

(a) El campo cristalino generado por los complejos planares con ligantes bidentados es menor que el generado por los complejos con ligantes tetradentados, como lo sugiere el valor donde aparece la transición d-d.

- b) Los complejos $\text{Cu}\{(2,1\text{HN})_2-1,3\text{DAP}\}$ y $\text{Cu}\{(3,2\text{HN})_2-1,3\text{DAP}\}$ presentan dos bandas d-d ubicadas entre 12,5 y 16,6 kK, que pueden ser atribuidas a una distorsión desde la planaridad de estos complejos, hecho que ha sido explicado como debido al aumento de la cadena metilénica en la diamina respectiva (39, 40).
- c) Los complejos $\text{Cu}(2,1\text{HN-R})_2$ y $\text{Cu}(3,2\text{HN-R})_2$, cuando el grupo R es terbutilo, también presentan una estructura planar distorsionada, observándose en el espectro dos bandas d-d entre 10,0 y 16,6 kK. Dicha distorsión puede ser mayor en el complejo derivado del 2,1HN si se tienen en cuenta la región donde aparecen las bandas.
- d) La situación anterior se hace crítica cuando el grupo R es isopropilo, pues en este caso el espectro del complejo derivado del 2,1HN presenta dos bandas d-d, como se puede observar en la figura 13. Lo anterior se puede explicar si tenemos en cuenta que el grupo isopropilo presenta un menor efecto estérico que el grupo terbutilo; este hecho hace que los complejos con R isopropilo sean menos distorsionados. Por lo tanto, en el caso de los complejos derivados de los hidroxinaftaldehídos, solamente es posible observar el efecto estérico mediante espectroscopía electrónica para los complejos derivados del 2,1HN, debido entre otras razones a que la distancia $\text{C}_1 \dots \text{C}_2$ en el anillo naftalénico es de 1,365 Å, con mayor carácter de doble ligadura que la distancia $\text{C}_2 \dots \text{C}_3$ con un valor de 1,404 Å (41), como se puede apreciar en la

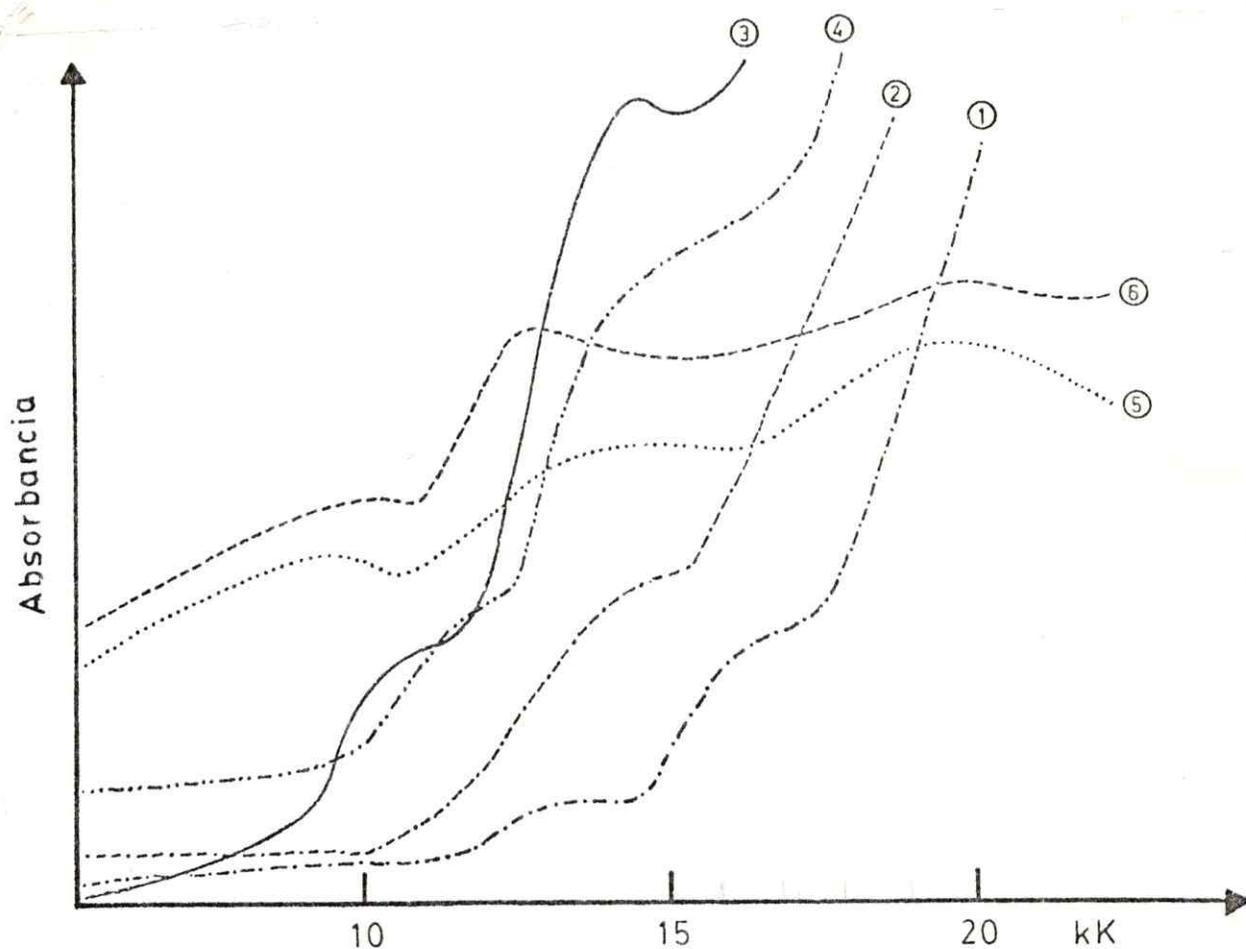


Figura 13. Espectros electrónicos para algunos complejos planares distorsionados.

- 1.--- Cu(3,2 HN-TERBA)₂; 2.-- Cu(3,2 HN-ISOPA)₂
 3.— Cu(2,1 HN-TERBA)₂; 4... Cu(2,1 HN-ISOPA)₂
 5.... Cu(H Sal-N-i C₃H₇)₂;
 6.... Cu(H Sal-N-t-CuHg)₂

siguiente figura:

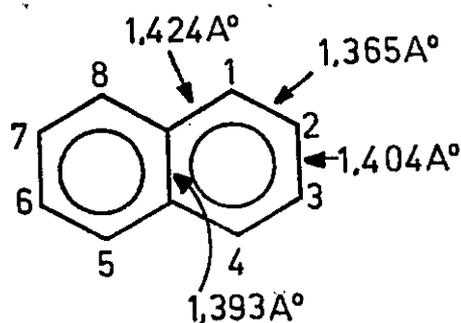


Fig. 14. Distancias de enlace en el naftaleno

Como consecuencia de lo anterior, los dos anillos de seis miembros que se forman al producirse la coordinación se distorsionarán más en el caso de los 2,1HN derivados. Este razonamiento no excluye la influencia de posibles efectos electrónicos, tales como, contribuciones de estructuras canónicas al carácter aromático, entre otras.

En la figura 13, también se muestran los espectros electrónicos para algunos de los complejos distorsionados y se comparan con los publicados por J. Csazar (42), para los complejos pseudo-tetraédricos Bis(N-isopropilsalicildiminato)Cu(II), Cu(Hsal-N-i-C₃H₇)₂ y Bis(N-terbutilsalicildiminato)Cu(II),

TABLA IVa

Resultados de espectros electrónicos en fase sólida (a)

COMPLEJOS	BANDAS	
	d-d	(b)
$\text{Cu}(2, 1\text{HN} - 2\text{-AM})_2$	17,5	24,3
$\text{Cu}(2, 1\text{HN-META})_2$	14,8	25,9
$\text{Cu}(2, 1\text{HN-ETA})_2$	15,4	25,6
$\text{Cu}(2, 1\text{HN-ISOPA})_2$	12,5 - 14,9	25,9
$\text{Cu}(2, 1\text{HN-TERBA})_2$	10,2 - 14,6	26,0
$\text{Cu}(2, 1\text{HN-ANIL})_2$	14,4	23,8
$\text{Cu}(2, 1\text{HN-BENZA})_2$	14,8	22,2
$\text{Cu}(2, 1\text{HN-NAFTA})_2$	(b)	25,0
$\text{Cu}[(2, 1\text{HN})_2\text{-ETDA}]$	19,0	25,6
$\text{Cu}[(2, 1\text{HN})_2\text{-1,2DAP}]$	18,1	24,6
$\text{Cu}[(2, 1\text{HN})_2\text{-1,3DAP}]$	13,3 - 16,6	24,6
$\text{Cu}(3, 2\text{HN-AM})_2$	16,7	20,4
$\text{Cu}(3, 2\text{HN-META})_2$	14,7	25,6
$\text{Cu}(3, 2\text{HN-ETA})_2$	15,1	22,2
$\text{Cu}(3, 2\text{HN-ISOPA})_2$	14,8	22,4
$\text{Cu}(3, 2\text{HN-TERBA})_2$	13,8 - 16,6	22,2
$\text{Cu}(3, 2\text{HN-BENZA})_2$	14,3	21,9
$\text{Cu}(3, 2\text{HN-NAFTA})_2$	(c)	22,2
$\text{Cu}[(3, 2\text{HN})_2\text{-ETDA}]$	(c)	22,7
$\text{Cu}[(3, 2\text{HN})_2\text{-1,2 DAP}]$	18,1	24,3
$\text{Cu}[(3, 2\text{HN})_2\text{-1,3DAP}]$	12,5-15,3	22,2

(a) Valores en Kk

(b) Banda ancha que involucra transiciones $d-\pi^*$, $n-\pi^*$ y $\pi-\pi^*$
(Ver Refs. 8, 37 y 39).

(c) La intensa banda (b) enmascara la banda d-d.

$\text{Cu}(\text{Hsal-N-t-C}_4\text{H}_9)_2$. En la figura se puede observar que las bandas d-d se encuentran a mayores energías en los complejos derivados de los hidroxinaftaldehídos con respecto a los derivados de salicilaldehído; lo cual puede ser interpretado en términos de una menor distorsión respecto de la planaridad en los primeros.

3.3.2. Espectros electrónicos en solución.

Los espectros electrónicos en solución de diclorometano, cloroformo y N,N'-dimetilformamida (ver tabla IVb), muestran en general, un leve desplazamiento de la banda d-d a mayores energías, lo cual está indicando que fuerzas intermoleculares o formas de empaquetamiento, posibilitan una mayor distorsión de los complejos en fase sólida.

En las dos series de complejos estudiados con ligantes bidentados, no se observan efectos de solvatación del cobre por el solvente, lo que provocaría un desplazamiento de las bandas d-d en sentido contrario a lo observado.

Por otra parte, los complejos $\text{Cu}\{(2,1\text{HN})_2 - 1, 3\text{DAP}\}$ y $\text{Cu}\{(3,2\text{HN})_2 - 1, 3\text{DAP}\}$, en contraste con lo expuesto anteriormente, presentan un cambio drástico en el espectro, observándose en solución una sola banda d-d centrada en 17.2 kK, lo cual es consistente con una estructura planar. Lo anterior contrasta con la estructura planar distorsionada de estos complejos en fase sólida. El cambio de estructura observado lo hemos atribuido a la posible solvatación del cobre por la quinta y/o sexta posición, que obliga a la cadena tri-metilénica

Tabla IVb.- Algunos espectros electrónicos en solución (a).

Complejos	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃	DMF(b)
Cu(2,1HN-AM) ₂	(c)	(c)	17.5(140)
Cu(2,1HN-META) ₂	16.4(110)	16.2(220)	16.5(135)
Cu(2,1HN-ETA) ₂	16.4(110)	15.8(226)	16.6(87)
Cu(2,1HN-TERBA) ₂	13.8(240) - 20.0(240)	13.3(122) - 19.2(612)	13.9(230) - 21.7(1517)
Cu(2,1HN-ISOPA) ₂	15.2(130)	15.6(89)	15.3(190)
Cu(2,1HN-ANIL) ₂	15.4(275)	15.2(296)	15.2(128)
Cu(2,1HN-BENZA) ₂	16.6(120)	16.6(500)	16.6(87)
Cu(2,1HN-NAFTA) ₂	15.2(660)	18.1(227)	(d)
Cu{(2,1HN) ₁ -ETDA}	15.4(520)	18.1(980)	18.1(520)
Cu{(2,1HN) ₂ -1,2DAP}	15.4(550)	18.3(501)	18.0(514)
Cu{(2,1HN) ₂ -1,3DAP}	17.2(240)	17.2(501)	17.6(208)
Cu(3,2HN-AM) ₂	(c)	(c)	17.5(e)
Cu(3,2HN-TERBA) ₂	12.7(358) - 16.6(1222)	12.5(320) - 17.3(860)	12.5(220) - 16.9(850)
Cu(3,2HN-ISOPA) ₂	14.7(300)	14.7(170)	14.3(180) - 17.8(500)
Cu{(3,2HN) ₂ -1,3DAP}	(c)	(c)	16.6(220)

(a): Sólo bandas d-d, valor en KK; () extinción Molar 1 mol⁻¹cm⁻¹

(b): DMF=N,N'dimetilformamida

(c): Complejos insolubles en los respectivos solventes

(d): La banda d-d se encuentra enmascarada por las intensas bandas intraligando.

(e): La extinción molar () no se asignó por problemas de solubilidad.

a colocarse en el mismo plano que el centro donador coordinado.

Por último, al comparar los valores de los coeficientes de extinción molar, se aprecia que los complejos con ligantes tetradentados presentan los valores más altos. Esto puede atribuirse a que los complejos con bases de Schiff tetradentadas presentan una estructura con los átomos donadores coordinados al cobre en posición $Cis-N_2O_2$, la cual es de menor simetría que la estructura con los átomos donadores coordinados en posición $Trans-N_2O_2$ presente en los complejos con bases de Schiff bidentadas (43). La no existencia de un centro de inversión en los complejos $Cis-N_2O_2$, permite que las transiciones d-d se hagan, al menos, parcialmente permitidos, según la regla de Laporte; lo cual se refleja en su mayor intensidad.

3.3.3. Espectros electrónicos en la zona ultravioleta.

Los ligantes derivados del 2,1HN presentan, en general, una banda desdoblada entre los 22000 y 26000 cm^{-1} , seguida de una segunda banda ubicada entre los 30000 y 32000 cm^{-1} . Este patrón de comportamiento es similar para todos los ligantes, con leves diferencias en cuanto a la posición de las bandas. Un caso especial lo constituye el ligante 2,1HN-NAFTA, en el cual las bandas de transferencia de carga están bastante desplazadas al visible.

Los ligantes derivados del 3,2HN presentan la primera banda bastante ancha no desdoblada, entre los 25500 y 27000 cm^{-1} y la segunda banda se encuentra alrededor de los 32000 cm^{-1} .

Al producirse la coordinación, todas las bandas intraligando observadas se mantienen, variando sólo su posición. Para el caso de los complejos derivados del 3,2HN, dichas bandas se desplazan entre 3000 y 5000 cm^{-1} hacia menores energías, debido al aumento de conjugación en la molécula, este corrimiento al visible es típico para transiciones del tipo $\pi-\pi^*$. En el caso de los complejos derivados del 2,1HN, las bandas intraligante mantienen su posición o se desplazan levemente a mayores energías con respecto al ligante libre. Este comportamiento lo hemos atribuido a una pérdida de conjugación en el sistema molecular del ligante al coordinarse (ver tabla V).

La asignación de las bandas que aparecen en esta región del espectro, para sistemas análogos derivados del salicilaldehído, ha suscitado algunas controversias. Así encontramos, que previo a los trabajos de Dearben y Forbes (44), se asignaban estas bandas como del tipo $n-\pi^*$, con posterioridad a este trabajo estas bandas han sido descritas como transiciones del tipo $\pi-\pi^*$, también se ha observado en estos sistemas que su patrón de comportamiento no cambia drásticamente al producirse la coordinación.

Waters et al. (45), realizaron la asignación de las bandas de transferencia de carga para una serie de complejos de Cu(II) con salicilaldiminas, las bandas ubicadas a 25000, 27000 y 34000 cm^{-1} las asignó a las transiciones $d-\pi^*$, $\pi-\pi^*$ y $\sigma-d$, respectivamente.

Tabla V. Espectros electrónicos en fase sólida para la zona Ultravioleta de los complejos.

Complejos	Bandas Intraligando (a)	
	b) $\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi-\pi^*$
Cu(2,1 HN-AM) ₂	24.8-26.0	30,3
Cu(2,1 HN-META) ₂	25.9-26.6	31.7
Cu(2,1 HN-ETA) ₂	24.6-25.6	31.7
Cu(2,1 HN-ISOPA) ₂	25.3-26.3	31.7
Cu(2,1 HN-TERBA) ₂	25.0-25.9	31.7
Cu(2,1 HN-BENZA) ₂	24.0-25.3	31.7
Cu(2,1 HN-ANIL) ₂	23.8-25.0	31.2
Cu(2,1 HN-NAFTA) ₂	24.5-25.6	31.2
Cu{(2,1 HN) ₂ -ETDA}	24.3-25.6	32.2
Cu{(2,1 HN) ₂ -1,2 DAP}	24.6-25.6	32.2
Cu{(2,1 HN) ₂ -1,3 DAP}	24.6-27.7	32.2

Cu(3,2 HN-AM) ₂	22.4	28.5
Cu(3,2 HN-META) ₂	25.6	32.3
Cu(3,2 HN-ETA) ₂	22.2	32.2
Cu(3,2 HN-ISOPA) ₂	22.4	32.2
Cu(3,2 HN-TERBA) ₂	22.2	32.1
Cu(3,2 HN-BENZA) ₂	21.9	31.2
Cu(3,2 HN-NAFTA) ₂	22.2	31.1
Cu{(3,2 HN) ₂ -ETDA}	22.7	32.7
Cu{(3,2 HN) ₂ -1,2 DAP}	24.3	29.4
Cu{(3,2 HN) ₂ -1,3 DAP}	22.2	30.7

(a) Valores en Kk; (b) banda ancha desdoblada para los 2,1 HN derivados.

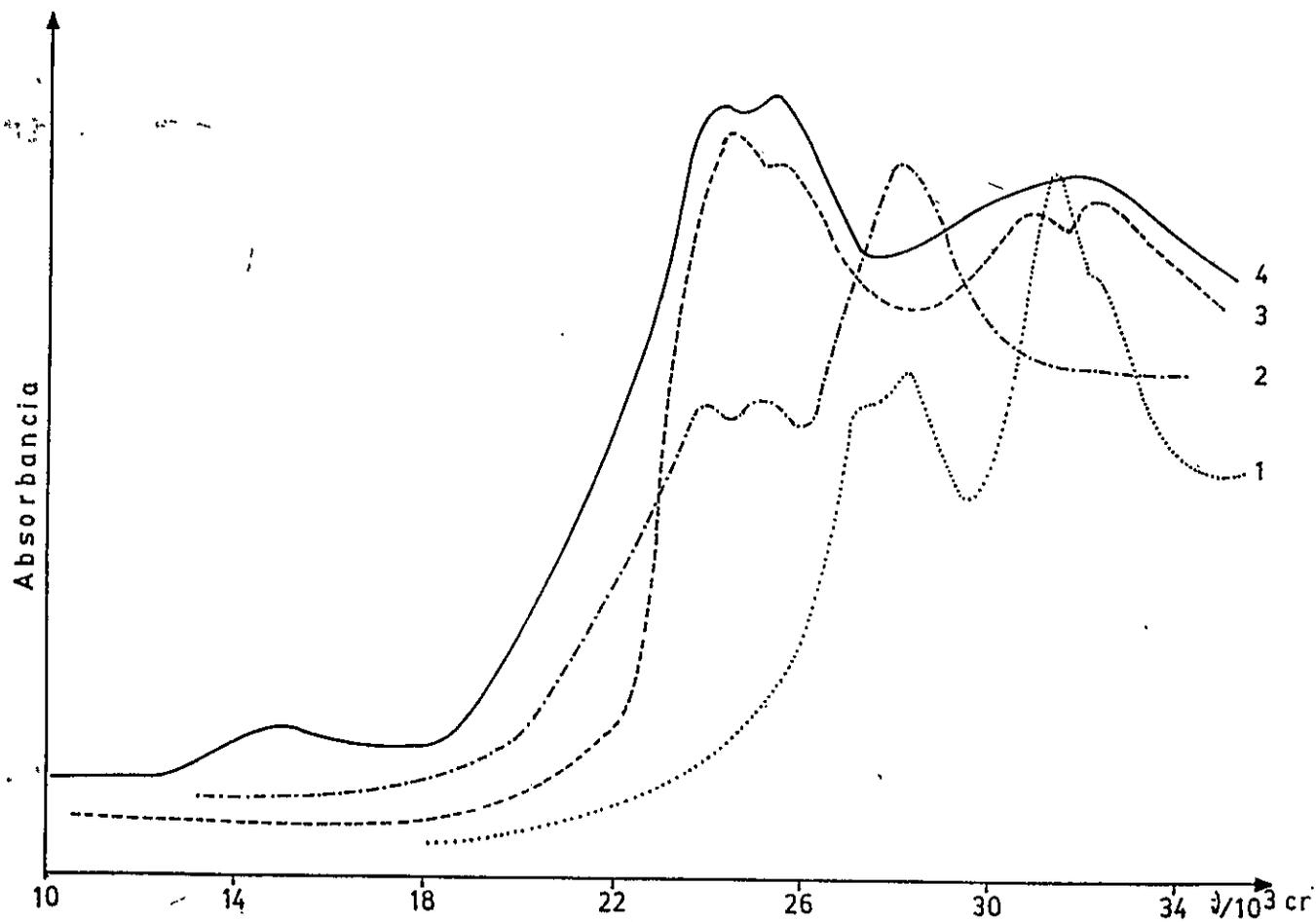


Figura 15. Espectros electrónicos para los compuestos:

1. 2-hidroxi-1-naftaldehído
2. 2,1 HN- BENZA
3. $\text{Zn}(2,1 \text{ HN-BENZA})_2$
4. $\text{Cu}(2,1 \text{ HN-BENZA})_2$

Por otra parte, Bosnich et al. (5), realizó la asignación de las bandas de transferencia de carga para el complejo $\text{Cu}\{(\text{Hsal})-\text{en}\}$ el cual presenta las siguientes transiciones; 25500 ($d-\pi^*$), 30500 ($d-\pi^*$) y 35500 ($\pi-\pi^*$). Como se puede observar aún persisten algunas discrepancias en la asignación de las bandas de transferencia de carga para sistemas derivados del salicilaldehído. En nuestro caso, el sistema es aún más complejo, pues presenta un anillo bencénico adicional con respecto al salicilaldehído. Teniendo en cuenta todos los antecedentes anteriores, hemos asignado tentativamente la primera y segunda banda, como esencialmente del tipo $\pi-\pi^*$, debido a sus intensidades relativas y desplazamiento por coordinación. Sin embargo, no descartamos la presencia de alguna banda del tipo $n-\pi^*$ o $d-\pi^*$, la cual puede estar enmascarada bajo las intensas bandas $\pi-\pi^*$.

Para confirmar las asignaciones anteriores, se compararon los espectros del complejo de $\text{Cu}(\text{II})$ con el respectivo ligante libre y con el complejo análogo de $\text{Zn}(\text{II})$, un caso particular se ilustra en la figura 15. Además, estos espectros fueron comparados con los quelatos análogos de $\text{Ni}(\text{II})$, preparados anteriormente, en los cuales se observa claramente las bandas de transferencia de carga del tipo $d-\pi^*$ (46), ubicadas entre la banda $d-d$ y la primera banda intraligando.

3.4. Propiedades magnéticas de los complejos.

Tanto para los complejos cuadrados planos, como para los pseudo-tetraédricos, la teoría del campo ligante pre-

dice para el ión Cu(II) un magnetismo equivalente a un electrón desapareado (47).

En nuestro caso los complejos presentan un paramagnetismo correspondiente a un electrón desapareado en fase sólida y a temperatura ambiente (ver tabla VIa). En solución los momentos magnéticos no experimentan cambios relevantes con respecto a los observados en fase sólida (ver tabla VIb).

A partir de los resultados obtenidos, se deduce que los complejos están presentes como especies monómeras en las condiciones en que fueron hechas las mediciones, es decir, no presentan interacciones Cu-Cu, pues en este caso el valor del momento magnético disminuiría notablemente de 1,73 MB, valor esperado para un electrón desapareado.

En general, en la literatura se han publicado trabajos enfocando el comportamiento magnético de complejos de Cu(II) que presentan un valor del momento magnético sub-normal (bajo 1,73 MB) (48). Lo que ha sido relacionado con los tipos de asociaciones que pueden presentar estos complejos en fase sólida, que pueden ser debidas a:

- a) Una interacción de enlace directo Cu-Cu, en tal caso estamos ante una especie binuclear y se espera una gran interacción magnética.
- b) Una interacción Cu-Cu, con participación del ligante como ocurre en el caso de los puentes Cu-O-Cu. Para este tipo de interacción se han encontrado tres tipos de asociación molecular como se muestra en la figura 16. Este tipo de in-

teracciones se caracteriza porque en solución dan origen a las especies monómeras respectivas, con un valor del momento magnético normal.

Por último, cabe mencionar que para los complejos aquí estudiados, no se observan posibles asociaciones moleculares como los mostrados en la Fig. 16.

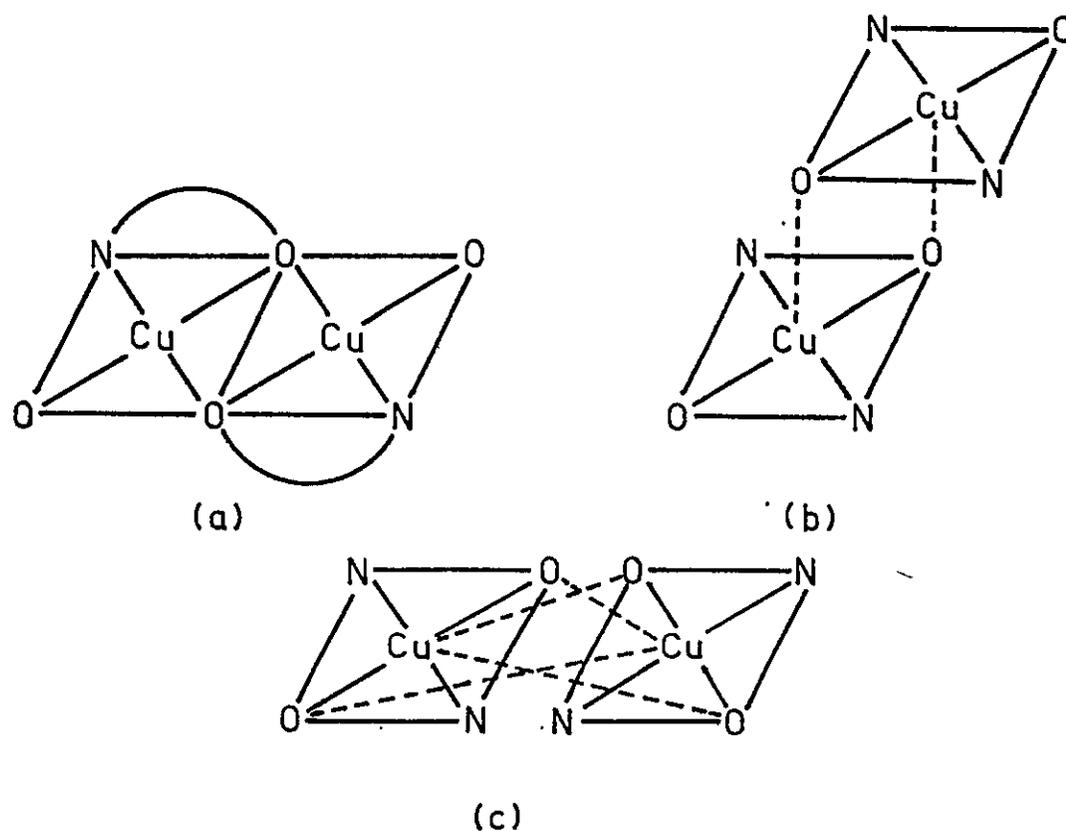


Figura 16. Tipos de asociaciones moleculares por medio de puentes Cu-O-Cu.

TABLA VI a

Susceptibilidades magnéticas molares y momentos magnéticos para los complejos en fase sólida.

COMPLEJOS	T(K)	$\chi_M^i \times 10^6$	$\mu_{\text{eff}}/(\text{MB})$
$\text{Cu}(2, 1\text{HN-AM})_2$	295	1227	1.71
$\text{Cu}(2, 1\text{HN-META})_2$	293	1250	1.72
$\text{Cu}(2, 1\text{HN-ETA})_2$	293	1336	1.78
$\text{Cu}(2, 1\text{HN-ISOPA})_2$	294	1398	1.81
$\text{Cu}(2, 1\text{HN-TERBA})_2$	293	1257	1.73
$\text{Cu}(2, 1\text{HN-ANIL})_2$	293	1557	1.93
$\text{Cu}(2, 1\text{HN-BENZA})_2$	295	1477	1.87
$\text{Cu}(2, 1\text{HN-NAFTA})_2$	293	1615	1.95
$\text{Cu}\{(2, 1\text{HN})_2\text{-ETDA}\}$	294	1660	1.98
$\text{Cu}\{(2, 1\text{HN})_2\text{-1, 2DAP}\}$	293	1369	1.80
$\text{Cu}\{(2, 1\text{HN})_2\text{-1, 3DAP}\}$	293	1468	1.86
$\text{Cu}(3, 2\text{HN-AM})_2$	291	1365	1.79
$\text{Cu}(3, 2\text{HN-META})_2$	292	1197	1.78
$\text{Cu}(3, 2\text{HN-ETA})_2$	291	1404	1.82
$\text{Cu}(3, 2\text{HN-ISOPA})_2$	291	1286	1.74
$\text{Cu}(3, 2\text{HN-TERBA})_2$	296	1754	1.98
$\text{Cu}(3, 2\text{HN-BENZA})_2$	295	1321	1.77
$\text{Cu}(3, 2\text{HN-NAFTA})_2$	296	1384	1.80
$\text{Cu}\{(3, 2\text{HN})_2\text{-ETDA}\}$	291	1385	1.80
$\text{Cu}\{(3, 2\text{HN})_2\text{-1, 2DAP}\}$	295	1252	1.72
$\text{Cu}\{(3, 2\text{HN})_2\text{-1, 3DAP}\}$	295	1356	1.79

TABLA VI b

Susceptibilidades magnéticas molares y momentos magnéticos para algunos complejos en solución de CHCl_3 ^(a)

COMPLEJOS	$\chi'_M \times 10^6$	μ_{eff} (MB)
$\text{Cu}(2, 1\text{HN-ETA})_2$	1568	1.97
$\text{Cu}(2, 1\text{HN-ISOPA})_2$	1587	1.98
$\text{Cu}(2, 1\text{HN-TERBA})_2$	1334	1.81
$\text{Cu}(2, 1\text{HN-ANIL})_2$	1604	2.0
$\text{Cu}(2, 1\text{HN-NAFTA})_2$	1226	1.74
$\text{Cu}\{(2, 1\text{HN})_2\text{-}1,3\text{ DAP}\}$	1386	1.86
$\text{Cu}(3, 2\text{HN-ETA})_2$	1442	1.90
$\text{Cu}(3, 2\text{HN-ISOPA})_2$	1388	1.85

(a) Concentración 10^{-2} M, T = 308 K

3.5 Comportamiento electroquímico de los complejos.

El estudio electroquímico mediante voltametría cíclica en el rango de potencial ubicado entre 1,6 - 2,0 V., contra colomel saturado, muestra una onda de reducción en la región de -0,50 a -1,50 V., asociada a una onda de oxidación en la misma región. Lo anterior es consistente con los valores de potencial reportados en sistemas análogos para la cupla Cu(II)/Cu(I) (1,3,9,10). La asignación de las ondas observadas se comprobó por mediciones de coulombimetría, encontrándose para todos los casos que durante la transferencia electrónica se consume 1 mol de electrones por mol de complejo.

No se observa respuesta a potenciales más anódicos que los del pico correspondiente a la figura 17.

Por otra parte la linealidad observada en el gráfico i_{p_c} vs $v^{1/2}$ son consistentes con un proceso de transferencia electrónica controlado difusionalmente (ver fig. 18), para todos los casos estudiados.

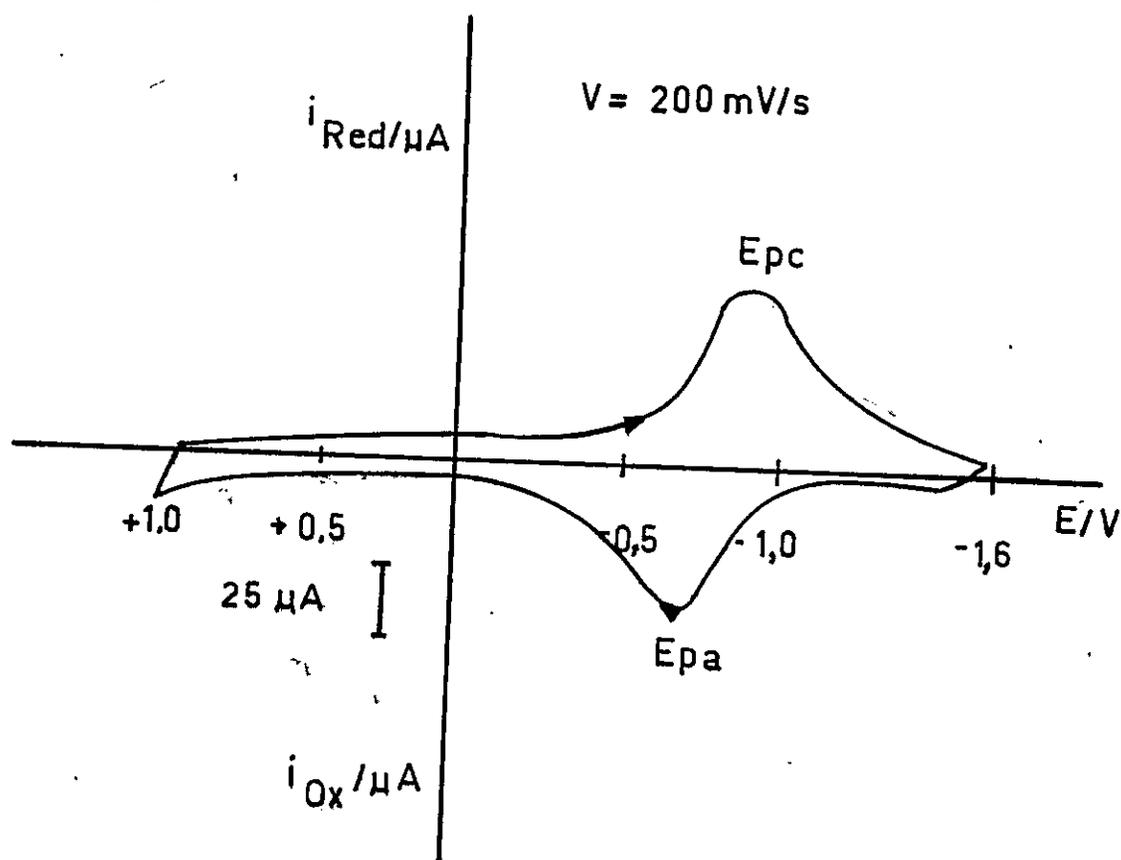


Figura 17. Barrido, catódico y anódico para el complejo $\text{Cu}(2,1 \text{ HN-ETA})_2$, en el rango de potencial estudiado.

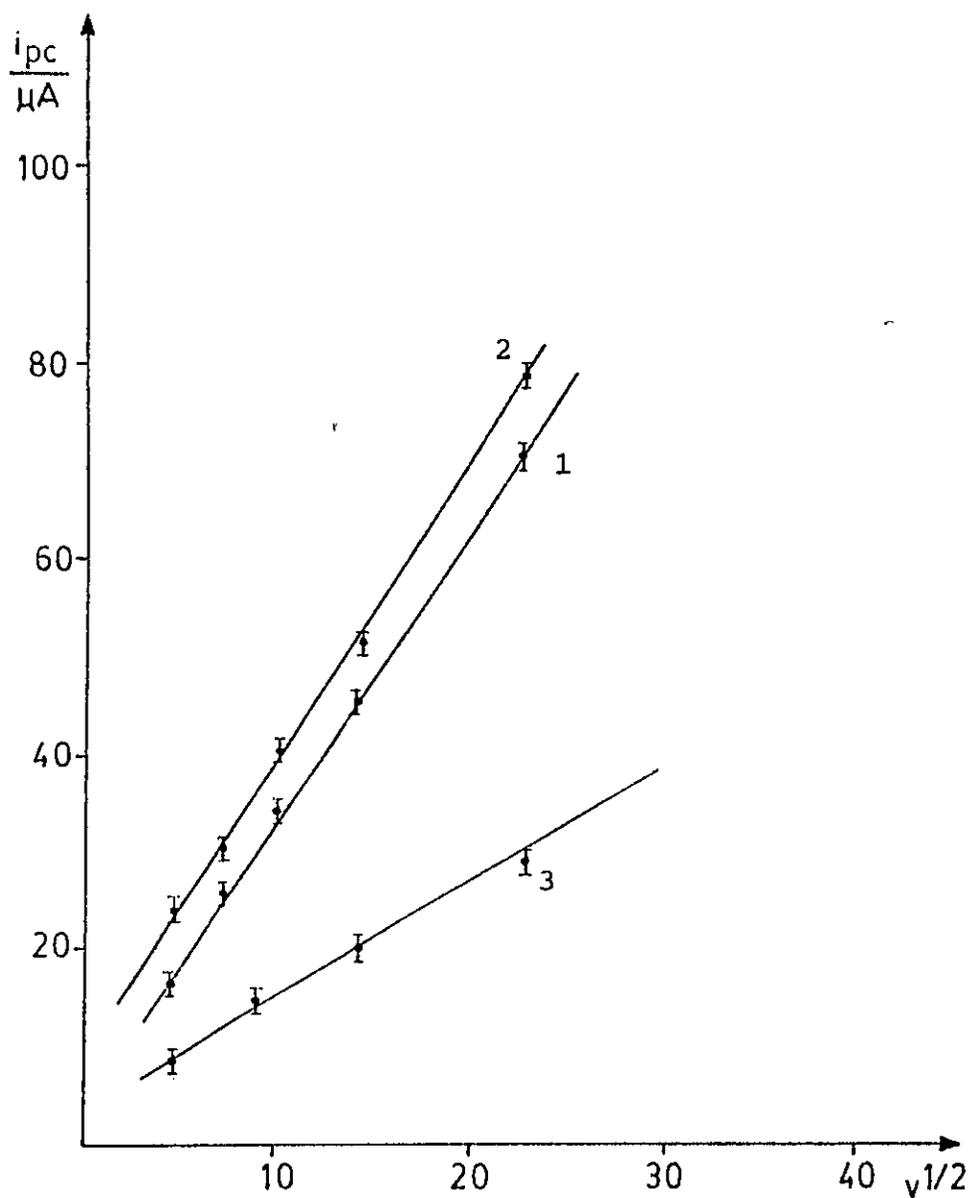


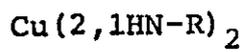
Figura 18. Gráfico de i_{pc} en función de $v^{1/2}$ para los complejos: 1) $Cu(2,1 \text{ HN-TERBA})_2$; 2) $\{Cu(2,1 \text{ HN})_2^{-1,3 \text{ DAP}}\}$; 3) $Cu(3,2 \text{ HN-TERBA})_2$

Los parámetros típicos de voltametría cíclica, $(E_{pa} - E_{pc})$, E_{pc} e i_{pa}/i_{pc} , fueron evaluados, encontrándose, en general, el siguiente comportamiento: a) ΔE_p , mayor que 59 mV/n y aumenta al aumentar la velocidad de barrido, b) El E_{pc} se desplaza catódicamente al aumentar la velocidad de barrido, c) La razón i_{pa}/i_{pc} tiene un valor cercano a la unidad a bajas velocidades y disminuye al aumentar la velocidad de barrido. Todo lo anterior es consistente con el comportamiento esperado para una transferencia electrónica cuasi-reversible (49-51).

El proceso de transferencia electrónica se comporta esencialmente reversible a bajas velocidades; pero a medida que aumenta la velocidad de barrido sobre los 0,5 V/s el sistema se aparta progresivamente de la reversibilidad.

La teoría básica de voltametría cíclica y los criterios usados en esta tesis, se encuentran desarrollados en el apéndice 1.

3.5.1. Complejos con ligantes bidentados del tipo



En la tabla VII se puede observar que el E_{pc} se hace menos negativo a medida que el grupo R (alifático), sobre el nitrógeno azometino, es más voluminoso. La secuencia de potenciales de pico catódico encontrado para los diferentes sustituyentes a 0,2 V/s es: Metilo (-0,95 V) \approx Etilo (-0,95 V) > Bencilo (-0,93 V) > Isopropilo (-0,79 V) > Terbutilo (-0,65 V). El valor de E_{pc} menos negativo, se obtiene para el caso en que

el grupo R es terbutilo, que corresponde al complejo con una estructura más distorsionada (52), que favorece la estabilización de Cu(I) con respecto a Cu(II). Este hecho fue observado previamente por Addison (4) para complejos de Cu(II) con bases de Schiff derivadas del pirrol-2-carboxialdehído. También se verifica la misma tendencia para ligantes S-donores (53).

En la figura 19 se muestra un gráfico que relaciona la energía de la banda d-d con el potencial de media-onda, para este tipo de complejos, encontrándose una relación lineal. Lo que está indicando que el potencial de media-onda es función predominante de la estructura en este tipo de complejos. Observándose un desplazamiento de 0,22 V. en el $E_{1/2}$ al pasar desde una estructura planar a una planar distorsionada.

3.5.2. Complejos con ligantes bidentados del tipo Cu(3,2HN-R).

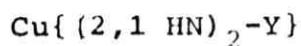
Para este tipo de complejos el potencial de pico catódico también es sensible al grupo R sobre el nitrógeno azometino de la base de Schiff. La secuencia encontrada a una velocidad de barrido de 0,2 V/s es: Metilo (-0,88 V), Etilo (-0,86 V), Isopropilo (-0,73 V), Terbutilo (-0,64 V) (ver tabla VIII).

Esta secuencia observada es análoga a la de los complejos derivados del 2,1HN con los valores de E_{pc} levemente más desplazados anódicamente, lo que refleja una mejor estabilización de Cu(I) en los complejos derivados del 3,2HN como

consecuencia de una mayor distorsión desde la planaridad en todos los casos comparables. Lo anterior es consistente con la posición de la banda d-d, la cual está desplazada a menores energías en los complejos derivados del 3-hidroxi-2-naftaldehído.

El gráfico de la energía de la banda d-d en función del potencial de media-onda para la cupla Cu(II)/Cu(I) (ver fig.20) muestra que en esta serie de complejos el potencial también es función de la estructura, desplazándose hasta 0,24 V anódicamente al pasar desde un complejo planar a uno planar distorsionado. Lo anterior confirma la tendencia observada en los complejos derivados del 2-hidroxi-1-naftaldehído.

3.5.3. Complejos con ligantes tetradentados del tipo



En el caso de los complejos con ligantes tetradentados (ver tabla IX), se observa que el potencial de pico catódico (E_{pc}) aparece a valores mucho más negativos que para el caso de los complejos con ligantes bidentados. Esto se puede explicar como debido fundamentalmente a la estructura planar rígida que presentan estos complejos, lo que hace que se estabilice Cu(II) haciendo más difícil la reducción.

Ahora si observamos dentro del mismo grupo de complejos con ligantes tetradentados, el E_{pc} es más negativo cuando el grupo Y es una cadena di-metilénica y se desplaza a valores menos negativos al pasar a una cadena tri-metilénica, lo que está de acuerdo con la mayor rigidez que presenta la primera

Tabla VII. Parámetros electroquímicos para los complejos del tipo $\text{Cu}(2,1\text{HN-R})_2$

Complejo ^(a)	v/Vs^{-1}	E_{p_a}/V	E_{p_c}/V	$\Delta E_p/\text{mV}$
$\text{Cu}(2,1\text{HN-META})_2$ $E_{1/2} = -0,92 \text{ V}$	0,05	-0,86	-0,95	90
	0,10	-0,86	-0,95	90
	0,20	-0,86	-0,95	90
	0,50	-0,84	-0,96	120
	1,00	-0,84	-0,97	130
$\text{Cu}(2,1\text{HN-ETA})_2$ $E_{1/2} = -0,92 \text{ V}$	0,05	-0,87	-0,95	80
	0,10	-0,87	-0,95	80
	0,20	-0,87	-0,95	80
	0,50	-0,87	-0,96	90
	1,00	-0,86	-0,97	110
$\text{Cu}(2,1\text{HN-BENZA})_2$ $E_{1/2} = -0,87\text{V}$	0,02	-0,82	-0,90	80
	0,05	-0,82	-0,90	80
	0,10	-0,82	-0,92	100
	0,20	-0,82	-0,93	110
	0,50	-0,82	-0,94	120
	1,00	-0,84	-0,97	130
$\text{Cu}(2,1\text{HN-ISOPA})_2$ $E_{1/2} = -0,75\text{V}$	0,02	-0,70	-0,78	80
	0,05	-0,70	-0,78	80
	0,10	-0,70	-0,78	80
	0,20	-0,70	-0,79	90
	0,50	-0,67	-0,80	100
$\text{Cu}(2,1\text{HN-TERBA})_2$ $E_{1/2} = -0,70\text{V}$	0,02	-0,65	-0,73	80
	0,05	-0,65	-0,73	80
	0,10	-0,65	-0,73	80
	0,20	-0,65	-0,73	100
	0,50	-0,65	-0,76	110
	1,00	-0,63	-0,78	150

Tabla VII. Continuación

Complejo (a)	v/Vs^{-1}	E_{p_a}/V	E_{p_c}/V	$\Delta E_p/mV$
$Cu(2,1HN-ANIL)_2$ $E_{1/2} = -0,62V$	0,05	-0,58	-0,65	70
	0,10	-0,58	-0,65	70
	0,20	-0,55	-0,65	100
	0,50	-0,54	-0,66	120
	1,00	-0,54	-0,67	130
$Cu(2,1HN-NAFTA)_2$ $E_{1/2} = -0,62V$	0,05	-0,58	-0,65	70
	0,10	-0,58	-0,65	70
	0,20	-0,58	-0,65	70
	0,50	-0,58	-0,67	90
	1,00	-0,58	-0,68	100

(a) Los potenciales de media onda ($E_{1/2}$) se calcularon para $v = 0,05V/s$, usando la ecuación(11) del apendice 1.

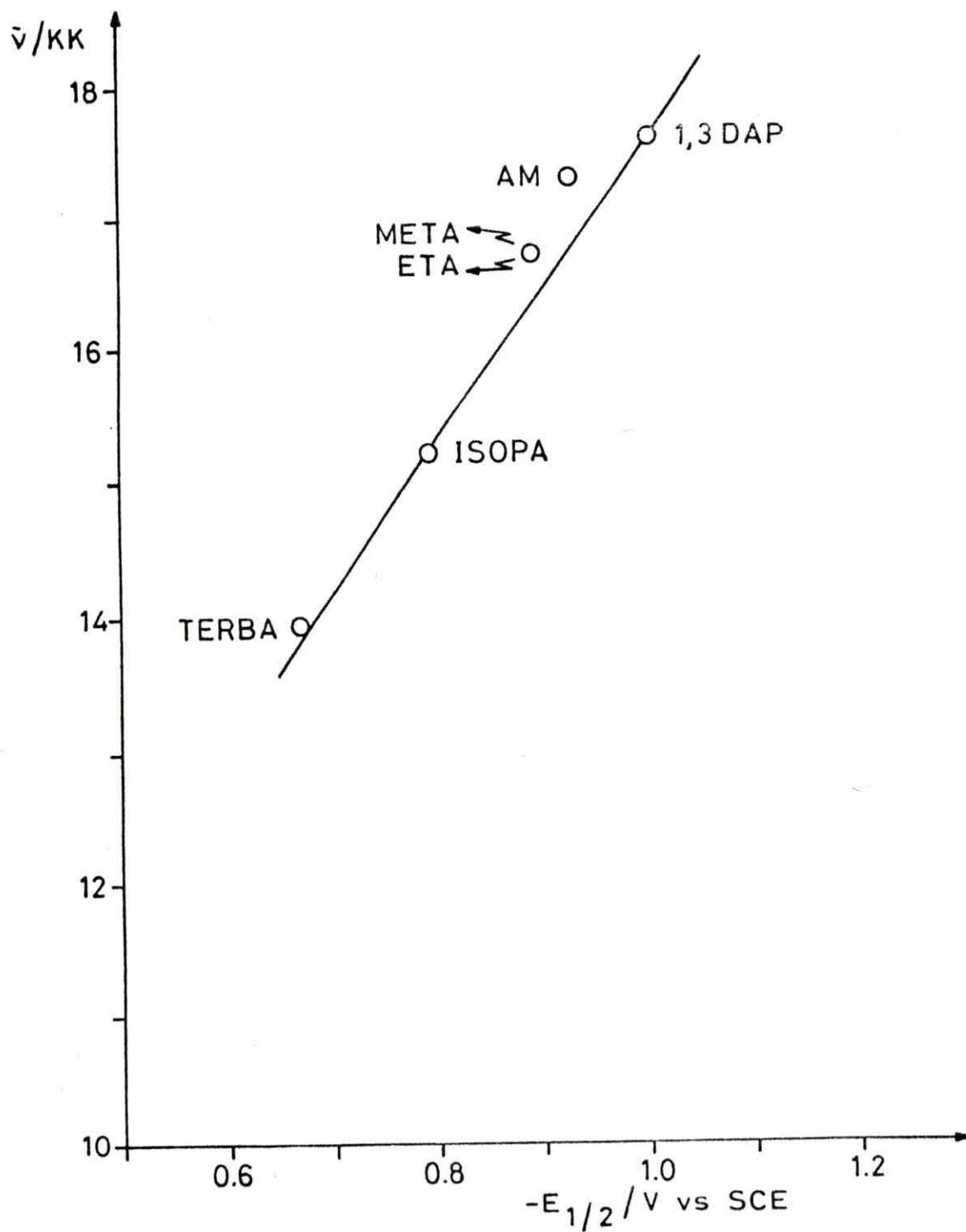


Fig. 19 Relación entre el potencial de media onda ($E_{1/2}$) para la cupla $\text{Cu(II)}/\text{Cu(I)}$ y la banda d-d para los complejos del tipo $\text{Cu}(2,1\text{HN-R})_2$.

Tabla VIII. Parámetros electroquímicos para los complejos del tipo $\text{Cu}(3,2\text{HN-R})_2$

Complejo (a)	v/V_s^{-1}	E_{pa}/V	E_{pc}/V	$\Delta E_p/mV$
$\text{Cu}(3,2\text{HN-META})_2$ E 1/2 = -0,85V	0,02	-0,81	-0,88	70
	0,05	-0,81	-0,88	70
	0,10	-0,80	-0,88	80
	0,20	-0,80	-0,88	80
	0,50	-0,80	-0,89	90
	1,00	-0,79	-0,90	110
$\text{Cu}(3,2\text{HN-ETA})_2$ E 1/2 = -0,83V	0,01	-0,76	-0,86	100
	0,02	-0,76	-0,86	100
	0,05	-0,76	-0,86	100
	0,10	-0,76	-0,86	100
	0,20	-0,74	-0,88	140
$\text{Cu}(3,2\text{HN-ISOPA})_2$ E 1/2 = -0,69V	0,02	-0,63	-0,72	90
	0,05	-0,63	-0,72	90
	0,10	-0,62	-0,72	100
	0,20	-0,62	-0,73	110
$\text{Cu}(3,2\text{HN-TERBA})_2$ E 1/2 = -0,61V	0,02	-0,55	-0,64	90
	0,05	-0,55	-0,64	90
	0,10	-0,55	-0,64	90
	0,20	-0,54	-0,64	100
	0,50	-0,52	-0,64	120

(a) Los potenciales de media onda (E 1/2) se calcularon para $v = 0,05V/s$, usando la ecuación(11) del apendice 1.

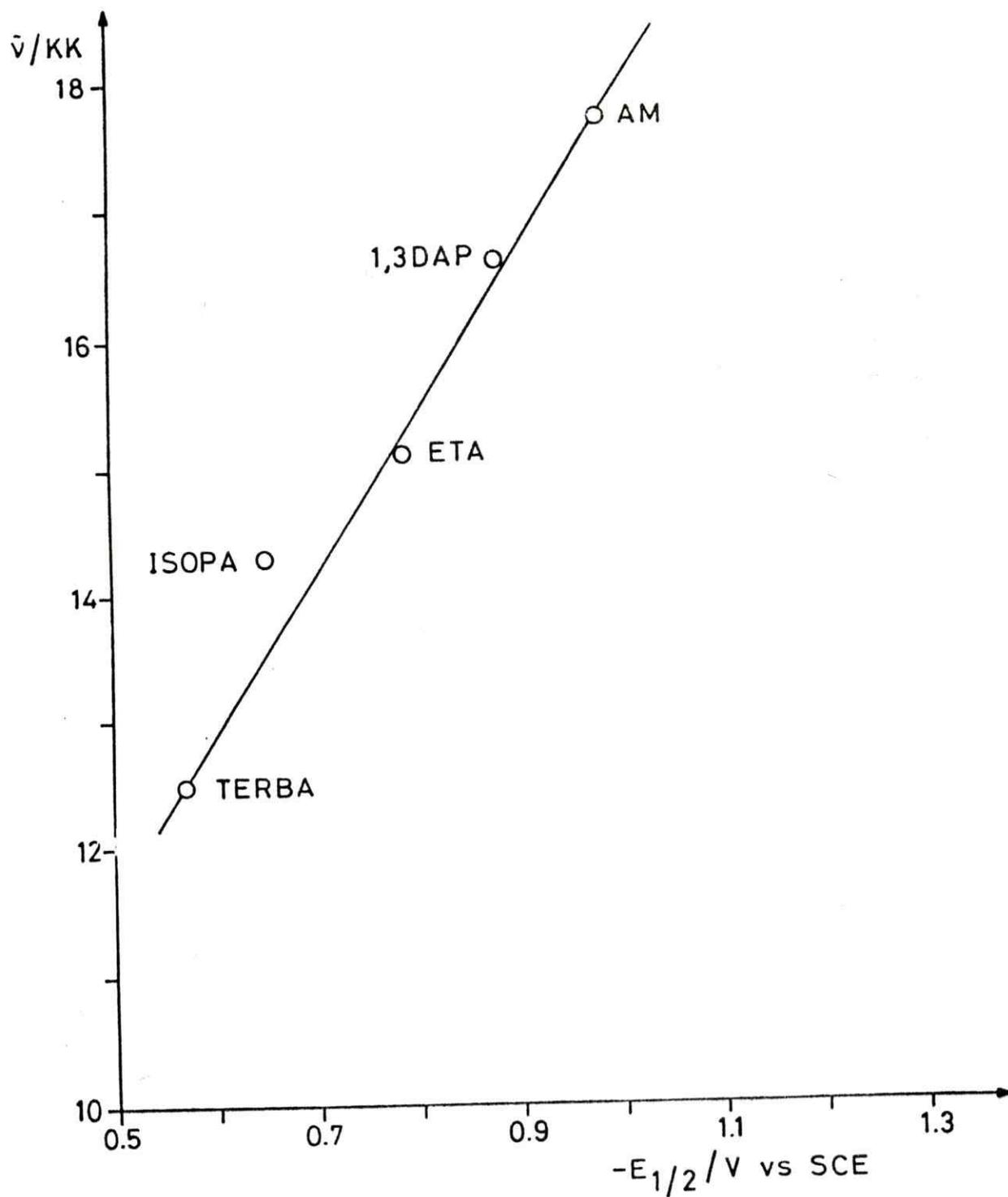


Fig. 20 Relación entre el potencial de media onda ($E_{1/2}$) para la cupla $\text{Cu(II)}/\text{Cu(I)}$ y la banda d-d para los complejos del tipo: Cu(3,2HN-R)_2

Tabla IX. Parámetros electroquímicos para los complejos del tipo $\text{Cu}\{(2,1 \text{HN})_2\text{-Y}\}$

Complejo ^(a)	v/Vs^{-1}	E_{p_a}/V	E_{p_c}/V	$\Delta E_p/\text{mV}$
$\text{Cu}\{(2,1\text{HN})_2\text{-ETDA}\}$ E 1/2 = -1,24 V	0,02	-1,18	-1,27	90
	0,05	-1,18	-1,27	90
	0,10	-1,18	-1,27	90
	0,20	-1,18	-1,27	90
	0,50	-1,15	-1,28	130
$\text{Cu}\{(2,1\text{HN})_2\text{-1,2DAP}\}$ E 1/2 = -1,22V	0,02	-1,16	-1,25	90
	0,05	-1,16	-1,25	90
	0,10	-1,16	-1,25	90
	0,20	-1,16	-1,27	110
	0,50	-1,16	-1,28	120
$\text{Cu}\{(2,1\text{HN})_2\text{-1,3DAP}\}$ E 1/2 = 1,07 V	0,02	-1,01	-1,10	90
	0,05	-1,01	-1,10	90
	0,10	-1,01	-1,10	90
	0,20	-1,04	-1,12	80
	0,50	-1,04	-1,13	90
	1,00	-1,05	-1,16	110

(a) El potencial de media onda (E 1/2) fue calculado para $v = 0,05\text{V/s.}$, usando la ecuación(11) del apendice 1.

estructura con respecto a la segunda (39, 40). Los resultados anteriores son consistentes con los obtenidos por Holm en el estudio electroquímico de complejos de Cu(II) con bases de Schiff derivadas de salicilaldehído (1a)

El complejo $\text{Cu}[(2,1\text{HN})_2\text{-Y}]$ presenta un E_{pc} menos negativo cuando el grupo Y es isopropilendiamina con respecto al complejo en que Y es etilendiamina, por efecto del grupo metilo que induce alguna distorsión del complejo, desestabilizando el estado divalente. El efecto de introducir grupos metilo en sistemas macrocilos, sobre el potencial redox del ión metálico ha sido ampliamente estudiado (54, 55). Encontrándose específicamente para la cupla Cu(II)/Cu(I), que el desplazamiento del potencial a valores menos negativo se debe a la disminución de la interacción Cu(II)-N debido al efecto estérico del grupo metilo (9). Por lo que es de esperar en nuestro caso un efecto similar.

3.5.4. Efecto del número de insaturaciones del ligante en el potencial de media-onda (E), para la cupla Cu(II)/Cu(I).

Como fué mencionado anteriormente, el potencial de media onda para la cupla Cu(II)/Cu(I) también es sensible al número de insaturaciones presentes en el ligante. Este hecho queda de manifiesto en la figura 21; en la cuál se observa una relación lineal entre el número de anillos aromáticos (anillos bencénicos) presentes en ligantes y el potencial de media-onda para el respectivo complejo. En nuestros complejos encontramos

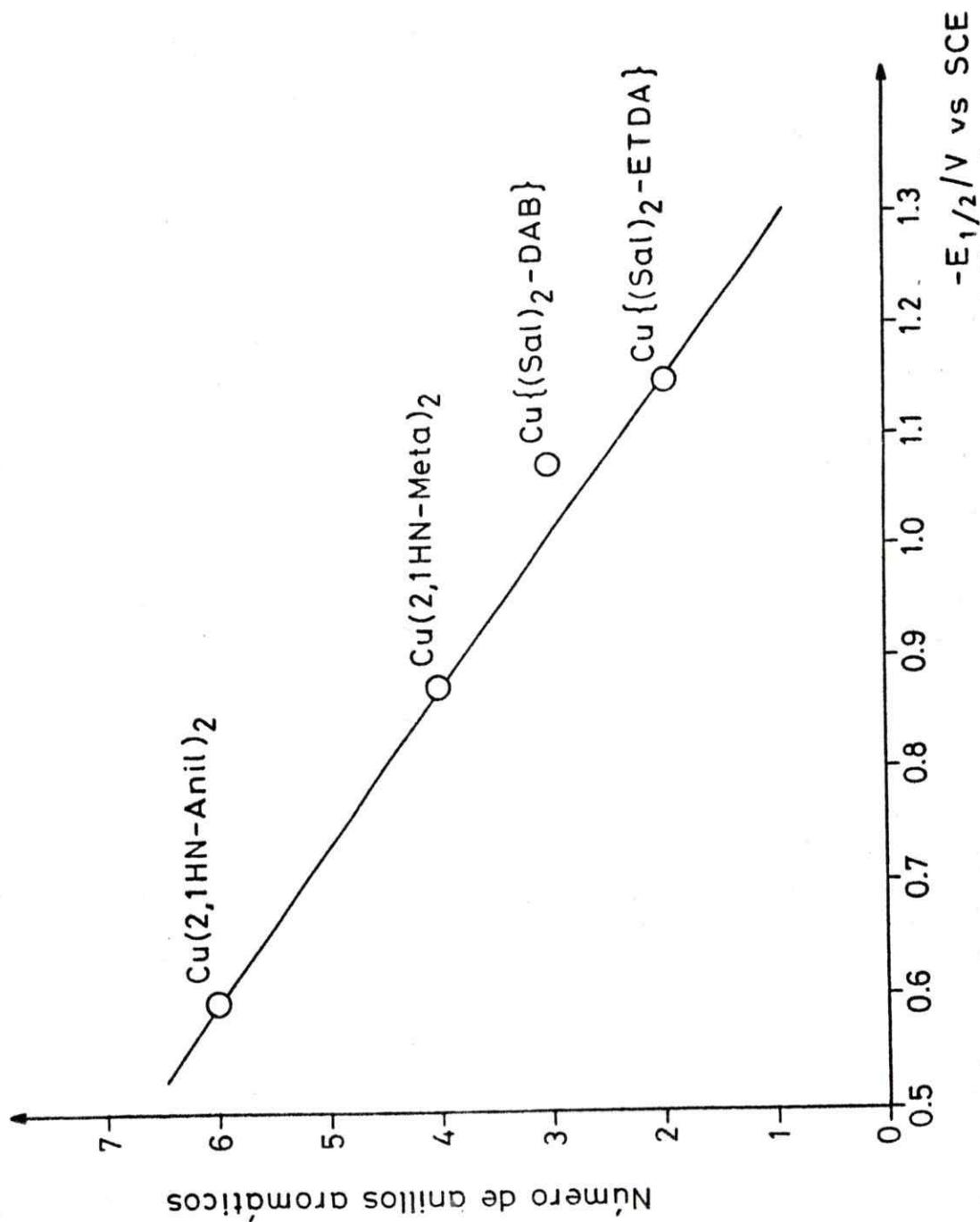


Fig. 21 Relación entre el número de anillos aromáticos presentes en el ligante y el potencial de media onda para la cupla Cu(II)/Cu(I).

que el $E_{1/2}$ se desplaza 0,56 V a valores más anódicos, al pasar desde un complejo con dos anillos a uno con seis anillos aromáticos. Este desplazamiento en el potencial de media-onda lo hemos atribuido a una mayor estabilización de la especie de Cu(I) generada en la superficie del electrodo, como consecuencia de la mayor deslocalización que puede experimentar el electrón agregado en el sistema en los ligantes altamente insaturados.

Un comportamiento similar al observado para la serie de complejos aquí estudiados, ha sido observado previamente para la cupla Cu(II)/Cu(I) en sistemas macrocíclicos (6-9), desde este punto de vista nuestros resultados presentan un interés especial, por cuanto el cobre, a diferencia de otros metales, participa en los sistemas biológicos formando estructuras acíclicas.

3.5.5. Cálculo del coeficiente de difusión (D_0) para los complejos.

Los valores de D_0 tabulados (ver Tabla X), fueron calculados a una velocidad de barrido de $0,05 \text{ Vs}^{-1}$, usando la ecuación de Randles-Sevcik (ver apéndice 1), para un sistema reversible (65,57). Los valores de i_{p_c} usados no siempre corresponden al primer barrido, por lo que los D_0 calculados sólo son aproximados.

Los resultados obtenidos indican que todos los complejos estudiados presentan un coeficiente de difusión del mismo orden de magnitud ($10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), con diferencias poco significativas entre un complejo y otro. Esto estaría indicando que en esta serie de complejos, los efectos de solvatación no experi-

mentan variación al pasar de un complejo a otro. Sin embargo, para el complejo $\text{Cu}(2,1\text{HN-NAFTA})_2$ los resultados experimentales fueron poco confiables, ya que los voltamogramas para este complejo no fueron reproducibles.

3.5.6. Cálculo de parámetros cinéticos para el proceso de electrodo.

Como ya fue mencionado, los complejos se apartan progresivamente de la reversibilidad a una velocidad de barrido superior a $0,2 \text{ Vs}^{-1}$, como se puede apreciar en la figura 25. Por lo tanto, a altas velocidades de barrido es posible calcular algunos parámetros cinéticos, tales como: pendiente de Tafel (b), coeficiente de transferencia electrónica (α) y la constante de velocidad heterogénea (k_s), para la transferencia electrónica en estudio. Sin embargo, dada las condiciones experimentales, no es posible obtener voltamogramas a una velocidad de barrido superior a 1 Vs^{-1} . Lo anterior, en la mayoría de los casos, no permite conocer el comportamiento de sistema fuera de equilibrio, limitando el cálculo de los parámetros cinéticos, o en su defecto, los resultados obtenidos son poco confiables. Considerando las restricciones anteriores, algunos parámetros cinéticos se calcularon haciendo uso de la técnica de "electrodo de disco rotatorio".

3.6. Estudio de la cinética de electrodo mediante la técnica de electrodo de disco rotatorio (RDE).

Para este estudio como ya fue mencionado, se usó la técnica de disco rotatorio (RDE), ya que esta técnica se ha mos-

trado como una de las más útiles en la determinación de los parámetros cinéticos de un proceso de transferencia electrónica limitada por transporte de masa (58). En este estudio se han determinado las pendientes de Tafel (b) y el coeficiente de transferencia electrónica (α). Para la reducción de los complejos de Cu(II) sintetizados. Algunas consideraciones teóricas sobre RDE se encuentran resumidas en el apéndice 2.

3.6.1. Pendiente de Tafel (b) y coeficiente de transferencia electrónica (α).

Las pendientes de Tafel fueron obtenidas a partir de las curvas de polarización de los respectivos complejos (ver figura 22). Los antecedentes teóricos y significado físico de las gráficas de Tafel, se pueden consultar en las referencias (56, 57).

Las gráficas de Tafel fueron corregidas por difusión, es decir, las pendientes obtenidas son debidas solo a la cinética del proceso de transferencia electrónica. Las gráficas de Tafel así construídas muestran una linealidad por alrededor de dos décadas de corriente (ver figura 23). Los valores obtenidos varían entre 95 y 151 mV/dec; lo cual es indicativo de que la etapa lenta determinante de la velocidad de reacción, para la transferencia electrónica en estudio, es la transferencia del primer electrón, en este caso el único (ver tabla X).

Los valores de α calculados a partir de los valores de b se encuentran entre 0,4 y 0,6. Sin embargo, la mayoría de los complejos presentan un valor de α cercano a 0,5, valor propuesto en la literatura para procesos simples, con transferencia de un sólo electrón (59).

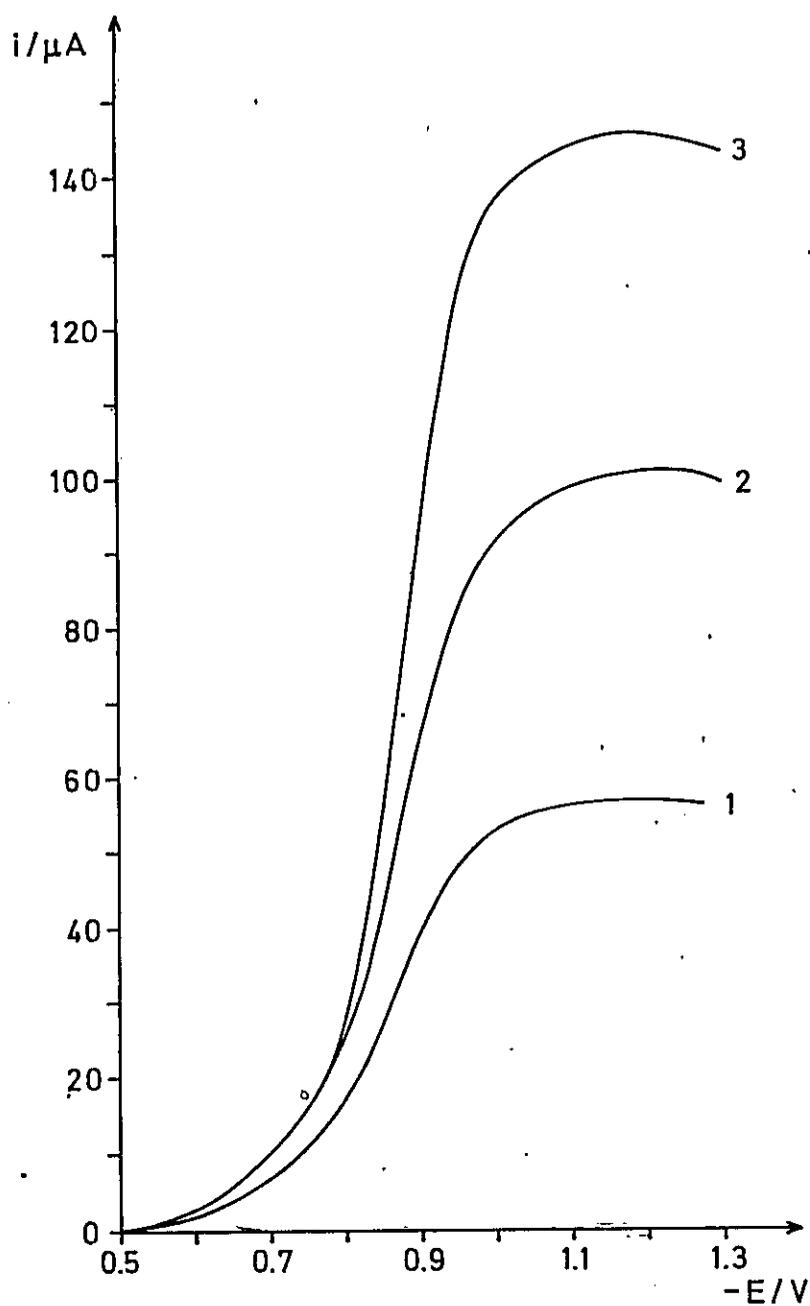


Figura 22. Curvas de polarización catódica para el complejo, $\text{Cu}(2,1 \text{ HN-ETA})$; (1) 900 Rpm, (2) 1.600 Rpm y (3) 2.500 Rpm, disco : carbono vitreo.

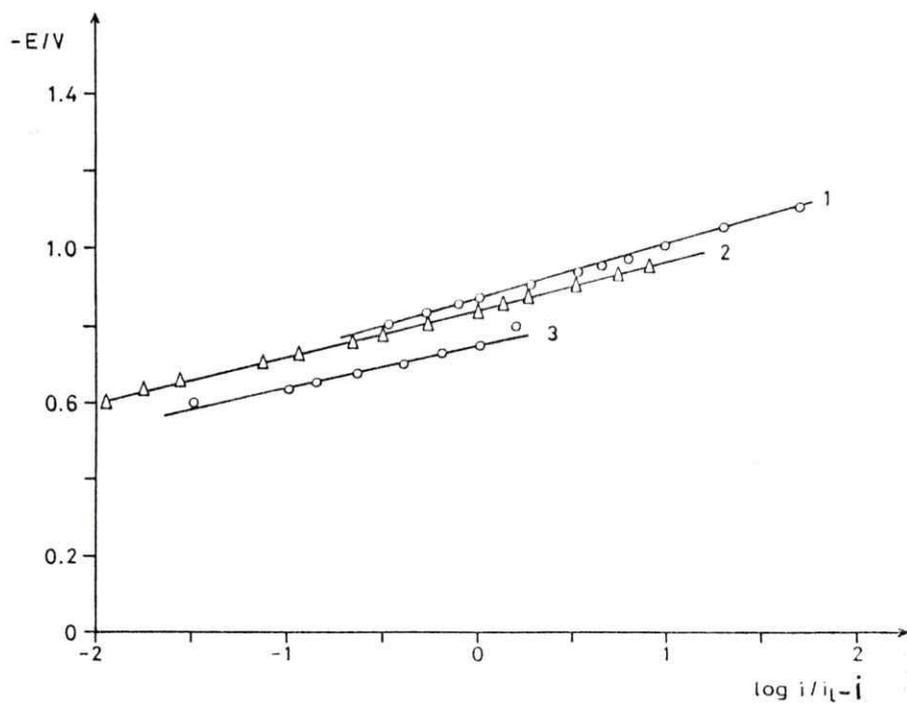


Figura 23. Gráficos de Tafel corregidos para los complejos; 1(o). $\text{Cu}(2,1 \text{ HN-ETA})_2$; 2(Δ). $\text{Cu}(2,1 \text{ HN-ISOPA})_2$ y 3(o). $\text{Cu}(3,2 \text{ HN-ISOPA})_2$ a $\omega = 1.600 \text{ Rpm}$.

3.7. Cálculo de la constante electroquímica de velocidad heterogénea (k_s).

Para evaluar k_s se utilizaron las expresiones derivadas de la técnica de voltametría cíclica. Sin embargo, es necesario aclarar que los valores de las pendientes de Tafel, usados en dichas expresiones, son las obtenidas mediante la técnica de RDE; debido a las limitaciones experimentales para obtener b desde la voltametría cíclica.

Los valores de k_s para un proceso totalmente irreversible, pueden ser evaluados desde un gráfico del potencial en función de la velocidad de barrido (ver figura 25b), de acuerdo con la siguiente expresión:

$$(4) \quad E_{pc} = E_{1/2} - b \left[0,52 - 1/2 \log(b/D_0) - \log k_s + 1/2 \log v_c \right]$$

Ahora para un proceso cuasi-reversible, la transformación desde un comportamiento reversible a uno irreversible se produce a una velocidad de barrido característica (v_c), la que depende principalmente de valor de k_s . En este caso, el valor de k_s puede ser calculado desde el punto de intersección de las dos rectas (ver figura 25b), ya que en dicho punto el E_{pc} calculado desde la expresión para un proceso reversible es igual al calculado desde la expresión (4), es decir, se cumple la siguiente igualdad:

$$(5) \quad E_{1/2} = 1,1 \frac{RT}{nF} = E_{1/2} - b \left[0,52 - 1/2 \log(b/D) - \log k_s + 1/2 \log v_c \right]$$

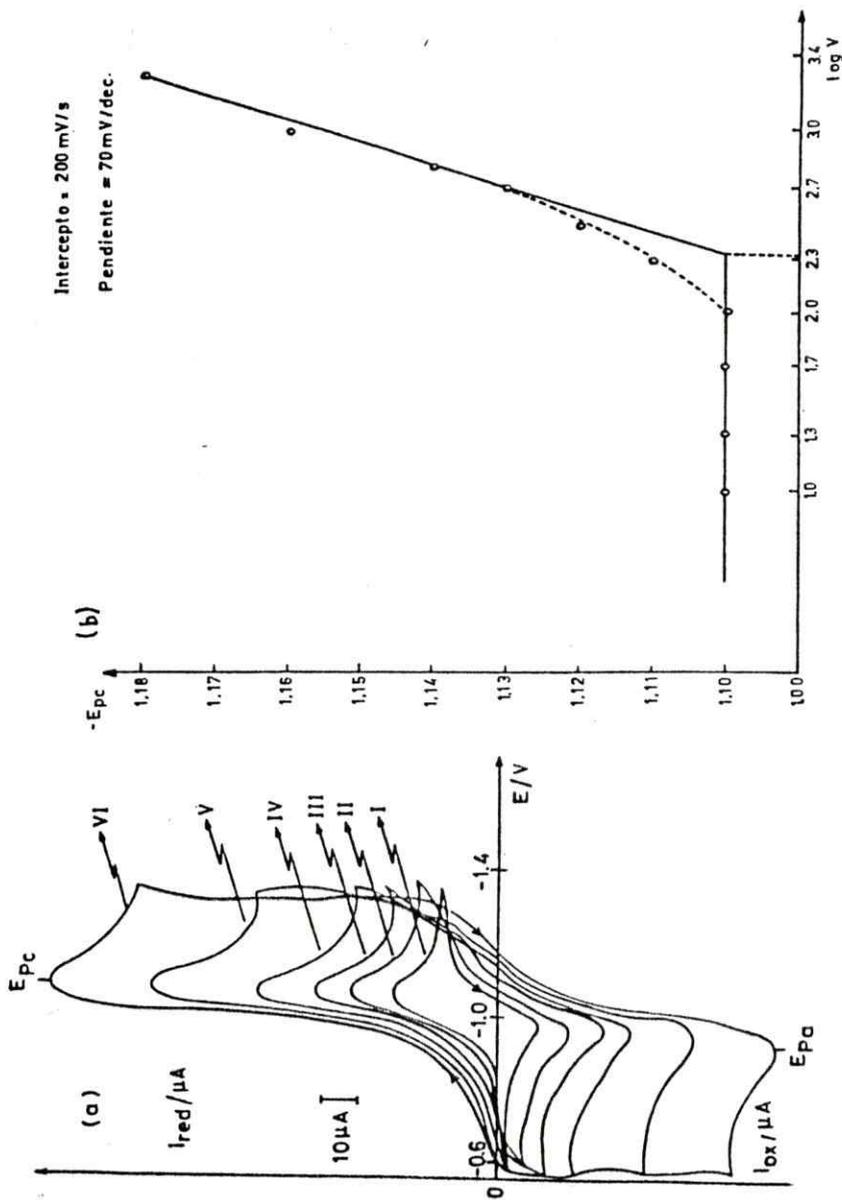
$\text{Cu}\{2.1\text{HN}\}_2-1.3\text{DAP}\}$


Fig. 24 a) Respuesta voltamétrica del complejo $\text{Cu}\{2.1\text{HN}\}_2-1.3\text{DAP}\}$ a diferentes velocidades de barrido, I=20mV/s, II=50mV/s, III=100mV/s, IV=200mV/s, V=500mV/s, VI=1000mV/s respectivamente. b) Gráfica del potencial de pico versus la velocidad de barrido para el mismo complejo.

donde k_s puede ser evaluada desde la expresión (5) si se conocen previamente, los demás parámetros de la ecuación (57).

Los valores de k_s así calculados para la serie de complejos estudiados, se encuentran resumidos en la tabla X. En todos los casos k_s presentan el mismo orden de magnitud (10^{-3} cm/s), con diferencias poco significativas entre un complejo y otro. Estos valores de k_s , pueden ser comparados con los encontrados para cobaltocenos y rodocenos (61), y con procesos considerados moderadamente rápidos (62). Por lo anterior, concluimos que el proceso de transferencia de electrónica para la cupla Cu(II)/Cu(I), en la serie de complejos estudiados, es moderadamente rápida y no involucra cambios estructurales en el complejo.

Por último, podemos concluir que los valores de los parámetros cinéticos aquí evaluados, son consistentes con una transferencia electrónica, en una sola etapa, sin reacciones químicas acopladas y controlada solamente por la difusión de la especie electroactiva. De acuerdo con lo anterior, podemos representar el proceso de transferencia electrónica mediante la siguiente ecuación general:

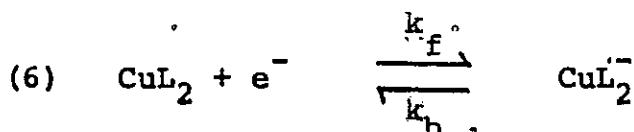


Tabla X. Parámetros cinéticos y coeficientes de difusión para algunos complejos.

Complejos	(a)	α	(b)	(c)
Cu(2,1 HN-META) ₂	120	0,49	7,65	7,61
Cu(2,1 HN-ETA) ₂	135	0,43	7,74	9,75
Cu(2,1 HN-ISOPA) ₂	120	0,49	3,74	5,77
Cu(2,1 HN-TERBA) ₂	100	0,59	3,54	5,77
Cu(2,1 HN-ANIL) ₂	95	0,62	6,48	5,77
Cu(2,1 HN-BENZA) ₂	112	0,53	2,85	6,25
Cu(2,1 HN-NAFTA) ₂	150	0,39	1,50	e
Cu{(2,1 HN) ₂ -1,2 DAP}	100	0,59	3,93	8,31
Cu{(2,1 HN) -1,2 DAP}	110	0,54	5,20	8,87
Cu(3,2 HN-META) ₂	151	0,39	8,60	9,70
Cu(3,2 HN-ETA) ₂	112	0,53	2,93	2,83
Cu(3,2 HN-ISOPA) ₂	110	0,54	2,98	2,94
Cu{(3,2 HN) ₂ -1,2 DAP}	100	0,59	3,32	11,30

(a) $b/m \text{ V dec}^{-1}$. Los valores de b y α se obtuvieron usando la técnica de RDE.

(b) $10^3 Ks/cm \text{ s}^{-1}$. Ks se obtuvo desde Voltametría cíclica.

(c) $10^6 D/cm^2 \text{ s}^{-1}$. Los D_0 se obtuvieron a 0,05 V/s, usando un área efectiva del electrodo de $0,173 \text{ cm}^2$.

(e) Valor poco reproducible.

4. Conclusiones generales.

El presente trabajo de tesis nos ha permitido extraer algunas conclusiones. En lo que se refiere a la caracterización del sistema en fase sólida como en solución, donde se pueden destacar los siguientes hechos:

1a). Los análisis elementales de C,H,N y de cobre realizado mediante titulación complejométrica, son consistentes con la formulación propuesta para los complejos sintetizados.

1b) Los resultados obtenidos mediante la espectroscopía infrarroja, nos permitieron por una parte, establecer la coordinación de oxígeno fenólico de la base de Schiff; debido a la desaparición de la señal correspondiente al OH, al pasar de ligante al complejo. Por otra parte, observando el desplazamiento del estrechamiento $\nu_{C=N}$, establecimos la coordinación del nitrógeno azometino. Los resultados anteriores son consistentes con una esfera de coordinación del tipo N_2O_2 para los complejos sintetizados.

1c) El estudio de espectroscopía electrónica, en fase sólida y en solución, permitió establecer en cada una de las series de complejos estudiados una desviación paulatina desde la estereoquímica cuadrada plana, hacia una estructura pseudo-tetraédrica; como resultado del efecto estérico del grupo sustituyente sobre el nitrógeno azometino de la base de Schiff.

1d) La magnetoquímica de los complejos, tanto en fase sólida como en solución, es consistente con la existencia de especies

monómeras, con un momento magnético entre 1,73 y 2,0 MB a temperatura ambiente.

Estos resultados representan un paso necesario para iniciar el estudio electroquímico de estos complejos, por cuanto el comportamiento redox de un sistema está relacionado con las propiedades electrónicas y estructurales de la especie electroactiva en solución.

Por otra parte, el desarrollo del estudio electroquímico mediante voltametría cíclica y electrodo de disco rotatorio, nos permitió establecer algunas relaciones entre el potencial de media-onda para la cupla Cu(II)/Cu(I) y algunas propiedades estructurales o electrónicas de los complejos. Estas relaciones se resumen a continuación:

2a) El potencial de media-onda ($E_{1/2}$) para la cupla Cu(II)/Cu(I) se desplaza hasta 250 mV (hacia valores más anódicos), al pasar desde una estructura planar a una estructura pseudo-tetraédrica.

2b) El potencial de media-onda ($E_{1/2}$) también es sensible al número de insaturaciones presentes en el ligante; desplazándose hasta 500 mV (hacia valores más anódicos), al pasar desde un ligante con dos anillos bencénicos a uno con seis anillos bencénicos.

2c) El estudio de la cinética de electrodo para la reducción de los complejos sintetizados, es consistente con un proceso en una sola etapa no complicado por reacciones químicas acopla-

das y controladas solamente por la difusión de la especie electroactiva a la superficie del electrón.

2d) Entre los logros obtenidos en el desarrollo de este estudio, se pueden citar el haber establecido desde el punto de vista sintético, el camino a seguir para aproximarse a la síntesis de modelos sintéticos inorgánicos, para metaloproteínas de cobre transportadoras de electrones: para lo cual según nuestros resultados, es necesario generar en torno al cobre(II) un campo ligante altamente distorsionado o en su defecto, rodear al cobre en un extenso sistema π .

Un paso recomendable para estudios futuros sería lograr el reemplazo, del oxígeno por una base más blanda como el azufre, que ha demostrado gran afinidad por Cu(I), lo que indudablemente se reflejaría en el desplazamiento del potencial de media-onda para la cupla Cu(II)/Cu(I), hacia valores más anódicos que los encontrados en este estudio, y por ende más cercano a los potenciales encontrados en algunas proteínas azules de cobre, donde el potencial varía entre + 0,2 y + 0,6V.

5. REFERENCIAS

- 1a) G.S. Paterson y R.H. Holm., *Bioinorg.Chem.* 4,257 (1975).
b) J.P. Collman., *Acc.Chem.Res.* 10,265 (1977).
- 2a) L.V. Lovecchio, E.S. Gore y D.H. Busch. *J.Am.Chem.Soc.* 96,
3109 (1974).
b) F. Wagner y E.K. Barefield. *Inorg.Chem.* 15,408 (1976).
3. K.M. Kaddish, D. Schaeper, L.A. Bottomley, M. Tautsui y
R.L. Bebssein., *J.Inorg.Nucl.Chem.* 42,469 (1980).
4. H. Yokoi y A.W. Addison., *Inorg.Chem.* 16,1341 (1977).
5. B.J. Hathaway y D.E. Billings., *Coord.Chem.Rev.* 5,143
(1973).
6. A.R. Amundsen, J. Whelan y B. Bosnich., *J.Am.Chem.Soc.*
99,6730 (1977).
7. L.F. Lindoy, E. Tokel, L. Anderson y D.H. Busch. *J.Coord.*
Chem. 1,1 (1971).
8. D.C. Olson y J. Vasilevkis., *Inorg.Chem.* 10,463 (1971).
9. L. Fabbrizzi, A. Lari, A. Poggi y B. Seghi., *Inorg.Chem.*
21,2083 (1982).
- 10a) A. Cincuantini, R. Cini, R. Seeber y P. Zanella., *J.Electro-*
anal.Chem. 111,309 (1980).
b) *Ibid.* *Electroanal.Chem.* 134,65 (1980).
c) *Ibid.* *J.Electroanal.Chem.*, 121,301 (1981)
11. T. Sakura, J. Hongo y A. Nakaltara., *Inorg.Chem.Acta.* 46
- 12a) F. Beck, W. Dammert, J. Heiller y R. Polzter., *Z.Natur-*
forsch. 28,1009 (1979).

- b) C. Gosden, K.P. Healy y D. Pletcher. *J.C.S. Dalton*, N°8, 972 (1978).
13. P.J. McCarthy, R.J. Hovey, K. Ueno y A.E. Martell. *J. Am. Chem. Soc.* 77, 5820 (1955).
14. E. Rotondo, R. Pietropaolo, G. Tresoldi. *Inorg. Chim. Acta.* 17, 181 (1976).
15. Merck: "Métodos complexométricos de valoración con tritriplex", 3a. Ed. P. 32.
16. D.F. Evans, *J. Chem. Soc.* 2003 (1959).
- 17a) G. Mena, A. Alvarado, M. Villagrán y J. Costamagna. XIV Congreso Latinoamericano de Química, San José (Costa Rica), 1981. Res. 381 i).
- b) M. Otero C. "Equilibrio ceto-enol en algunas bases de Schiff". Tesis para optar al grado de Licenciado en Química, Universidad de Chile., 1981.
18. G.O. Dudek y R.H. Holm., *J. Am. Chem. Soc.* 83, 2099 (1961).
19. C.S. Marvel, S. Aspey, E. Dubbley., *J. Am. Chem. Soc.* 78, 4905 (1956).
20. L. Clugherty, J. Sousa, G. Wyman., *J. Org. Chem.*, 22, 462 (1957).
21. G.C. Percy., *Spectrochimica Acta.* 32A, 1287 (1975).
22. R.A. Condrate, K. Nakamoto., *J. Phys. Chem.* 42, 2590 (1965).
23. G.C. Percy y P.A. Thorton., *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 7, 599 (1971).

24. G.C. Percy, G.A. Foulds y D.A. Thornton., Spectrochimica Acta. 34A,1231 (1978)
25. G.C. Percy y D.A. Thornton., J.Inorg.Nucl.Chem. 34,3369 (1972).
26. Dudek y E.P. Dudek., Inorg.Nucl.Chem. Lett. 3,241 (1967)
27. G.C. Percy y Hodgson., Spectrochimica Acta. 32A,1291 (1976)
28. P. Gluchinsky, G.M. Mockler y E. Sinn., Spectrochimica Acta. 33A,1073 (1977).
29. K. Nakamoto, C. Udovich y J. Takamoto., J.Am.Chem.Soc. 29,3973 (1970).
30. J.A. Fanikan, K.S. Patel y J.C. Bailar Jr., J.Inorg.Nucl.Chem. 36,1547 (1974).
31. G.C. Percy., J.Inorg.Nucl.Chem. 37,2071 (1975).
32. J.R. Kincaid y H. Nakamoto., Spectrochimica Acta. 32A, 277 (1976).
33. H.T. Hutton y D.A. Thornton., J.Molec.Structure. 39,33 (1977).
34. G.A. Eoulds, G.C. Percy y D.A. Thornton., Spectrochimica Acta 36A,567 (1980).
35. A.B.P. Lever. "inorganic Electronic Spectroscopic" Elsevier (1968), P. 335.
36. V.B. Monhankumar, B.T. Thaker, R.K. Kohli y P.K. Bhattacharya. Bull.Chem.Soc. Japan 50,1482 (1977).
37. L. Sacconi., Coord.Chem.Rev. 1,264 (1960).
38. L. Sacconi, P.Paoletti y M. Ciampolini., J.Am.Chem.Soc. 85,411 (1963).

39. S.J. Gruber, C.M. Harris y E. Sinn., J.Inorg.Nucl.Chem. 30,1805 (1968).
40. R.S. Patel y J.C. Bailar Jr., J.Inorg.Nucl.Chem. 3,1339 (1971).
- 41a) V.I. Minkin, V.A. Kosobuski, B.J.A. Simkin, J.U.A. Zhdanov., J.Mol.Struct. 24,237 (1975).
- b) L.A. Kazltsyna, N.B. Kupletskava, L.L. Polstyanko, B.S. Kikot, Yu A. Kolesnik, A.P. Terentev. Zh.Obsch.Kh. 31, (1), 313 (1961).
42. J.Csazar., J. Acta Phys.Chem.Szeged. 28,35 (1982).
43. B.A. Jani, R.K. Kohli y P.B. Bhattacharya., J.Indian. Chem.Soc. 58,18 (1981).
44. J.C. Dearden y W.F. Forbes., Cand.J.Chem. 38,1837 (1960)
- 45a) T.N. Waters, P.E. Wright., J.Inorg.Nucl.Chem. 33,359 (1971)
- b) A.C. Braithwaite., T.N.Waters, Ibid. 37,1661 (1975).
46. A. Alvarado, G. Mena y J. Costamagna. Contribuciones, USACH, 57,41 (1982).
47. F. Cotton y R.G. Wilkinson. "Advanced Inorganic Chemistry". 4a. Ed., P. 814, John Wiley (1980).
- 48a) J. Lewis y R.A. Walton., J.Chem.Soc.(A) 1559 (1966).
- b) M.F. Iskander, L. Elsayed, A.F.M. Hefny y S.E. Zayan., J.Inorg.Nucl.Chem. 38,2209 (1976).
- c) M. Kato, H.B. Jonassen y J.C. Fanning., Chem.Rev. 64, 99 (1964).

49. R.S. Nicholson y I. Shain., Anal.Chem. 36,706 (1964).
50. R.S. Nicholson., Anal.Chem. 37,1351 (1965).
51. A.J. Fry. "Sintetic Organic Electrochemistry"., Ed. Harper and Row Pub. N.Y. (1972), Cap.3.
52. M.J. Villagrán, G.R. Mena y J.A. Costamagna., Bol.Soc. Chil.Quim. 27(2),16 (1982).
53. R.D. Bergman, J.R. Dorfman, J. Bordner, D.P. Rillena, P. McCarthy y G.D. Shields., J.Inorg.Biochem. 16,47 (1982).
54. B. Bosnich, R. Mason, P. Pauling, G.B. Robertson y M.L. Tobe., Chem.Commun. N°6 (1965), P. 97.
55. F. Wagner, M.T. Mocella, M.J.D. D'Aniello, A.H. Wang y E.K. Barefield. J.Am.Chem.Soc. 96,2625 (1974).
56. A.J. Bard y L.B. Faulkner. "Electrochemical Methods"., John Wiley N.Y. (1980), Cap.3,6 y 8.
57. E. Gileadi, E. Kirova-Eisner y J. Penciner. "Interfacial Electro-Chemistry"., Addison Wesley Pub. Co. (1972). Cap. 2,3 y 9.
58. J. Jahn y W. Vielstich., J.Electrochem.Soc. 109,9,489 (1962).
59. D.A. Corrigan y D.H. Evans., J.Electroanal.Chem. 106, 287 (1980).
60. Frantisk Operkar y Presimil Beran., J.Electroanal.Chem. 69,1 (1976).
61. N. Elmur, J.E. Sheats, W.E. Geiger y J.D. Holloway., Inorg.Chem. 18,1443 (1979).

62. Z. Galuz y R.N Adams., J.Phys.Chem. 67 ,866 (1963).
63. W.H. Reinmuth., Anal.Chem. 32,1891(1960).
64. V.G. Levich., "Physicochemical Hydrodynamics"., Printed-Hall, INC. Englewood Cliffs., N.J., 1962

APENDICE 1Voltametría Cíclica

En voltametría cíclica el potencial aplicado al electrodo de trabajo varía según una onda triangular, tal como se muestra en la figura siguiente:

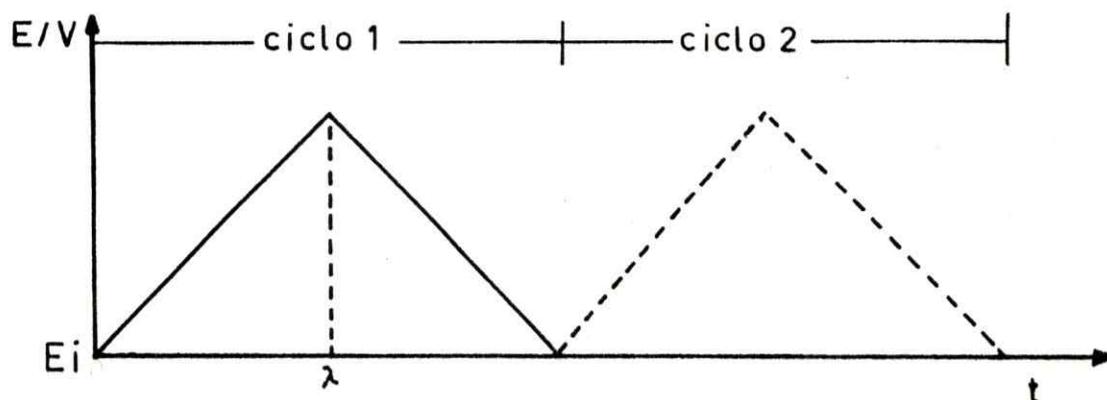
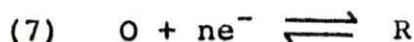


Figura 25. Variación del potencial aplicado al electrodo de trabajo.

Donde E_i es el potencial inicial y λ es el instante donde el barrido de potencial es invertido, generando un diagrama corriente potencial. Desde estos diagramas (voltamogramas), pueden obtenerse parámetros experimentales, que pueden ser utilizados en ecuaciones semi-empíricas de la corriente en función del potencial, diferentes para cada tipo de proceso del electrodo.

Los diferentes procesos del electródo que se pueden considerar son:

a) La reducción reversible de una especie oxidada O a una reducida R en un electródo plano.



Si consideramos que la velocidad del proceso reversible en un electródo plano es controlada por difusión y aplicando las condiciones de borde convenientes a la resolución de la segunda ley de Fick, es posible demostrar que:

$$(8) \quad C_O(o,t) = C_O^0 - \int_0^t \frac{i(\delta) d\delta}{nFA\{\pi D_O(t-\delta)\}^{1/2}}$$

$$(9) \quad C_R(o,t) = C_R^0 + \int_0^t \frac{i(\delta) d\delta}{nFA\{\pi D_R(t-\delta)\}^{1/2}}$$

donde δ es una variable auxiliar, D_O y D_R son los coeficientes de difusión de la especie oxidada y reducida respectivamente; C_O y C_R son las concentraciones iniciales de las especies oxidadas y reducidas, i es la corriente, A es el área del electródo y t es el tiempo.

Para un proceso reversible la ecuación de Nernst puede ser escrita como:

$$(10) \quad C_O(o,t) = \left(\frac{D_R}{D_O} \right)^{1/2} C_R(o,t) \exp J(t)$$

donde: $J(t) = \frac{nE}{RT} (E_t - E_{1/2})$.

Siendo $E_{1/2}$ el potencial de media-onda polarográfico, el cual se relaciona con el potencial de pico voltamétrico por:

$$(11) \quad E_{pc} = E_{1/2} - 1.1 \frac{RT}{nF}$$

Note que E_p es muy próximo a $E_{1/2}$, el cual está relacionado con el potencial estándar del electrodo por la siguiente expresión:

$$(12) \quad E_{1/2} = E_o + \frac{RT}{nF} \ln(D_R/D_o)^{1/2}$$

Haciendo C_R^o igual a cero y trabajando con las ecuaciones 2, 3 y 4 se llega a la siguiente expresión general:

$$(13) \quad \int_0^t \frac{i(t) d\delta}{nFA \pi D_o (t-\delta)^{1/2}} = \frac{1}{1+l} J(t)$$

Adaptando esta ecuación al método de voltametría cíclica obtenemos:

$$(14) \quad \int_0^t \frac{(z) dz}{(at-z)^{1/2}} = \frac{1}{1+l} J(t)$$

donde $a = nFv/RT$ el producto (at) es adimensional y proporcional al potencial (49):

$$(15) \quad at = nFv/RT = (nF/RT) (E_i - E)$$

Nicholson y Shain (49) resolvieron la ecuación (14) encontrando valores de $\chi(at)$ en función de (at) y elaboraron una tabla de valores de $\pi\chi(at)$ en función de $(E-E_{1/2}) \cdot n$. Los valores de $\chi(at)$ en función de (at) proporcionan un valor de corriente igual a:

$$(16) \quad i = nFA C_O^0 (\pi D_O a)^{1/2} \chi(at)$$

Como el valor de $\chi(at)$ es igual a 0,4463 para $(E-E_{1/2})$ correspondiente al pico de un voltamograma para un proceso reversible, obtenemos de la ecuación (16) la corriente de pico en Amperes:

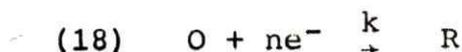
$$(17) \quad i_{pc} = 2,69 \cdot 10^5 n^{2/3} C_O^0 D_O^{1/2} v^{1/2} A$$

con i_{pc} en Ampere, A en cm^2 , C_O^0 en mol./cc, v en V/s y D_O en cm^2/s .

La ecuación 17 llamada de Randles-Sevcik permite calcular el coeficiente de difusión de la especie oxidada que es igual al de la especie reducida (para el caso particular de sistemas reversibles), conociendo experimentalmente los otros parámetros de la ecuación. El potencial de pico catódico (E_{pc}) que corresponde a la corriente máxima, ocurre cuando $(E_{pc} - E_{1/2}) \cdot n = 28,5$ mV, donde el $E_{1/2}$ es el potencial de media-onda polarográfico, dado en la ecuación 5. Un buen criterio para determinar la reversibilidad de un sistema es la diferencia el pico de potencial y el potencial de media-onda, el cual

debe ser igual a $0,0285/n$ V. Los siguientes criterios también son utilizados para diagnosticar la reversibilidad de un proceso: la razón de corrientes de pico anódico y catódico ($i_{pa}/i_{pc} = 1$), la razón $i_p/v^{1/2}$ debe ser constante e independiente de v , E_p independiente de v y la diferencia ($E_{pc} - E_{pa}$) = $59/n$ mV a 25°C .

b) La reducción irreversible en un electrodo plano



Una transferencia de carga totalmente irreversible considerando un proceso de reducción ocurre a un potencial más catódico que el potencial formal. La diferencia de los potenciales de pico puede ser bastante acentuada o el pico el anódico no es observado en el intervalo de potencial del experimento. La velocidad del proceso global es controlada por la transferencia de carga heterogénea.

Las condiciones de borde son semejantes a las aplicadas al proceso reversible. Una ecuación general se obtiene similar a la ecuación (14) con algunas modificaciones. La resolución de la misma y el modo de obtener valores más precisos, fue dada por Nicholson y Shain (49). Estos mismos autores elaboraron una tabla de funciones de la corriente $\pi\chi(bt)$ donde (bt) se relaciona al potencial por:

$$(19) \quad bt = \frac{(1-\alpha) n\alpha nF}{RT} (E - E_i)$$

El valor de b corresponde al valor de a para un proceso reversible.

$$(20) \quad b = \frac{(1-\alpha n_{\alpha})nFv}{RT}$$

Siendo α el coeficiente de transferencia para el proceso de electrodo y n_{α} el número de electrones involucrados en la etapa determinante de la velocidad de la reacción total, que involucra n electrones.

Una tabla elaborada por Nicholson y Shain (49) posibilita una serie de correlaciones experimentales. Así encontramos una relación entre el potencial de pico y otros parámetros experimentales.

$$(21) \quad E_p = E^{\circ} - \frac{RT}{\alpha n_{\alpha} F} \left[0.780 + \ln(D_o \alpha a)^{1/2} - \ln k_s \right]$$

donde E° es el potencial estándar de la cupla y k_s es la constante de velocidad heterogénea.

Obsérvese un corrimiento de E_p de $(30/n)\text{mV}$ en sentido catódico para un aumento de 10 veces de la velocidad de barrido. El mismo desplazamiento es observado para el potencial de medio-pico ($E_{p/2}$). Frecuentemente el potencial de medio-pico puede ser medido con mayor precisión que el potencial de pico. Una relación entre E_p y $E_{p/2}$ está dada por:

$$(22) \quad E_p - E_{p/2} = \frac{1.857 RT}{\alpha n_{\alpha} F}$$

Es posible relacionar también, el pico de corriente con el potencial de pico:

$$(23) \quad i_p = 0.227 nFA C_O^0 k_s \exp \left[\frac{-\alpha n \alpha F}{RT} (E_{p/2} - E^0) \right]$$

Esta ecuación muestra que un gráfico de $\ln i_p$ en función de $(E_{p/2} - E^0)$ a diferentes velocidades de barrido es lineal y permite el cálculo de α (a partir del coeficiente angular) y k_s (a partir del coeficiente lineal, o intersección con el eje de las ordenadas).

Reinmuth (63) mostró que la corriente inicial de pico es independiente de la velocidad de barrido y puede ser relacionada con el potencial inicial de barrido, esto es con E_i . De acuerdo con Reinmuth tenemos:

$$(24) \quad i = nFA C_O k_s \exp \left[\frac{-\alpha n \alpha F}{RT} (E - E_i) \right]$$

Nicholson y Shain demostraron que esta ecuación sólo es válida para corrientes inferiores a $0,1 i_p$.

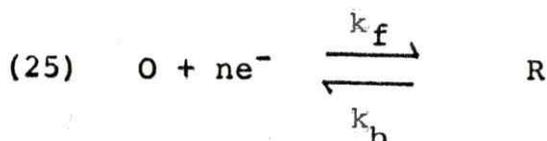
La importancia de la ecuación 24 reside en el hecho de permitir el cálculo de k_s y α cuando se desconoce el valor de E^0 del sistema, condición frecuentemente encontrada en sistemas de comportamiento irreversible.

En resumen, podemos decir que para una reacción de electródo irreversible (reacción de reducción):

- E_p se desplaza a potenciales más catódicos $(30/n)mV$ por cada aumento de $10 V/s$ de la velocidad de barrido.

- La razón $i_p/v^{1/2}$ es constante con v .
- Generalmente no se observa pico anódico.

c) Una reacción limitada simultáneamente por la transferencia de carga y por difusión (Cuasi-Reversible).



El grado de cuasi-reversibilidad es difícil de tratar teóricamente, por presentar múltiples variables. Un tratamiento aproximado para estos casos fue desarrollado por Nicholson (50).

Los criterios que permiten diagnosticar el comportamiento cuasi-reversible, son:

- a) E_p se desplaza con la velocidad de barrido del potencial.
- b) $|E_{pa} - E_{pc}|$ aproximadamente $(60/n)mV$ a medida que v disminuye.
- c) $i_p/v^{1/2}$ es virtualmente independiente de v .
- d) $(i_{pa}/i_{pc}) = 1$ cuando $\alpha = 0,5$
- e) El comportamiento del sistema tiende a la irreversibilidad a medida que la velocidad de barrido aumenta.

Estos criterios (a,b,c,d,e) serán aplicados para el diagnóstico de los procesos de electrodo estudiados en esta tesis.

Tratamiento de los voltamogramas cíclicos.

Para los voltamogramas cíclicos correspondientes a procesos monoelectrónicos y reversibles, que presentan línea de

base catódica y anódica bien definida, es posible medir directamente del gráfico los siguientes valores (ver fig. 27).

1. La corriente de pico catódico (i_{pc}) y la corriente de pico anódico (i_{pa}), obtenidas midiendo la distancia tomada verticalmente desde el máximo de corriente hasta el prolongamiento de la línea base.

2. El potencial de pico catódico (E_{pc}) y el anódico (E_{pa}), es decir, el potencial donde ocurre el pico de corriente catódico y anódico, respectivamente.

3. El potencial de media-onda ($E_{1/2}$) dado para el potencial cuyo valor de corriente corresponde al 85,17% de la corriente de pico.

4. ΔE_p que corresponde a la diferencia entre los potenciales de pico anódico y catódico, respectivamente.

Para los voltamogramas cíclicos que no presentan línea base bien definida, puede aplicarse el método de Nicholson (que permite el cálculo de las razones de corriente a partir de la relación:

$$(26) \quad i_{pc}/i_{pa} = \frac{i_{pc}(o)}{i_{pa}(o)} + \frac{0.485 i_{ps}(o)}{i_{pa}(o)} + 0.086$$

En la figura 28 se ilustra el significado de los diferentes componentes usados en la expresión anterior.

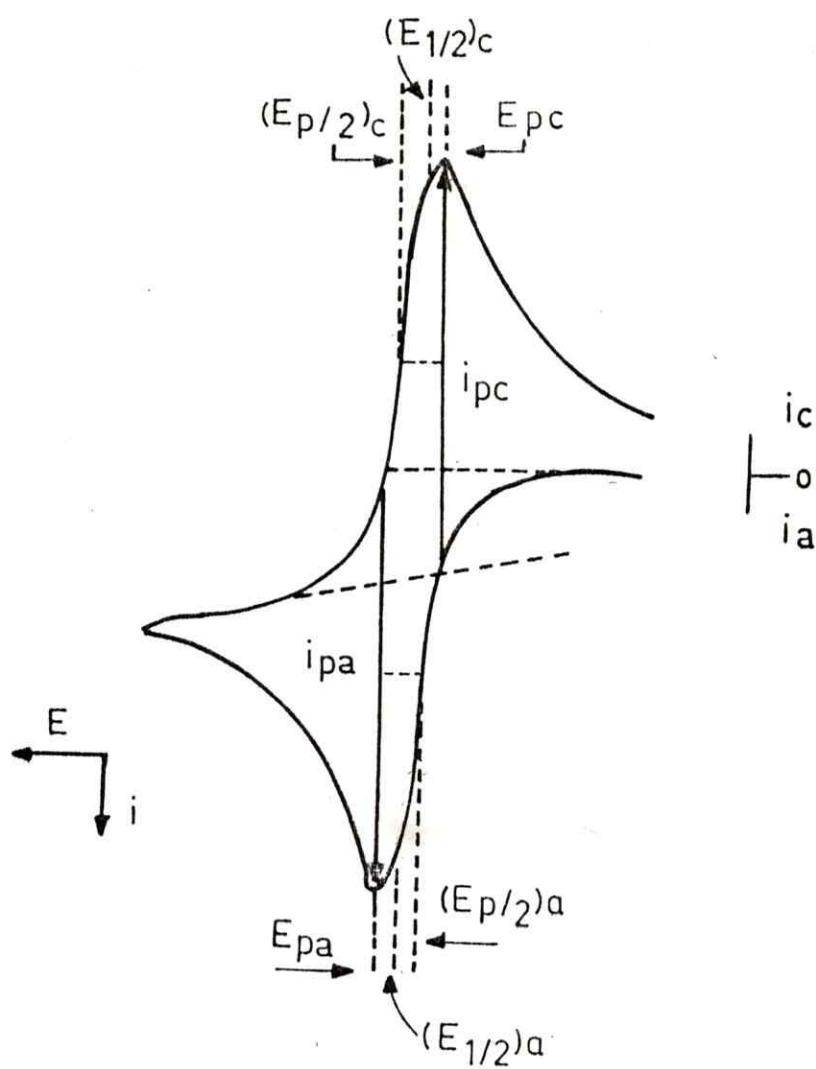


Figura 26. Parámetros obtenidos de un voltamograma cíclico con líneas de base anódica y catódica definidas, para un proceso reversible.

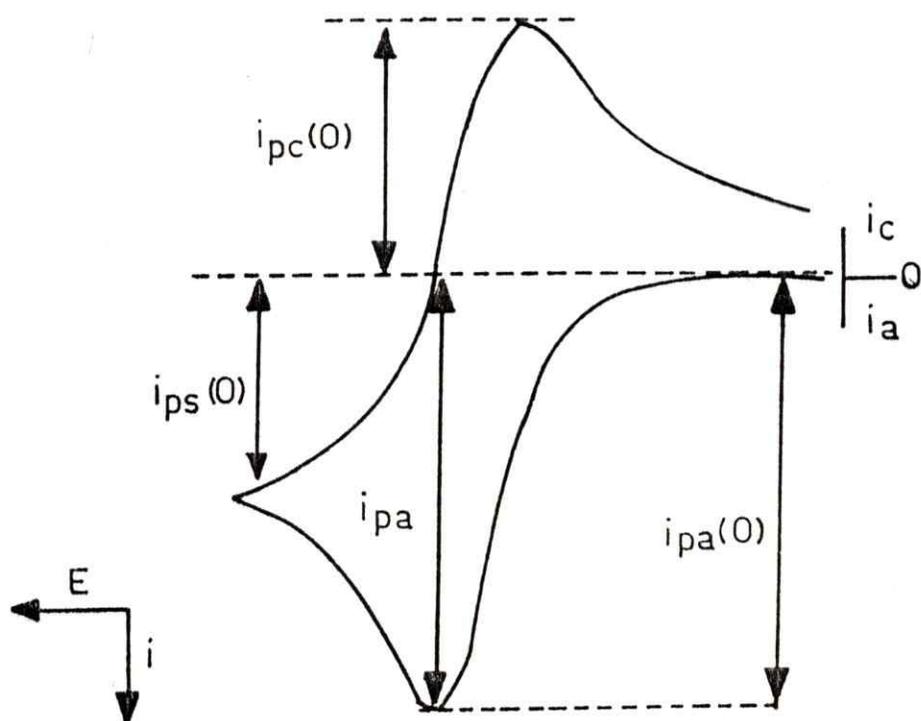


Figura 27. Parámetros para el cálculo de las razones corrientes de pico de un voltamograma en ausencia de línea base catódica para un proceso reversible.

APENDICE 2

Técnica de Disco Rotatorio (RDE)

1. Algunos alcances teóricos sobre "Electrodo de disco rotatorio."

La técnica de electrodo de disco rotatorio (RDE), consiste de un electrodo planar (generalmente, un disco circular), rotado mediante un eje perpendicular al plano de electrodo,

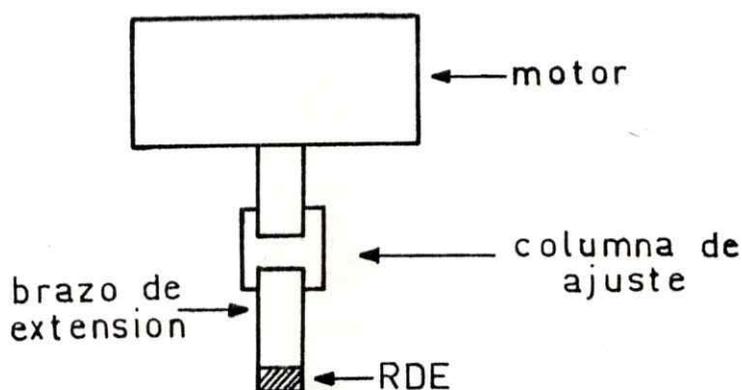


Figura 29. Esquema general de un sistema con electrodo de disco rotatorio.

Las complicaciones teóricas, para describir un sistema de este tipo, nacen de la imposibilidad de obtener las soluciones analíticas exactas, para las complejas relaciones hidrodinámicas involucradas en una solución agitada.

Una solución a la situación anterior fue dada por Levich (64), quién demostró que la velocidad de transporte de masa a la superficie del electrodo es independiente de la distancia del eje de rotación. De esta forma la concentración sobre la superficie del electrodo (C^e) es igual en todas partes de dicha superficie.

Para investigar la cinética de un proceso de electrodo, el transporte de masa (m.t.) debe ser más rápido que el transporte de carga (c.t.). Con el RDE la velocidad de transporte de masa (m.t.) puede ser regulado mediante la velocidad de rotación del disco. Uno podría, de esta forma, determinar velocidades de transferencia de carga muy rápidas, por el aumento en la velocidad de rotación del RDE.

Sin embargo, el aumento en la velocidad de rotación del disco se encuentra limitada por el tipo de flujo que genera en el fluido. En general, todas las relaciones que están resueltas, suponiendo un flujo laminar de transporte de masa; pero a velocidades muy altas el flujo de fluido a la superficie del electrodo se hace turbulento y todas las relaciones basadas en un flujo laminar no son válidas (ver figura 30).

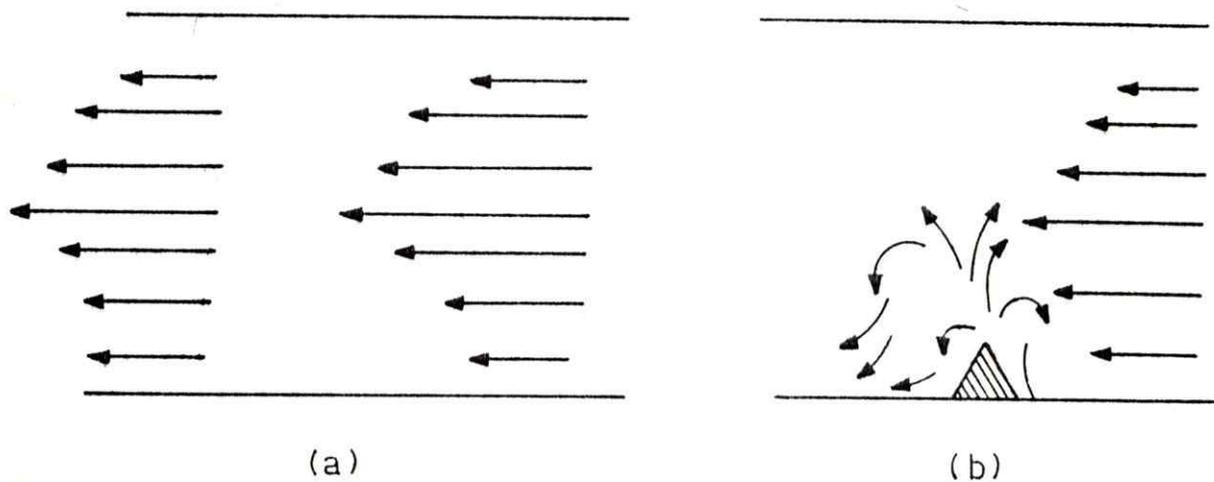


Figura 29. Tipos de flujo a la superficie del electrodo:
a) Flujo laminar
b) Flujo turbulento

Por todo lo anterior la rotación del disco debe ser tal que no exista flujo turbulento. De acuerdo con Levich, un transporte de masa de flujo laminar se obtiene con valores del número de Reynolds (Re) entre 10^4 y 10^5 . Este parámetro adimensional de Reynolds está dado por:

$$(27) \quad Re = r^2 \omega / \nu$$

donde:

r = radio del disco en cm.

ω = velocidad angular del disco

ν = viscosidad cinemática del medio.

De acuerdo con Levich la corriente en estas condiciones está dada por la siguiente expresión:

$$(28) \quad i_{\ell} = 0.55 a^{-1} n F D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} (C_o - C^e)$$

donde:

n = número de electrones

C_o = concentración en el seno de la solución

C^e = concentración en la superficie del electrodo

ω = velocidad angular de rotación en Rad./sec.

Ahora si C^e tiende a cero la corriente tiende a un máximo, obteniéndose la expresión para la corriente límite como:

$$(29)' \quad i_{\ell} = 0.62 n F D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} C_o.$$

Si en la expresión anterior hacemos $(0.62 n F D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} C_o = B)$ llegamos a la expresión conocida como la Ley de Levich.

$$(30) \quad i_{\ell} = BC_0 \omega^{1/2}$$

La Ley anterior está indicando que en todo experimento de RDE se debe cumplir que la corriente límite sea proporcional a la velocidad de rotación del disco. Mayores antecedentes teóricos sobre RDE se pueden consultar en la referencia (60)

2. Aplicación del RDE a la obtención de parámetros cinéticos.

a) Orden de reacción. Para reacciones de primer orden se puede obtener una expresión, mediante la cual es posible discriminar, entre las diferentes contribuciones involucradas en el proceso del electrodo.

$$(31) \quad 1/i_{\ell} = \frac{1}{BC_0 \omega^{1/2}} + \frac{1}{i_k}$$

Por lo que desde un gráfico de $1/i$ en función de $1/\omega^{1/2}$ a varios sobrepotenciales, podemos extraer la siguiente información:

1) La obtención de líneas rectas, paralelas, es indicativo de que estamos en presencia de una reacción de primer orden en el reactivo que difunde.

2) Si obtenemos líneas rectas que extrapoladas a velocidad angular infinita tienen intercepto cero, estamos ante un proceso controlado únicamente por difusión.

3) Si por el contrario, obtenemos líneas rectas que extrapoladas presentan un intercepto positivo, esto indica que estamos ante un proceso controlado por difusión y cinética. En este caso es posible calcular la corriente cinética (i_k) y evaluar posteriormente la constante de velocidad de primer orden, por medio de la siguiente expresión:

$$(32) \quad i_k = nFAkC_0$$

b) Gráficas de Tafel. De las gráficas de Tafel es posible evaluar parámetros cinéticos, tales como: pendiente de Tafel (b), coeficiente de transferencia electrónica (α), y extrapolando a sobrepotencial cero, es decir, en el potencial de equilibrio podemos obtener la corriente de intercambio (i_0) que nos entrega información acerca de la rapidez del proceso de electrodo, encontrándose en general, que para procesos de electrodo rápidos i_0 es mayor a 10^{-4} A/cm² (56).

Glosario de abreviaciones y símbolos

A	=	Area efectiva del electródo de trabajo (cm^2)
a_x	=	Actividad de la especie x
b	=	Pendiente de Tafel (mV/dec)
C^O	=	Concentración analítica de la especie x
C^O_O	=	Concentración inicial de especie oxidada
C^O_R	=	Concentración inicial de especie reducida
D	=	Coeficiente de difusión (cm^2/s)
D_O	=	Coeficiente de difusión de la especie oxidada
D_R	=	Coeficiente de difusión de la especie reducida
DMF	=	Dimetilformamida
\bar{e}	=	Electrón, carga del electrón
E	=	Potencial
ΔE	=	Diferencia de potencial
ΔE_p	=	Separación entre los potenciales de pico
$E_{1/2}$	=	Potencial de media-onda polarográfico
E_p	=	Potencial de pico
E_{pa}	=	Potencial de pico anódico
E_{pc}	=	Potencial de pico catódico
$E_{pa/2}$	=	Potencial para $i = i_{pa/2}$
$E_{pc/2}$	=	Potencial para $i = i_{pc/2}$
E^O	=	Potencial estándar
ECS	=	Electródo de calomel saturado
ESR	=	Resonancia de spin electrónico
F	=	Constante de Faraday

i	=	Corriente
I	=	Densidad de corriente
I_L	=	Corriente límite
i_p	=	Pico de corriente
i_{pa}	=	Corriente de pico anódico
i_{pc}	=	Corriente de pico catódico
IR	=	Infrarrojo
k_s	=	Constante de velocidad de la reacción heterogénea (cm/s)
MB	=	Magnetón de Bohr
n	=	Número de electrones que participan en la reacción de transferencia de carga
N	=	Número de Avogadro
O	=	Especie oxidada
Q	=	Cantidad de carga
R	=	Especie reducida (o constante de los gases)
ROE	=	Electròdo de disco rotatorio
RMN	=	Resonancia magnética nuclear
Rpm	=	Revoluciones por minuto
v	=	Velocidad de barrido del potencial (V/s)
UV	=	Ultravioleta
t	=	Tiempo
T	=	Temperatura
α	=	Coeficiente de transferencia electrónica
ω	=	Velocidad de rotación

