

UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES

Departamento de Química



ESTUDIO ESPECTROSCOPICO DE COMPLEJOS

DE Fe(III) Y DE Ni(II)

Trabajo de Investigación para optar al título de  
Licenciado en Química

Profesor Guía :

Dr. J. A. Costamagna S.

LUIS REPATO SARRIENS BADAÍ

( 1975 )

## I N D I C E

|  | Pág. |
|--|------|
| CAPITULO I INTRODUCCION .....                                | 1    |
| CAPITULO II ANTECEDENTES .....                               | 2    |
| 2.1 Los ácidos hidroxámicos .....                            | 2    |
| 2.2 los ácidos hidroxámicos como orientores .....            | 4    |
| 2.3 Compuestos de coordinación con ácidos hidroxámicos ..... | 5    |
| 2.4 Estudio espectroscópico de los complejos .....           | 7    |
| 2.5 Espectros I.R. de los ácidos hidroxámicos ....           | 20   |
| CAPITULO III PARTE EXPERIMENTAL .....                        | 23   |
| CAPITULO IV RESULTADOS Y DISCUSION .....                     | 24   |
| 4.1 Espectros electrónicos .....                             | 25   |
| 4.2 Espectros I.R. ....                                      | 32   |
| CAPITULO V CONCLUSIONES .....                                | 34   |
| BIBLIOGRAFIA .....   | 35   |

## ABREVIATURAS

Las abreviaturas usadas en el texto, excepto las indicadas en los lugares correspondientes, son las siguientes :

|            |   |  |
|------------|---|--|
| AKI        | = | Índice acetarohidrománico                    |
| AIYE       | = | Índice levulerohidrománico                   |
| BuOH       | = | alcohol butílico                             |
| EtOH       | = | alcohol etílico                              |
| R          | = | radical alquílico o arílico                  |
| $\epsilon$ | = | coeficiente de extinción molar               |
| KK         | = | kilohertz ( 1 KK = 10 000 cm <sup>-1</sup> ) |
| A          | = | 10 Sq  |

## RESUMEN

---

Se discuten los espectros de transferencia de carga de los complejos de los ácidos estereohidroxámicos e isovalerohidroxámico con Fe(III) en solución. Se determina cuantitativamente el grado de distorsión del octaédrico en complejos con ligandos mezclados. Se discuten los espectros infrarrojos de los complejos de los ácidos mencionados con Fe(III), Ni(II) y Cu(II).

## SUMMARY

---

The charge transfer spectra of the complex compounds of stereohydroxamic and isovalerohydroxamic acids with the Fe(III) ion in solution are discussed. The degree of distortion from octahedral symmetry was quantitatively evaluated for mixed ligand complexes. The I. R. spectra of the solid complexes of Fe(III), Ni(II) and Cu(II) and these acids are discussed.

## CAPITULO I

### INTRODUCCION

Aunque los ácidos hidroxámicos fueron descubiertos por Louren<sup>1/</sup> ya en 1869, solo recientemente han adquirido importancia. Esta se debe fundamentalmente a su gran capacidad de formar complejos metálicos. Su uso ha sido intensamente estudiado desde el punto de vista analítico. Así, por ejemplo, Bass y Yee<sup>2/</sup> informan de muchos ácidos hidroxámicos que tienen caracteres de reactivos analíticos para el reconocimiento colorimétrico de iones metálicos. Por otra parte, Coenra y Zumea<sup>3/</sup> dan cuenta de métodos para la detección y determinación de ácidos carbonílicos en solución acuosa por la formación, catalizada por Ni(II), de ácidos hidroxámicos, y posterior reacción con Fe(III).

Actualmente se encuentra en estudio por científicos soviéticos el uso de ácidos hidroxámicos en los procesos de concentración de minerales por flotación. Así es como algunos han dado excelentes resultados en colectores en la flotación de minerales oxidados <sup>4/</sup>, <sup>5/</sup>.

Parece evidente que la estructura de los complejos que forman los colectores con el metal tiene una marcada influencia sobre la capacidad colectora de los ácidos hidroxámicos. Sin embargo este aspecto no ha sido muy bien estudiado en las publicaciones que se han presentado sobre esta materia.

De esta manera se ha creído conveniente iniciar el estudio de los complejos de los ácidos hidroxámicos y algunos metales, principalmente Fe(III), desde el punto de vista estructural y a través de métodos espectroscópicos.

## CAPITULO II

### ANTECEDENTES

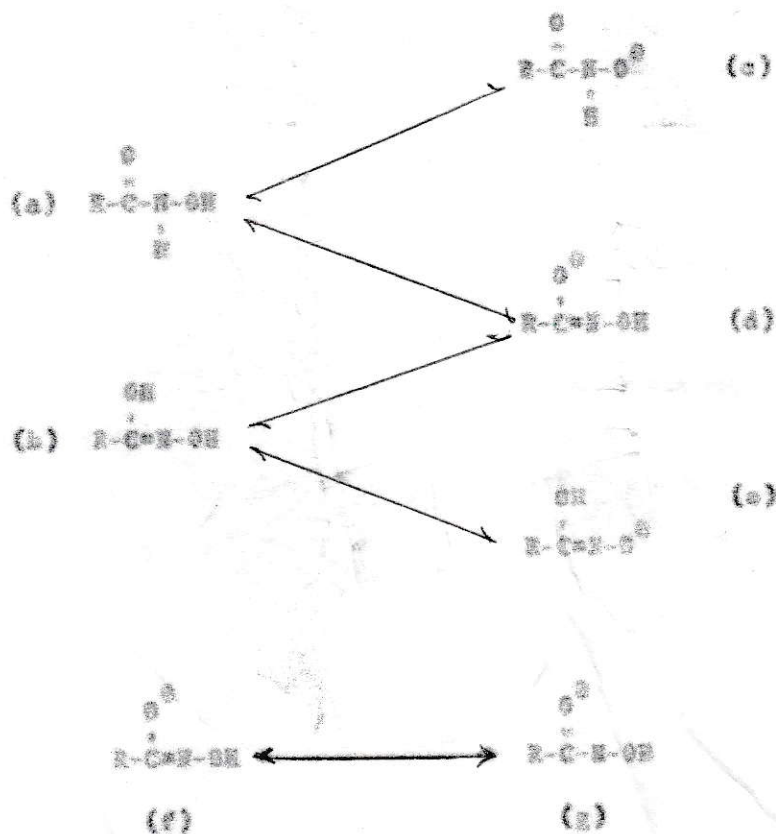
#### 2.1. Los ácidos hidroxámicos

Louren<sup>5/</sup> ha considerado dos formas tautoméricas para estos compuestos (ver figura en la página 3) : (a) y (b), pero finalmente se ha inclinado por la estructura (b). Sus argumentos, basados exclusivamente en reacciones químicas no se consideran válidos hoy. Posteriormente Exner<sup>7/</sup>, por estudios de espectroscopia en el infrarrojo, ha demostrado que el corrimiento observado en la banda correspondiente al estiramiento C-O de los ácidos hidroxámicos, con respecto a la misma vibración en otros compuestos carbonílicos, pueda ser una consecuencia de la formación de puentes de hidrógeno en el ácido, y no necesariamente debida al predominio de la estructura (b). Madal y Praversch<sup>8/</sup>, por un estudio de los espectros infrarrojos en el estado cristalino y en solución, llegan a la conclusión de que la forma (a) es la más importante. Por último, Exner<sup>9/</sup> ha probado la existencia de la forma (a) por medidas de espectroscopia de m. n. r. Efectivamente, se ha observado que la señal del hidrógeno unido al nitrógeno aparece ensanchada, como se esperaba de la forma (a), pero no se detectan señales ni débiles asignables a la forma (b).

De las dos formas tautoméricas (a) y (b), podrían derivarse tres formas para los enlaces : (c), (d) y (e).

Exner y colaboradores<sup>9/</sup>, han tratado de resolver la estructura del anillo de estos ácidos recurriendo a distintos métodos. Del estudio de los espectros infrarrojos han comprobado la existencia de los enlaces O-H y C=O. Del espectro en la zona del ultravioleta han concluido que la modificación en el espectro observada al su-

mentar el pH, se debe a la pérdida de un protón que estaba unido a un átomo de nitrógeno. Al considerar las constantes de acidez de los distintos derivados concluyen asignando al anión la estructura mesomérica (f) y (g) :



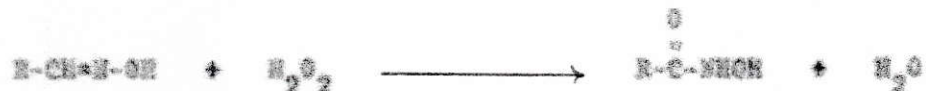
En lo que se refiere a la obtención de los ácidos hidroxámicos, se pueden señalar como los métodos más usuales los siguientes:

- I Por reacción de hidroxilamina con derivados de ácidos carbonílicos :



- II Oxidación de aldexinas, aminas, aldehído amoniaco, amidas y

nitriles con agua oxigenada o con ácido persulfúrico.



iii Adición de hidroxilamina a cetona



## 2.2. Los ácidos hidroxámicos como colectores

Uno de los problemas más urgentes que enfrenta la mineralurgia es la separación de los minerales oxidados por flotación. En este método de concentrado lo fundamental son las características superficiales de las partículas sólidas que se quieren flotar. Actualmente se conocen muchos reactivos capaces de revestir selectivamente partículas de sulfuros metálicos, de modo que se estimule su flotabilidad. Sin embargo estos reactivos, llamados colectores, no son adecuados para flotar minerales oxidados. (Óxidos u oxisales).

De las distintas formas de interacción del colector con el mineral la más importante es la que se establece a través de la formación de un complejo superficial. Las características de los ácidos hidroxámicos inducen a pensar que pueden resultar buenos colectores. Efectivamente, Corleviski y colaboradores<sup>5/</sup>, lo mismo que Maslov y Podchaimova<sup>4/</sup> concluyen que el colector IM-59, tiene grandes perspectivas en la flotación de minerales no sulfurados. Este colector, del cual posteriormente se han hecho muchos otros estudios, consiste en sales de sodio de ácidos alquilhidroxámicos, obtenidos por la reacción de ésteres metílicos de ácidos carboxílicos con 7 a 9 átomos de carbono con hidroxilaminas. Este colector es técnicamente muy interesante, principalmente debido a su facilidad





des hidroxámicos aromáticos, N-sustituídos y heterocíclicos<sup>2/</sup>.

Otra de las aplicaciones analíticas de los ácidos hidroxámicos es la detección de ácidos grasos superiores. Kurona y colaboradores<sup>11/</sup> establecieron un método para la determinación colorimétrica de ácidos hidroxámicos derivados de ácidos grasos superiores, usando la sal compleja con relación metal : ligante de 1 : 1, que se forma a pH = 2 con el Fe(III). Connors y Munson<sup>3/</sup> comprobaron a través de un estudio de cinética en fase acuosa, que es posible hacer este análisis específico para ácidos alifáticos, catalizando la reacción con Ni(II), obteniéndose así resultados negativos para los ácidos aromáticos y los aminoácidos.

Los espectros en la zona del visible han sido estudiados por Christian y colaboradores<sup>12/</sup>. Las especies estudiadas fueron los complejos formados por el ácido benzohidroxámico y el ión Fe(III). Informan que a pH bajo aparece un compuesto de color violeta con una banda en 526 mμ y  $\epsilon = 1.450. - \text{lt cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , que corresponde al complejo 1 : 1. A pH superior, y con exceso de ácido benzohidroxámico, el máximo se corre a 480 mμ (teniendo este máximo un coeficiente de extinción molar de  $2.850,0 \text{ lt cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ), sobre pH = 3 precipita  $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO.NHO})_3$ . Kurona y colaboradores<sup>11/</sup> determinaron que los sales de Fe(III) formaban con los ácidos hidroxámicos derivados de ácidos grasos superiores sales complejas en razón 1 : 1 (máx. = 525 mμ), a pH = 2, 2:1 (máx. = 495 mμ) y 3:1 (máx. = 485 mμ) a pH = 5.

El único estudio cristalográfico que se ha hecho de los complejos de los ácidos hidroxámicos es el realizado por Mizukami y Nagata<sup>13/</sup> sobre la estructura del complejo sólido de níquel,  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CS.NHO})_2$ . Estos investigadores establecieron por estudios cristalográficos de rayos X que el complejo se forma a través de los átomos de oxígeno y de azufre, en forma de quelato, que el complejo es planar, que existen dos isómeros estructurales y que en

estos sólidos se producen fuertes enlaces por puentes de hidrógeno intermoleculares, entre átomos de nitrógeno y de oxígeno de dos moléculas adyacentes. También se estableció que la longitud del enlace C-S indica un considerable carácter de doble unión (ver figura 2.1.).

De lo discutido más arriba se puede notar que han sido muy bien estudiados los espectros de los complejos con ácidos hidroxámicos en la zona del visible, principalmente con motivos analíticos y siempre en solución. No se han discutido, sin embargo, los espectros en la región del ultravioleta, ni tampoco en el infrarrojo, para el caso de sólidos.

Debido fundamentalmente al amplio uso que se hace actualmente del Fe(III) como detector de ácidos hidroxámicos y a que su espectro en la región visible ha sido tan estudiado, es que se ha creído conveniente empezar la discusión de estos complejos con el ión Fe(III). También se estudiarán los complejos de Ni(II) y de Cu(II) con los ácidos hidroxámicos con objeto de determinar los valores de  $10 Dq$  y las estructuras, respectivamente, de los complejos de Fe(III) y ácidos hidroxámicos. Por esta razón se darán en esta sección algunos antecedentes espectroscópicos de las iones Fe(III) y Ni(II).

## 2.4. Estudio espectroscópico de los complejos

### 2.4.1. Complejos de Fe(III)

La configuración electrónica del Fe(III) es  $d^5$ . La mayoría de los estudios de espectroscopía publicados sobre complejos de esta configuración se refieren al ión isoelectrónico Mn(II).

La explicación de los espectros electrónicos de estos complejos requiere, al menos como punto de partida, del uso de la teoría del campo cristalino, que ha sido ampliamente desarrollada por Tanabe y Sugano<sup>15/</sup>. En la aproximación de Campo Fuerte de esta teo-

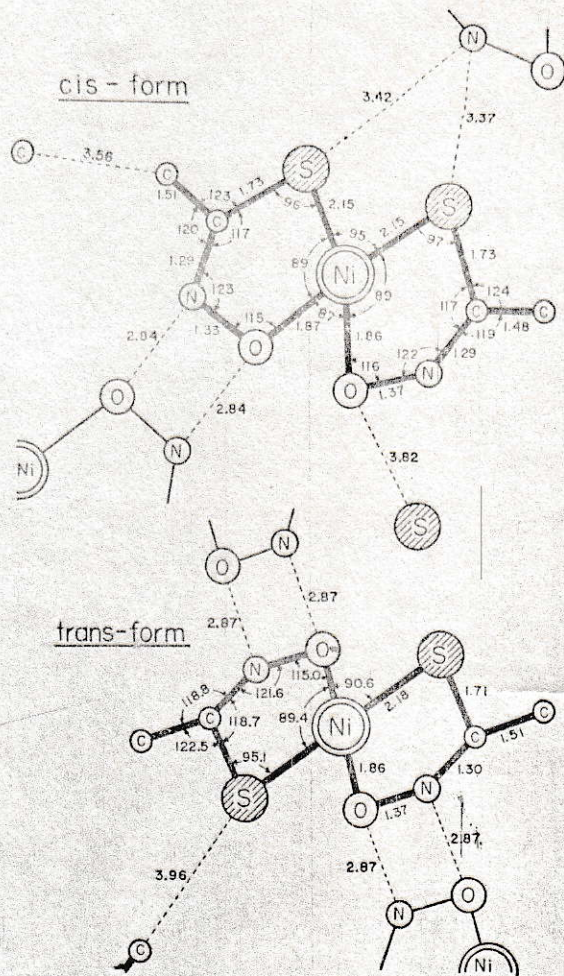


Fig. 2.1

Estructura de cis y trans aceto tiohidroxamato de Ni(II)

ría se considera primero el campo cristalino cúbico actuando sobre los electrones de valencia del ión central. Esta perturbación levanta la degeneración de los orbitales  $d$  y los divide, en el caso de complejos octaédricos en un triplete inferior de orbitales,  $d_x$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$ ), de simetría  $T_{2g}$ , y un doblete superior de orbitales,  $d_y$  ( $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ ). Luego de acomodar los electrones en estos orbitales, se introducen las interacciones coulombianas entre ellos, como una segunda perturbación del hamiltoniano de tipo hidrogenoide. Al resolver las ecuaciones correspondientes por el método de las perturbaciones, se encuentra que los niveles energéticos de los distintos términos quedan expresados en función de los parámetros  $A$ ,  $B$ ,  $C$ , y  $10 Dq$  ( $A$ ,  $B$  y  $C$  son combinaciones lineales de los integrales de Slater, introducidas por Racah).

El estado fundamental en los complejos de estos iones es  ${}^6A_{1g}$ . El resto de los términos espectroscópicos derivados de esta configuración está formado por cuadrupletes y dobletes.

Debido a la regla de selección de multiplicidad de espín, que prohíbe transiciones entre estados de distinta multiplicidad de espín, no deberían producirse transiciones entre algún estado base y algún estado excitado.

Sin embargo, vía acoplamiento espín orbital, se producen en los complejos octaédricos transiciones prohibidas por espín desde el nivel  ${}^6A_{1g}$  a los términos cuadrupletes. Naturalmente la intensidad de estas bandas es muy baja ( $\approx 10^{-2}$  lt cm $^{-1}$  mol $^{-1}$ ). Para complejos tetraédricos la prohibición de Laporte no es tan rígida<sup>22/</sup> (mezcla de orbitales  $d$  y  $p$ ) y las intensidades son algo mayores ( $\approx 1 \times 10$  lt cm $^{-1}$  mol $^{-1}$ ).

Un aspecto interesante de las energías de los distintos términos es que hay varias que no contienen el parámetro  $10 Dq$ . Estas corresponden a los términos  ${}^4A_{1g}$  y  ${}^4E_g$ , que provienen del  ${}^4D$

y son degenerados, a  ${}^6E_g$  que proviene del  ${}^6D$  y a  ${}^6A_{1g}$  que proviene de  ${}^6F$ .

La resolución de las matrices de Tanabe y Sugano da la energía de los términos en el complejo :

$${}^6A_{1g}({}^6D) = - 35B$$

$${}^6A_{1g}({}^6G) = - 25B + 5C$$

$${}^6A_{2g}({}^6F) = - 13B + 7C$$

O, si se usa el término  ${}^6A_{1g}$  como referencia haciendo su energía igual a cero :

$${}^6A_{1g}({}^6D) = 0$$

$${}^6A_{1g}({}^6G) = 10B + 5C$$

$${}^6A_{2g}({}^6F) = 17B + 7C$$

Los términos  ${}^6E({}^6D)$  y  $({}^6D)$  y  ${}^6E({}^6G)$  interactúan, y la matriz que da cuenta de sus energías es :

$$\begin{matrix} {}^6E({}^6D) \\ {}^6E({}^6G) \end{matrix} \begin{bmatrix} - 27B + 5C - E & - 2 \sqrt{3} B \\ - 2 \sqrt{3} B & - 21B + 5C - E \end{bmatrix} = 0$$

O, si se usa la energía de  ${}^6A_{1g}$  como referencia :

$$\begin{matrix} {}^6E({}^6D) \\ {}^6E({}^6G) \end{matrix} \begin{bmatrix} 10B + 5C - E & - 2 \sqrt{3} B \\ - 2 \sqrt{3} B & 17B + 5C - E \end{bmatrix} = 0$$

La resolución de esta matriz nos da las energías relativas de los términos  ${}^4E({}^4D)$  y  ${}^4E({}^4G)$ .

Las bandas correspondientes a transiciones independientes de  $B_2$  son fácilmente asignables debido a su forma aguda, relación con  $D_2$  y  $E_2$ . Así es posible determinar de una manera experimental las energías correspondientes a los términos independientes de  $B_2$  y por lo tanto calcular los valores de B y de C para el metal en el complejo.

El resto de las transiciones tienen energías que se pueden calcular como función de A, B,  $10 D_2$  y por lo tanto son más difícilmente asignables.

El método usado por Hecht y colaboradores<sup>16/</sup> para calcular las energías de las transiciones consiste en :

- 1) Corregir las matrices de Tanabe y Sugano, de modo que el estado fundamental,  ${}^6A_{1g}$ , tenga energía igual a cero (o sea, se usa como estado de referencia), restando en los elementos de la diagonal principal la energía de  ${}^6A_{1g}$  ( - 35 B );
- 2) dividir todos los elementos de cada matriz por C de modo que la energía quede expresada en unidades de C y como función de B/C y de  $10 D_2/C$ ;
- 3) hacer variar B/C desde el valor correspondiente para el ión libre gaseoso. También se hace variar  $10 D_2/C$  en los términos que lo contienen, hasta encontrar un buen acuerdo con los valores experimentales.

Así, por ejemplo, para el  $Mn(H_2O)_6^{2+}$  se hizo el cálculo de las energías de los términos  ${}^4E({}^4D)$ ,  ${}^4E({}^4G)$  por este método.

El mejor acuerdo se encontró para B/C = 0,18, lo que nos permitió asignar la banda en  $29740 \text{ cm}^{-1}$  a la transición desde el estado fundamental a  ${}^4E({}^4D)$  (calculado  $29900 \text{ cm}^{-1}$ ) y las bandas en

24360  $\text{cm}^{-1}$  y en 25275  $\text{cm}^{-1}$  a la transición hasta  ${}^6E_g({}^6G)$  (calcula da 25200  $\text{cm}^{-1}$ ). No se explicó, sin embargo el doblamiento ob servado.

Los resultados obtenidos por estos autores son bastante bue nos ya que existe acuerdo entre los valores calculados y los ob servados para la mayoría de las transiciones. Así también se cal culan los parámetros B y C para el ión complejo y el valor de 10 Eq.

Anteriormente Orgel<sup>25/</sup> había calculado las energías de las distintas transiciones para el  $\text{Mn(II)}$  en un campo cúbico, usando las matrices de Tanabe y Sugano con los valores de B y de C corres pondientes al ión gaseoso libre. En seguida él corrigió los vale res de las energías calculadas corriéndolas como un todo (aumentán doles en un valor dado). Este método es más rudimentario y adole ce de dos defectos fundamentales :

- 1) No todas las transiciones dependen en la misma forma de B y de C, por lo tanto no es correcto este corrimiento;
- 2) no permite determinar B y C para el ión metálico acoplado.

El valor de las interacciones interelectrónicas se verá afectado al ocurrir deformaciones de los orbitales del ión libre. Una causa fundamental de deformación se encontrará en la unión covalen te que se establece entre los orbitales del ión central y los de los ligandos. Este efecto ha sido considerado por Kaldé y Fryce<sup>17/</sup> quienes hicieron notar que solo los orbitales d que apuntan frente a los ligandos serán afectados en forma apreciable, toda vez que solo es importante el enlace sigma. En el tratamiento simple de orbitales moleculares, el efecto de la covalencia se considera des cribiendo cada uno de los orbitales electrónicos como una combina ción lineal apropiada de los orbitales d y de los de los ligandos:

$$\cos \theta |3d\rangle + \sin \theta |c\rangle,$$



en que  $|c\rangle$  corresponde a una combinación lineal apropiada de los orbitales sigma de los ligantes.

Ya que la mayor parte de la contribución de la repulsión interelectrónica coulombiana proviene de las nebulas de carga en las proximidades del núcleo del átomo central, puede ser una aproximación razonable en la evaluación de las integrales de Coulomb y de intercambio reemplazar la parte radial de los orbitales d por  $\cos\theta$  veces el original y despreciar la contribución del segundo término en la ecuación anterior. Podemos definir un "parámetro de covalencia",  $s = 1 - \cos^2\theta$ . De esta manera la matriz correspondiente a  ${}^2E({}^2B, {}^2G)$  se modifica de la siguiente manera:

$$\begin{array}{l} {}^2E({}^2B) \\ {}^2E({}^2G) \end{array} \left[ \begin{array}{cc} 9B_0 + 3C_0 + 4B' + 2C' & -2\sqrt{3}B' \\ -2\sqrt{3}B' & 6B' + 3C + 4B'' + 2C'' \end{array} \right] = 0$$

en que  $B' = B \cos^2\theta$ ,  $B'' = B_0 \cos^4\theta$ ,  $C' = C_0 \cos^2\theta$  y  $C'' = C_0 \cos^4\theta$  o también:

$$\begin{array}{l} {}^2E({}^2B) \\ {}^2E({}^2G) \end{array} \left[ \begin{array}{cc} 13B + 5C - s(4B + 3C) & 2\sqrt{3}B - s2\sqrt{3}B \\ 2\sqrt{3}B - s2\sqrt{3}B & 13B + 5C - s(22B + 7C) \end{array} \right] = 0$$

De esta manera ha sido posible expresar la energía de las transiciones desde  ${}^2A_{1g}$  a  ${}^2E({}^2B)$  y  ${}^2A_{1g}({}^2G)$  como función del parámetro de covalencia  $s$ , usando los valores de  $B$  y  $C$  para el ión libre.

Se observó que para  $s = 0,09$  a  $0,10$  se obtenía un buen acuerdo entre las transiciones observadas y las calculadas siendo la separación energética entre  ${}^2E({}^2G)$  y  ${}^2A_{1g}({}^2G)$  de aproximadamente  $100 \text{ cm}^{-1}$ .

Este método ha sido aplicado por Pappalardo al cálculo de otras transiciones<sup>1B/</sup> en  $\text{NaCl}_2$  y  $\text{NaBr}_2$ . Cada parámetro del íon libre se transfirió según su cálculo en tres, de acuerdo a que las funciones de onda correspondientes a un término determinado involucran funciones de onda  $d_x$ ,  $d_y$  ó mezcla de ambas.

Así por ejemplo, en el cálculo de la matriz de  $1 \times 1$  para  ${}^2A_1$ , se considera la función determinantal  $\gamma = (xy, yx, zx, x^2, x^2-y^2)$ , que es la única que se puede asociar a dicho término de sí matriz.

La repulsión interelectrónica dentro de una configuración está dada por :

$$E(\gamma) = \langle \gamma | 1/r_{ij} | \gamma \rangle$$

la cual se suma sobre todos los pares electrónicos dentro de  $\gamma$ .

Esta suma se expresa como una suma de integrales de Coulomb  $J(a, b)$  menos una suma de integrales de intercambio,  $K(a, b)$  :

| (a,b)            | $J(a,b)$           | $K(a,b)$     |
|------------------|--------------------|--------------|
| $(x^2, x^2-y^2)$ | $A_0 - 4B_0 + C_0$ | $4B_0 + C_0$ |
| $(xy, xz)$       | $A_0 - 2B_0 + C_0$ | $3B_0 + C_0$ |
| $(xz, yx)$       | $A_0 - 2B_0 + C_0$ | $3B_0 + C_0$ |
| $(xy, yx)$       | $A_0 - 2B_0 + C_0$ | $3B_0 + C_0$ |
| $(x^2-y^2, xz)$  | $A_2 - 2B_2 + C_2$ | $3B_2 + C_2$ |
| $(x^2-y^2, xz)$  | $A_2 + 2B_2 + C_2$ | $4B_2 + C_2$ |
| $(x^2, xz)$      | $A_2 + 2B_2 + C_2$ | $4B_2 + C_2$ |

Como es posible comprobar, el subíndice '0' en los parámetros de Racah indican que los electrones que interactúan están en orbitales  $d_{\gamma}$ , el subíndice 'e', en orbitales  $d_{\epsilon}$ , y el subíndice '2' indica que uno de ellos se encuentra en un orbital  $d_{\gamma}$  y el otro en uno  $d_{\epsilon}$ .

Sumando las expresiones de  $J(a,b)$  y restando a esta suma la de los  $K(a,b)$ , obtenemos para la energía del término  ${}^6A_{1g}$  la siguiente expresión :

$$E({}^6A_{1g}) = E(\gamma) = 3A_0 + 6A_2 - A_4 - 15B_0 - 12B_2 - 8B_4$$

Para el caso del primer elemento de la matriz correspondiente a la energía de los términos  ${}^6E({}^3D)$  y  ${}^6E({}^3G)$ , antes considerada, Fappalardo calcula la siguiente expresión :

$$3A_0 + 6A_2 + A_4 - 6B_0 - 8B_2 - 8B_4 + 3C_0 + 2C_2$$

Si consideramos el estado básico  ${}^6A_{1g}$  con energía igual a cero, debemos restar la expresión de la matriz que le corresponde a ésta. De esta manera el elemento de matriz queda :

$$(9B_0 + 3C_0) + (4B_2 + 2C_2)$$

Reordenando la expresión de este elemento de matriz usada por Koide y Pryce queda :

$$(3B + 3C) + (1 - \epsilon)(4B + 2C)$$

El parámetro interelectrónico de Racah  $E$  (y en menor extensión  $C$ ) es función del ligante, del ión central y de la estequiometría.

Cuando se forma el complejo siempre  $B$  disminuye. Esto se debe principalmente a la covalencia parcial de la unión metal-ligante. Así se define el parámetro nefeluxético como :

$$\beta = \frac{B \text{ en el ión complejo}}{B \text{ en el ión libre}} = \frac{B}{B_0}$$

En un complejo octaédrico con ligandos que no tienen orbitales  $\pi$ , el efecto de éstos sobre los orbitales  $d_{\gamma}$  y  $d_{\epsilon}$  será distinto. Es decir, en este caso se producirá una expansión mayor en los orbitales  $d_{\gamma}$  que en los  $d_{\epsilon}$ . Esto nos indica que debemos usar diferentes parámetros nefelauxéticos para las integrales que impliquen orbitales  $d_{\gamma}$  ( $\beta_{33}$ ),  $d_{\epsilon}$  ( $\beta_{55}$ ) o mezcla de ambos ( $\beta_{35}$ ).

Balt<sup>20/</sup> ha aplicado este principio para explicar el espectro del complejo tetraédrico de Fe(III), ( $\text{FeCl}_4$ ), que muestra bandas de difícil asignación.

La expresión que obtiene para el elemento de matriz antes discutido es  $(9B + 3C) + (4B + 2C)$ .

Fijando la asignación de una de las bandas del espectro, por ejemplo  ${}^6E_g({}^6D) \longrightarrow {}^6A_{1g}$  a 18,8 kK, como referencia, puede calcularse el resto de las energías en función de  $\beta_{33}$  y de 19 Dq. Así, variando la asignación de las transiciones de referencia obtiene este autor siete conjuntos de transiciones con distintas asignaciones y puede discutir cuales son más correctas.

En resumen, podemos decir que la mayoría de los aspectos de estructura fina de los espectros de complejos de iones  $d^5$  pueden ser explicados considerando el efecto de la covalencia. Sin embargo también han sido considerados otros factores, como son por ejemplo las interacciones spin órbita, las que han sido calculadas por Koide y Pryce, y son del orden de  $10 \text{ cm}^{-1}$  (muy difícil de resolver experimentalmente); distorsiones de la simetría del campo cristalino, que han sido rechazadas<sup>18/</sup> por no mostrar otras bandas desdoblamiento del mismo orden de magnitud que  ${}^6E_g$  y  ${}^6A_{1g}({}^6D)$ , etc.

Otro aspecto muy importante que debemos considerar en espec-

tres de complejos de iones  $d^5$  con las bandas de transferencia de carga. Efectivamente, estas son tan intensas, sobre todo en complejos de Fe(III), que sus zonas de baja energía oscurecen generalmente bandas de transiciones d-d haciendo muy difícil la determinación de valores de  $10 Dq$ .

Para un estudio de las bandas de transferencia de carga es necesario establecer un diagrama de orbitales moleculares que describa el sistema.

Para este efecto debemos recordar que para que se formen orbitales moleculares, los orbitales atómicos deben tener energías similares, recubrirse en el espacio y deben tener la misma representación simétrica en el grupo considerado.

En simetría octaédrica, los orbitales de los ligandos apropiados para formar enlaces con el metal pueden combinarse para formar orbitales moleculares de designación de simetría ( $A_{1g} + E_g + T_{1u}$ ). Estos se combinarán con los orbitales del metal:  $(n)d$  (simetría  $E_g$ ),  $(n+1)s$  (simetría  $A_{1g}$ ) y  $(n+1)p$  (simetría  $T_{1u}$ ).

Los orbitales ligandos apropiados para formar enlaces  $\pi$  (suponiendo que cada ligante tiene dos orbitales  $p$  perpendiculares al eje de unión sigma), se combinan para formar orbitales moleculares que transforman como  $T_{1g} + T_{2g} + T_{1u} + T_{2u}$ . Por lo tanto los electrones  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  y  $d_{zx}$  ( $T_{2g}$ ) y también los electrones  $p$  ( $T_{1u}$ ) tienen simetría  $\pi$ .  $T_{1g}$  y  $T_{2u}$  no tienen contrapartida en el metal, salvo que se consideren orbitales  $f$ . Si los orbitales  $t_{2g}$  del ligante están llenos, los electrones  $t_{2g}$  del metal serán parcialmente antienlace.

Si el ligante se une al metal por el oxígeno de un grupo carbonílico, los orbitales de que dispone son: un híbrido  $sp$ , adecuado para formar enlaces sigma, y uno  $p_y$  adecuado para enlaces  $\pi$ .

La formación de enlaces  $\pi$  se ve favorecida cuando se establece por retrodonación de electrones  $\pi$  del metal al ligante ya que así se reduce la separación de cargas que resulta de la formación de una unión sigma donante<sup>25/</sup>. En el caso de los complejos antes mencionados (por ejemplo, acetilacetonatos) los orbitales  $\pi$  del ligante están llenos y el enlace  $\pi$  tendría que ser dativo en el mismo sentido que el enlace sigma. Debido principalmente a que los enlaces  $\pi$  en estos casos aumentarían, en lugar de disminuir, la carga negativa sobre el metal, es que se consideran poco probables. Sin embargo, se puede esperar especialmente en el caso de simetría octaédrica distorsionada tetragonalmente, algún grado de mezcla de orbitales  $p_y$  del oxígeno y  $d_{xy}$  del metal.

Los diagramas de orbitales moleculares para el caso de simetría octaédrica y octaédrica distorsionada tetragonalmente pueden verse en las figuras 2.2 y 2.3 respectivamente. Se ha designado por  $\delta_1$  y  $\delta_2$  las separaciones energéticas entre  $b_{1g}$  y  $a_{1g}$ , y entre  $b_{2g}$  y  $e_g$ , respectivamente.

De acuerdo a estos diagramas pueden esperarse, entre otras, las siguientes transiciones electrónicas:



para los casos octaédricos y octaédricos distorsionados tetragonalmente.

Lindqvist y Kernitzky han determinado el efecto de sustitución en el ligante de complejos de Fe(III) con acetilacetona. Estos autores han determinado tres bandas de transferencia de carga en cuatro quelatos sustituidos de Fe(III), i. e. : 22 400  $\text{cm}^{-1}$  a 24 600  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a  $\pi^D \rightarrow \pi^D$



### 2.4.2. Complejos de Ni(II)

Como algunos parámetros espectroscópicos que se utilizan en el cálculo de las transiciones en los complejos de Fe(III) se determinaron en complejos de Ni(II), discutiremos brevemente las características espectroscópicas de los complejos de Ni(II).

Los complejos octaédricos de este ión exhiben un espectro simple que comprende tres transiciones permitidas por espín:



Además, frecuentemente se observan dos bandas prohibidas por espín, las que corresponden a las transiciones:



Cuando  $(Dq/B)$  tiene un valor cercano a la unidad, la transición a  ${}^3T_{1g}(P)$  aparece como un doblete bien definido. Esto se debe a que la transición a  ${}^1E_g$  gana intensidad a través de una interacción configuracional con el nivel  ${}^3T_{1g}(P)$ .

Se conoce un gran número de complejos de Ni(II) hexacoordinados de fórmula  $NiX_6Y_2$ , que pueden ser monoméricos o poliméricos. En estos casos, la forma del espectro no cambia notablemente. Sin embargo, en ciertos casos la banda  $\nu_2$  muestra una estructura que se ha atribuido a la disminución de simetría, pero que también puede representar una transición muy cercana triplete-singlete al ni-



val  ${}^1T_{2g}(F)$  y  ${}^3T_{1g}(P)$ , (se desdoblarían en  ${}^3A_{2g} + {}^3E_g$  cada uno, en simetría  $D_{4h}$ ). Se puede, sin embargo probar que en el límite del campo fuerte, estos niveles se desdoblan en sentidos inversos, así cuando ocurren interacciones configuracionales el desdoblamiento tiende a anularse. Estos niveles se verán reducidos en cerca de  $500\text{ cm}^{-1}$  o menos y no se verán resueltos en espectros de soluciones. Por lo tanto, en estas condiciones la única modificación visible será que el valor de  $10 Dq$  calculado no corresponderá generalmente con el valor de  $\nu_1$  observado.

Por otra parte,  $\nu_1$  se desdobla generalmente en dos componentes. Estas se asignan, en simetría  $D_{4h}$  a transiciones a los niveles  ${}^3A_{2g}$  y  ${}^3E_g$  (componentes de  ${}^3T_{2g}$  en simetría octaédrica) y tienen energía de  $10 Dq^E$  y de  $(10 Dq^E - 35 Bt/A)$  respectivamente.

El campo cristalino producido por ligandos en posición ecuatorial es similar al encontrado o predicho en complejos  $MX_6$ , pero disminuye notablemente cuando se coordina en el plano ligandos voluminosos.

Los espectros electrónicos de los complejos tetraédricos y planares de  $Ni(II)$  son notablemente distintos de los que presentan los octaédricos y no se discutirán aquí.

### 2.5. Espectros infrarrojos de los ácidos hidroxámicos

Este campo ha sido estudiado principalmente por Hadzi y Freverzak<sup>6/</sup>, quienes investigaron los espectros de ácidos hidroxámicos y de ácidos hidroxámicos deshidratados, comparándolos con los correspondientes a compuestos similares, cuyas bandas habían sido ya asignadas con entera seguridad. También Exner<sup>7/</sup> ha estudiado los espectros de estos compuestos, principalmente con la intención de dilucidar sus estructuras y la de sus aniones.

Se expondrá a continuación en forma resumida las principales

características de los espectros infrarrojos de los ácidos hidroxámicos.

Como lo señalan Radzi y Prevorsek<sup>8/</sup>, las bandas que caracterizan a los ácidos hidroxámicos son:

- a) tres bandas fuertes (una de las cuales puede ser oscurecida por las bandas de estiramiento C-H, en el caso de compuestos de cadena larga) en la zona de 2900 a 3300  $\text{cm}^{-1}$ ;
- b) una banda (generalmente un doblete) en 1640  $\text{cm}^{-1}$ ;
- c) una banda de intensidad media en 1550  $\text{cm}^{-1}$ ;
- d) una banda de intensidad variable entre 1360  $\text{cm}^{-1}$  y 1440  $\text{cm}^{-1}$  y
- e) una banda fuerte en 900  $\text{cm}^{-1}$ .

De las tres bandas que aparecen en la región del estiramiento N-H (N = N, O, S, etc.), la de mayor frecuencia es la más intensa y puede ser asignada al estiramiento N-H. Las otras dos vibraciones son considerablemente más anchas y deben atribuirse a grupos O-H unidos. Una de ellas está oscurecida por las bandas C-H de los ácidos hidroxámicos alifáticos de cadena larga, pero puede ser claramente observada en los ácidos deuterados. Ambas bandas O-H están a menores frecuencias en estado sólido que en solución. Esto indica que en estado sólido debe existir otro tipo de enlace por puente de hidrógeno. El hecho que también la banda de estiramiento N-H baja su frecuencia en estado sólido está de acuerdo con ello y permite suponer que este grupo también sufre algún tipo de enlace por puente de hidrógeno.

El desdoblamiento que presenta la banda de estiramiento O-H al pasar al estado sólido se la explica suponiendo que existe un acoplamiento vibracional entre las moléculas en una celda unitaria, probablemente a través de fuertes puentes de hidrógeno.

La banda fuerte y ancha cercana a 1650  $\text{cm}^{-1}$  se la asigna a

una vibración tipo anida I, la cual es principalmente un estiramiento C=O. En estado sólido aparece generalmente desdoblada. Esto se puede atribuir a las mismas causas que desdoblan las bandas de estiramiento C-H.

La banda en  $1540 \text{ cm}^{-1}$  se ha asignado a una vibración tipo anida II, ya que desaparece por deutерación. Este tipo de vibración es principalmente un 'bending' C-N-H mezclado con estiramiento C-N.

Se ha asignado la banda en los entornos de  $1400 \text{ cm}^{-1}$  a una vibración análoga a la anida III, que es fundamentalmente un estiramiento C-N mezclado con un 'bending' C-N-H, pero, a diferencia de ésta, no se mueve al deutерar.

La banda en  $965 \text{ cm}^{-1}$  que se corre al deutерar a  $905 \text{ cm}^{-1}$ , se asigna al estiramiento N-O.

## C A P I T U L O III

### PARTE EXPERIMENTAL

Los complejos del ácido estearohidroxámico se estudiaron en solución butanólica. Se eligió este solvente debido a que es uno de los pocos en que dicho ácido es soluble. Se reguló el pH agregando soluciones butanólicas de hidróxido de sodio o de ácido perclórico. Los complejos de los ácidos isovalerohidroxámico y pivalohidroxámico se estudiaron en etanol aprovechando su solubilidad en dicho solvente.

Los espectros en la zona del visible y algunos en la del ultravioleta se registraron en un espectrofotómetro Carl Zeiss JOR. El resto de los espectros en la zona del u.v. se registraron en un aparato Cary 17. En ambos casos se usaron celdas de cuarzo de 1 cm de pase.

Debido al alto coeficiente de extinción molar de las soluciones de complejos de Fe(III), se usaron concentraciones muy bajas, del orden de  $10^{-4}$  M. En el caso de los complejos de Ni(II), que se usaron como referencia estructural, se prepararon soluciones más concentradas, del orden de  $5 \times 10^{-2}$  M.

Se trataron de sintetizar complejos sólidos con los ácidos estearohidroxámico y pivalohidroxámico y  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \times 10 \text{ H}_2\text{O}$ . Sin embargo, a pesar de haber experimentado con varios solventes, grados de acidez y distintas formas de concentrar las soluciones (calentando a distintas temperaturas, a presión atmosférica y a presión reducida) siempre se llegó a sólidos de consistencia cerosa a aceitosa que fueron imposible de purificar. Los espectros infrarrojos que se informan y discuten más adelante corresponden a estos sólidos preparados en proporciones estequiométricas adecuadas.

Los espectros electrónicos se registraron en un aparato Perkin Elmer 612. Se usaron ventanas de NaCl.

Todos los reactivos usados fueron de calidad analítica. El  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \times 10 \text{H}_2\text{O}$  y el  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$  se prepararon y cristalizaron en el laboratorio. Los ácidos hidroxámicos fueron sintetizados por el grupo de investigación que dirige el Dr. S. Blasch del Departamento de Química de la Universidad Técnica del Estado.

## CAPITULO IV

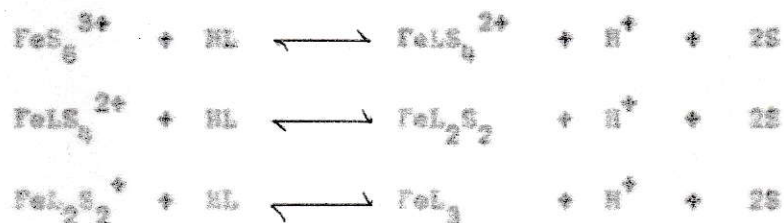
### RESULTADOS Y DISCUSION

#### 4.-1. Espectros Electrónicos:

En la Tabla 4.1 aparecen las frecuencias en kiloKaiseras (1 kiloKaiser = 1 kK =  $1000 \text{ cm}^{-1}$ ) correspondientes a los espectros electrónicos de las soluciones preparadas con distintas relaciones metal:ligante y distinto pH. Entre paréntesis aparecen los coeficientes de extinción molar de los máximos en unidades de  $\text{lt cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . En la figura 4.4 aparece la forma de algunos espectros.

Todos los espectros muestran tres bandas, sin embargo en algunos de ellos la banda a mayor frecuencia es tan intensa que su extremo de menor energía impide ver la banda intermedia, mientras que en otros casos aparece ésta como un 'shoulder'.

Se puede observar de la Tabla 4.1 que las bandas en el visible se corren a mayores frecuencias a medida que aumenta el pH. También es posible observar que su posición permanece en general invariante a un cierto pH, aunque cambie la relación metal:ligante. Estas observaciones pueden racionalizarse considerando los siguientes equilibrios:



en que NL simboliza el ácido hidrozámico correspondiente y S el solvente que se puede coordinar.

En esta forma aparece natural que los equilibrios se desplacen hacia la derecha a medida que aumenta el pH si se considera que la especie  $\text{FeL}_3$  tiene su banda de menor energía a mayor frecuencia que  $\text{FeL}_2\text{S}_2$  y esta a mayor frecuencia que  $\text{FeLS}_2^{2+}$ .

Como se observa en la Tabla 4.1, todas las bandas en la zona del visible o del ultravioleta se caracterizan por mostrar un alto coeficiente de extinción molar y no es posible observar ninguna de las bandas correspondientes a las transiciones electrónicas d-d del metal. Este hecho experimental hace imposible el cálculo de  $10 Dq$  y otros parámetros de campo cristalino a partir de los valores de las frecuencias de las transiciones electrónicas d-d.

Haciendo las consideraciones empíricas de Jørgensen, y como se dispone de valores de  $g$  para casi todos los iones metálicos, solo es necesario determinar  $f$  para los ligandos en estudio y de esta manera calcular indirectamente los valores de  $10 Dq$  para cada complejo de  $\text{Fe(III)}$ .

Los complejos de  $\text{Ni(II)}$  y los ácidos hidroxénicos resultan muy convenientes para determinar los valores de  $f$  para estos ligandos. Esto se debe a que, por una parte, estos complejos no muestran bandas de transferencia de carga que impiden observar las transiciones d-d, y por otra parte, los coeficientes de extinción molar de estas transiciones son más altos que en el  $\text{Fe(III)}$ , ya que no existe, como en este último, prohibición de espín.

En la Tabla 4.2 se muestran los resultados de los espectros electrónicos de los complejos de  $\text{Ni(II)}$  con los ácidos hidroxénicos, así como las asignaciones de las distintas bandas y los valores de  $10 Dq$  correspondientes.

Se ha supuesto que, siendo baja la concentración del complejo  $\text{Ni(ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  en butanol o en etanol, debe esperarse que

se producen el remplazo de la mayoría de las moléculas de agua por las del solvente. Así, hemos considerado que la solución de  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  en butanol nos dará  $\text{Ni}(\text{BuOH})_6^{2+}$  y en etanol va a darnos iones  $\text{Ni}(\text{EtOH})_6^{2+}$ .

Asimismo, podemos considerar que el complejo preparado con razón metal a ligante de 1 a 2 y en medio de pH 5 a 6 corresponde a  $\text{Ni}(\text{AeH})_2 (\text{BuOH})_2^{2+}$  o a  $\text{Ni}(\text{AIVH})_2 (\text{EtOH})_2^{2+}$  según sea el caso<sup>12/</sup>.

Tanto la ubicación de las bandas como sus coeficientes de extinción molar (o sus factores de frecuencia) nos indican que los complejos son octaédricos. La asignación de las bandas se ha hecho comparándolas con otras ya informadas<sup>22/</sup>.

La energía correspondiente a las distintas transiciones se calcula de acuerdo a las ecuaciones derivadas por Tanabe y Sugano<sup>15/</sup>.

Calcularemos la energía de las distintas transiciones en base a los términos  ${}^3T_{1g}(F)$  y  ${}^3T_{2g}(F)$  que interactúan. La matriz de energía correspondiente es <sup>15/</sup>;

$$\begin{matrix} {}^3T_{1g}(F) \\ {}^3T_{2g}(F) \end{matrix} \begin{bmatrix} 6 B_0 + E & 4 B_2 \\ 4 B_2 & 15 B' - E \end{bmatrix} = 0$$

lo que da:

$$E = (3 B_0 + 7.5 B') + 1/2 \left[ (15 B' - 6 B_0)^2 + 64 B_2^2 \right]^{1/2}$$

$$\text{llamaremos } C = 1/2 \left[ (15 B' - 6 B_0)^2 + 64 B_2^2 \right]^{1/2}$$

Entonces la energía de los distintos términos con respecto al fundamental,  ${}^3A_{2g}(F)$  es :



$$v_1 = E \left[ \begin{matrix} {}^3T_{2g}(r) & {}^3A_{2g}(r) \end{matrix} \right] = 10 Dq$$

$$v_2 = E \left[ \begin{matrix} {}^3T_{1g}(r) & {}^3A_{2g}(r) \end{matrix} \right] = 15 Dq + 7,5 B^4 - C$$

$$v_3 = E \left[ \begin{matrix} {}^3T_{1g}(r) & {}^3E_{2g}(r) \end{matrix} \right] = 15 Dq + 7,5 B^4 + C$$

Por lo tanto :

$$v_3 + v_2 = a = 30 Dq + 15 B^4$$

$$v_3 - v_2 = b = 2 C$$

De aquí que :

$$Dq = \frac{72 a + \sqrt{5940 b^2 - 356 a^2}}{2720}^{1/2}$$

Utilizando esta última fórmula se ha calculado 10 Dq para cada caso.

Con estos datos y con el valor de g calculado para el Ni(II) de 8,2 podemos calcular el valor de f para el butanol, etanol, ácido octoacrilato.

Así :

$$10 Dq \text{ Ni(ButOH)}_6^{2+} = 2770 = 8,2 \times f(6\text{ButOH}) \times 10^3$$

$$f(6\text{ButOH}) = 1,000$$

La "regla del ambiente promedio" establece que, para un conjunto de ligandos mezclados, la magnitud del campo óptico es el promedio ponderado de los campos ligandos asociados a cada uno de los ligandos separadamente <sup>24/</sup>.

Aplicando esta regla:

$$10 D_q Ni(AEN)_2(ButOH)_2^{\ddagger} = 3710 = 0,2 \times (2/5 \times 1.000 + 2/3 \times (3AEN)) \times 10^3$$

$$f(3AEN) = 1.000$$

En forma similar se ha calculado  $f(3EtOH) = 0,994$  y  $f(3AIVB) = 1,100$ .

Ahora, sabiendo que  $g(Fe(III)) = 14,6$ , es posible determinar los valores de  $10 D_q$  para los complejos que nos interesan y que aparecen en la Tabla 4.2.

El problema que se debe enfrentar ahora es el de asignar las bandas de transferencia de carga en los complejos en estudio. Este problema ha quedado resuelto en el caso de complejos de Fe(III) con acetilacetonas sustituidas.

Efectivamente, sobre la base de trabajos teóricos más o menos sofisticados Lindqvist y Kuznetsov<sup>21/</sup> han asignado y discutido las bandas de transferencia de carga para estos compuestos, como fue expuesto en el capítulo 2.

Tanto la posición como la intensidad de las bandas en los espectros de Fe(III) con ácidos hidroxámicos son similares a las de los complejos de Fe(III) con acetilacetonas. Además las características electrónicas de los complejos tienen alguna similitud entre sí.

Todo esto permite suponer que puede considerarse correcta una asignación similar de estas bandas.

Sin embargo se debe recordar que mantener la misma asignación puede tener validez solo para los complejos de Fe(III) con tres moléculas de ácido hidroxámico, los que se suponen con geometría octaédrica sin distorsión.

Para el resto de los complejos se ha supuesto una estructura octaédrica distorsionada, y por lo tanto el diagrama de orbitales moleculares que se debe usar es el de la figura 2.3 y en el estudiar las distintas transiciones posibles. Si se asignan las fórmulas  $\text{Fe}(\text{AEN})_3$  y  $\text{Fe}(\text{AIVN})_3$  a los complejos obtenidos con razones metal:ligante de 1:3 y  $\text{pH} = 6$  a 7, y 8 respectivamente, se puedan asignar las bandas indicadas en la Tabla 4.1 como aparecen en la Tabla 4.4.

Observando el esquema de orbitales moleculares de la figura 2.2 es evidente que :

$$\nu_1 = \nu_2 + \nu_3 - 10 Dq$$

De aquí se puede calcular  $\nu_2$  ya que el resto de las variables son conocidas. El valor de  $\nu_2$  aparece entre paréntesis en la Tabla 4.4.

La forma de los espectros (figura 4.4) permite suponer que estas frecuencias están bien calculadas, ya que se insinúan 'shoulders' en las zonas correspondientes.

En el caso de los complejos con simetría octaédrica con distorsión tetragonal podemos hacer las siguientes asignaciones (figura 2.3)

$$\nu_1 = \nu + \epsilon_2$$

$$\nu_2 = d_{xz} + \epsilon_2$$

$$\nu_3 = \nu + d_{x^2-y^2}$$

Es posible comprobar que :

$$\nu_1 = \nu_2 + \nu_3 - (10 Dq - 1/2 \epsilon_1 - 2/3 \epsilon_2)$$

Es decir, se podrían determinar los valores de  $\delta_1$  y de  $\delta_2$  a partir de  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  y 10  $\nu_0$ , si se conociera alguna relación entre ellos. En el efecto de Jahn y Teller, en que se produce un desdoblamiento semejante,  $\delta_1$ , se considera mucho mayor que  $\delta_2$ . Sin embargo en este caso valores de  $\delta_2$  inferiores a un 50% de  $\delta_1$  producen valores de este último exageradamente grandes. Se ha considerado conveniente suponer que  $\delta_2 = 0,50 \delta_1$ .

Entonces :

$$\delta_1 = 50/02 (\nu_1 + 10 \nu_0) - (\nu_2 + \nu_3)$$

Los valores de  $\delta_1$  y de  $\delta_2$  daría una medida cuantitativa de la distorsión tetragonal en los complejos.

Se puede considerar que los espectros obtenidos a  $\mu_0 = 5$  a 8 y con razón metal:ligante de 1:2 corresponden a  $\text{Fe}(\text{BUTOH})_2(\text{AHH})_2^+$  y a  $\text{Fe}(\text{ETOH})_2(\text{AIVH})_2^+$  según sea el caso. Entonces la asignación de las bandas de transferencia de carga y los valores calculados para  $\delta_1$  y  $\delta_2$  quedan como aparece en la Tabla 4.5.

Es interesante observar que los parámetros de distorsión,  $\delta_1$  y  $\delta_2$ , son menores en el caso del  $\text{Fe}(\text{ETOH})_2(\text{AIVH})_2^+$  que en el  $\text{Fe}(\text{BUTOH})_2(\text{AHH})_2^+$ . Ya que los valores de  $f$  para los ligantes afectados son muy similares se puede atribuir esta diferencia principalmente a las características estéricas de los ligentes. Efectivamente, mientras los ligentes butanol y ácido isovalerohidroxámico tienen volúmenes similares, el butanol tiene un volumen molecular mucho menor que el ácido esteirohidroxámico. Esto hace que las moléculas de este último, ubicadas en el plano ecuatorial dificultan el acercamiento del butanol a la posición axial, produciéndose de esta manera un complejo con mayor distorsión tetragonal.

Aunque es posible postular otras transiciones (por ejemplo)

$$\nu_1 = \nu + \nu^0, \quad \nu_2 = d_{xz} \cdot d_{yz} + \nu^0, \quad \nu_3 = \nu + d_{xz}^2,$$
 o también,
 
$$\nu_1 = \nu + \nu^0, \quad \nu_2 = d_{xz} \cdot d_{yz} + \nu^0, \quad \nu_3 = \nu + d_{xz}^2 - \gamma^2)$$
 se ha comprobado que dan valores de  $\nu_1$  y  $\nu_2$  absurdos.

### 4.2. Espectros infrarrojos de los sólidos

En la Tabla 4.5 se indican las frecuencias en que aparecen los máximos de las bandas principales de algunos ácidos hidroxámicos y de sus complejos. La forma de algunas bandas se puede ver en la Figura 4.5. Las asignaciones que se han considerado para estas bandas son las siguientes:

- $\nu_1$  = estiramiento N-H
- $\nu_2$  = Estiramiento O-H
- $\nu_3$  y  $\nu_4$  = vibración tipo anida I
- $\nu_5$  = vibración tipo anida II
- $\nu_6$  = vibración tipo anida III

En el caso del complejo  $\text{Cu}(\text{AIVB})_2$ ,  $\nu_6$  aparece obscurecida por una de las bandas del Nujol (no se pudo obtener espectro en KBr debido a que este complejo se descompone en 51).

Las bandas sobre  $3500 \text{ cm}^{-1}$  que aparecen en los espectros de los complejos son asignables a  $\nu_2$  O-H libre de los alcoholes que se usaron como solventes y que, según se postula, entran en la esfera de coordinación. En el caso de los complejos de Ni(II) y de Cu(II) no aparecen bandas en estas frecuencias, lo que se debe a que estos complejos se suponen planares y no tienen moléculas de solventes actuando como ligantes.

En el caso del complejo de  $\text{FeCl}_3$  con AEB, se supone que en posición axial se coordinan dos átomos de cloro y no de solvente, de esta manera se justifica la ausencia del estiramiento O-H sobre  $3500 \text{ cm}^{-1}$ .

La banda  $\nu_2$ , en general disminuye en frecuencia al formarse el complejo, debido fundamentalmente a la formación de puentes de hidrógeno intermoleculares entre las moléculas complejas. (figura 4.6 (c) ).

La vibración tipo anida I baja su frecuencia debido a que al complejamiento favorece la estructura (b) en que el enlace C-O es de orden inferior a dos.

La vibración tipo anida II baja su frecuencia debido al aumento de la probabilidad de enlace de hidrógeno (c), como consecuencia del aumento de la importancia de la estructura (b) antes postulada.

Al aumentar la importancia de (b) aumenta la frecuencia de la vibración tipo anida III, que es principalmente un estiramiento C-H.

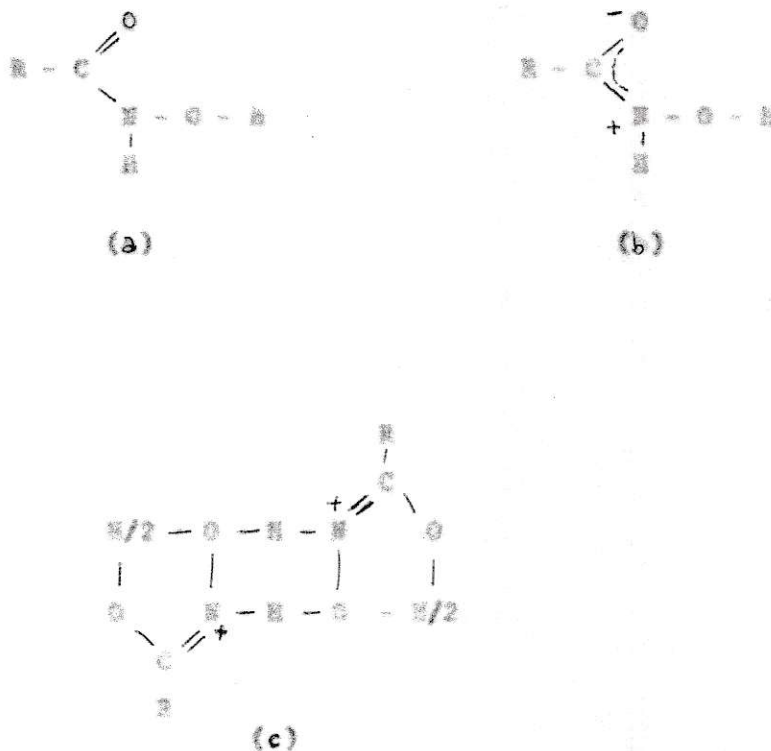


Fig. 4.6

## CAPITULO V

### CONCLUSIONES

De los resultados de este trabajo se puede concluir que:

- 5.1. El efecto del pH la razón metal: ligante en los complejos con ácidos hidroxámicos grasos superiores y ácidos benzohidroxámicos es el mismo en el caso de complejos con ácidos hidroxámicos de cadena más corta.
- 5.2. Los valores de  $10^4 \log K$  determinados para complejos de Fe(III) con ácidos estearhidroxámico e isovalerohidroxámico son pequeños. El valor del factor espectrométrico  $f$  para los ácidos hidroxámicos estudiados es muy cercano al correspondiente al agua (3,66).
- 5.3. La asignación de bandas de transferencia de carga hecha para complejos de Fe(III) con acetilacetonas, mostró ser adecuada para los complejos de Fe(III) con ácidos hidroxámicos.
- 5.4. La distorsión tetragonal observada en los complejos del tipo  $[\text{FeL}_2\text{S}_2]^+$  depende fundamentalmente del tamaño relativo de L y S.

BIBLIOGRAFIA

- 1) LOSSEN, H., *Annalen der Chemie*, 150, 314, (1869).
- 2) BASS, V.C. y YOE, J.E., *Talanta*, 12, 735, (1965).
- 3) CONNORS, K.A. y HUNSON, J.W., *Anal. Chem.*, 44 (2), 338, (1972).
- 4) MASLOV, A.B. y PODCHAYKOVA, V.S., *Obzornich. Rud.*, 11 (2), 27 (1965); *Chem. Abstr.*, 63, 11946 f (1965).
- 5) GOLLOVNIK, S.I., KHONAYOVA, S.P. y SHCHERBINA, S.E., *Tsveta. Metal.*, 33 (2), 712 (1965); *Chem. Abstr.*, 65, 243 b (1965).
- 6) LOSSEN, H., *Annalen der Chemie*, 252, 170 (1889) y 281, 189 (1894).
- 7) ENKE, G. y HAKAC, S., *Collec. Czechoslov. Chem. Commun.*, 29, 1938 (1963).
- 8) HADZI, J. y PRYORCH, S., *Spectrochimical Acta*, 10, 30-31 (1957).
- 9) ENKE, G., *Dansk Tidsskr. Farm.*, 42 (6), 145-154 (1958).
- 10) ENKE, C., *Analyst*, 75, 27 (1958).
- 11) KUROKO, G.S., SAKAI, T. y KAGITANI, Y., *Yakugaku. Zasshi*, 84 (5), 453-458 (1964).
- 12) CHRISTIAN, LAFFLEY y DAHLER, *Anal. Chem.*, 26, 1666, (1954).
- 13) NISHIMIZU, S. y HAGATA, K., *Coordination, Chem. Rev.*, 3, 247-276 (1963).
- 14) PETERSON, H.D., FEYREYEMAN, M.C., RICHARD, R.E. y MILLER, J.D., *Transactions Soc. Mining Eng.*, 533 (1961).
- 15) YAMANE, V. y SUZUKI, S., *J. Phys. Soc. Japan*, 9 (3), 752 (1954).
- 16) REIST, L.J., WOOTER, G.F. y JOHNSON, A.B., *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (24), 6471 (1959).
- 17) KOIDE, S. y PRYCE, H.E.L., *Phil. Mag.*, 3, 607 (1958).
- 18) PAPPALARDO, R.J., *Chem. Phys.*, 31 (\*), 1059 (1959)



- 19) STOUT, J.S., *J. Chem. Phys.*, **31**, 700 (1959).
- 20) BALT, R., *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas.*, **86** (10), 1025 (1967).
- 21) LISITSET y KORNITSEY, *Inorg. Chem.*, **9**, 491 (1970).
- 22) LEVER, A.B.P., "Inorganic Electronic Spectroscopy Elsevier Publishing Company, Nueva Yor, 1968.
- 23) JENSEN, C.K., "Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes", Pergamon Press, (1972).
- 24) FISCH, B.S., "Introduction to Ligand Fields". Interscience Publishers, (1960).
- 25) HOLM, E.H. y COTTON, F.A., *J. Amer. Chem. Soc.*, **39**, 5256 (1918).
- 26) ORRIS, L.S., *J. Chem. Phys.*, **23**, 1004 ; 1024 (1955).

T A B L A 4.1

ESPECTROS ELECTRONICOS DE COMPLEJOS DE HIERRO (III)

(a) con ácido estearohidroxámico

| Razón metal/ligante | pH  | Frecuencia en Kilohercios (1) |              |             |
|---------------------|-----|-------------------------------|--------------|-------------|
| 4:1                 | 1   | 20,0(1970)                    | 31,6(15.000) |             |
| 4:1                 | 5-6 | 21,2(522 )                    | 41,8(3.750 ) |             |
| 4:1                 | 10  | 22,8(546 )                    | 37,0(1.018 ) | 43,2(1.460) |
| 2:1                 | 1   | 20,0-22,0(500)                | 29,8(1.950 ) | 41,3(3.680) |
| 2:1                 | 5-6 | 21,0(522 )                    |              | 42,4(3.340) |
| 2:1                 | 10  | 22,8(564 )                    | 37,5(1.710 ) | 44,1(2.020) |
| 1:1                 | 1   | 18,0(522 )                    | 28,3(700 )   | 42,8(2.715) |
| 1:1                 | 5-6 | 20,8(1.082)                   | 32,8(4.370 ) | 43,3(6.080) |
| 1:1                 | 10  | 22,8(1.130)                   | 30,0(1.176 ) | 41,3(2.600) |
| 1:2                 | 1   | 17,8(1.635)                   | 35,8(500 )   | 44,5(2.900) |
| 1:2                 | 5-6 | 20,4(1.338)                   | 33,3(442 )   | 44,5(2.100) |
| 1:2                 | 10  | 20,8(315 )                    | 24,3(1.000 ) | 46,8(3.130) |
| 1:3                 | 6-7 | 20,6                          |              | 45,0        |

(b) con ácido isovalerohidroxámico

|     |     |             |              |              |
|-----|-----|-------------|--------------|--------------|
| 1:2 | 5-6 | 23,2(1.445) | 31,75(4.300) | 42,8(6.980)  |
| 1:3 | 8   | 24,7(5.200) |              | 47,7(17.300) |

(1) Entre paréntesis aparecen los coeficientes de absorción en (lit cm<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>)

T A B L A 4.2

ESPECTROS ELECTRONICOS, ASIGNACIONES DE BANDAS Y VALOR DE  $10 Dq$  PARA COMPLEJOS DE NI(II) EN SOLUCION

|   |         | $\nu$ (m $\mu$ ) <sup>(a)</sup> | $\nu$ (m $\mu$ ) <sup>(b)</sup> | $f$ (c)              | $10 Dq$ (d)   |
|---|---------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------|---------------|
| Ni(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>2+</sup>         | $\nu_1$ | 8,5                             | 1,6                             | $1,8 \times 10^{-5}$ | 8,200 m $\mu$ |
|   | $\nu_2$ | 13,8                            | 2,0                             | $3,0 \times 10^{-5}$ |               |
|   | $\nu_3$ | 25,3                            | 8,6                             | $7,9 \times 10^{-5}$ |               |
|   | $\nu_4$ | 15,2                            | 1,0                             | -                    |               |
| Ni(EtOH) <sub>6</sub> <sup>2+</sup>                     | $\nu_1$ | 8,8                             | 3,0                             | $2,3 \times 10^{-5}$ | 8,150 m $\mu$ |
|   | $\nu_2$ | 13,7                            | 3,5                             | $8,8 \times 10^{-5}$ |               |
|   | $\nu_3$ | 25,8                            | 8,0                             | $8,4 \times 10^{-5}$ |               |
|   | $\nu_4$ | 15,2                            | 0,3                             | $3,2 \times 10^{-5}$ |               |
| Ni(But) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>2+</sup>       | $\nu_1$ | 8,8                             | 0,1                             | -                    | 8,270 m $\mu$ |
|   | $\nu_2$ | 13,8                            | 3,8                             | $1,1 \times 10^{-5}$ |               |
|   | $\nu_3$ | 26,9                            | 12,3                            | $7,6 \times 10^{-5}$ |               |
|   | $\nu_4$ | 15,4                            | 1,1                             | $4,2 \times 10^{-5}$ |               |
| Ni(AcH) <sub>2</sub> (EtOH) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>  | $\nu_1$ | 8,1                             | 4,1                             | $3,7 \times 10^{-5}$ | 8,750 m $\mu$ |
|   | $\nu_2$ | 25,5                            | 8,2                             | $2,4 \times 10^{-5}$ |               |
|   | $\nu_3$ | 27,0                            | 7,5                             | $7,3 \times 10^{-5}$ |               |
|   | $\nu_4$ | 13,8                            | 1,1                             | $2,7 \times 10^{-5}$ |               |
| Ni(AcH) <sub>2</sub> (ButOH) <sub>2</sub> <sup>2+</sup> | $\nu_1$ | (e)                             |                                 |                      | 8,910 m $\mu$ |
|   | $\nu_2$ | 13,5                            | 2,5                             | $3,2 \times 10^{-5}$ |               |
|   | $\nu_3$ | 25,5                            | 8,2                             | $1,3 \times 10^{-5}$ |               |
|   | $\nu_4$ | 14,8                            | 2,2                             | $3,3 \times 10^{-5}$ |               |

NOTAS (en la página siguiente)

T A B L A 9.3

VALORES DE  $10 Dq$  PARA COMPLEJOS DE Fe(III)

| COMPUESTO                              | $10 Dq$ (kk) |
|--|--------------|
| $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ | 14,90        |
| $\text{Fe}(\text{AEN})_3$              | 15,30        |
| $\text{Fe}(\text{EtOH})_6^{3+}$        | 14,90        |
| $\text{Fe}(\text{AIVH})_3$             | 14,40        |

T A B L A 2.4

TRANSICIONES DE TRANSFERENCIA DE CARGA

| Asignación                      | $\gamma_e(\text{AEN})_2$ | $\gamma_e(\text{AIVS})$ |
|---------------------------------|--------------------------|-------------------------|
| $V_1(\pi \rightarrow \pi^*)$    | 45,50 kk                 | 47,70 kk                |
| $V_2(t_{2g} \rightarrow \pi^*)$ | (33,70) "                | (38,70) "               |
| $V_3(\pi \rightarrow e_g)$      | 28,50 "                  | 24,70 "                 |
| $13 D_2$                        | 15,30 "                  | 14,90 "                 |

T A B L A 4.5

TRANSICIONES DE TRANSFERENCIA DE CARGA

| Asignación       | $\text{Fe}(\text{EtOH})_2(\text{AEB})_2^+$ | $\text{Fe}(\text{EtOH})_2(\text{AIVH})_2^+$ |
|------------------|--|---|
| $\nu_1$          | 44,500 $\text{cm}^{-1}$                    | 42,600 $\text{cm}^{-1}$                     |
| $\nu_2$          | 33,300                                     | 31,800                                      |
| $\nu_3$          | 20,400                                     | 21,200                                      |
| $10 \cdot \nu_1$ | 14,900                                     | 14,900                                      |
| $\nu_1$          | 5,400                                      | 3,570                                       |
| $\nu_2$          | 4,292                                      | 2,856                                       |

T A B L A 4.6

ESPECTROS INFRARROJOS DE LOS COMPLEJOS  
(frecuencias en  $\text{cm}^{-1}$ )

|   | $\nu_1$ | $\nu_2$ | $\nu_3$ | $\nu_4$ | $\nu_5$ | $\nu_6$ |
|---|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| AlVH                                      | 3.445   | 3.345   | 1.657   | 1.610   | 1.550   | 1.412   |
| Fe(AlVH) <sub>2</sub> (BuOH) <sub>2</sub> | 3.320   | 3.370   | 1.637   | 1.576   | 1.512   | 1.425   |
| Cu(AlVH) <sub>2</sub>                     | 3.399   | -       | 1.637   | 1.565   | 1.500   | -       |
| APH                                       | 3.350   | 3.230   | 1.650   | 1.610   | 1.540   | 1.423   |
| Fe(APH) <sub>2</sub> (BuOH) <sub>2</sub>  | 3.290   | 3.590   | 1.632   | 1.550   | 1.512   | 1.432   |
| AEH                                       | 3.265   | 3.665   | 1.663   | 1.610   | 1.570   | 1.426   |
| Fe(AEH) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>      | 3.176   | -       | 1.671   | 1.539   | 1.515   | 1.430   |
| Cu(AEH) <sub>2</sub>                      | 3.295   | -       | 1.560   | -       | 1.430   | -       |
| Ni(AEH) <sub>2</sub>                      | 3.260   | -       | 1.610   | 1.555   | -       | 1.445   |
|   | 3.410   |         |         |         |         |         |

NOTAS :

$$(a) \nu_1 = {}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}(F), \quad \nu_2 = {}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$$

$$\nu_3 = {}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F), \quad \nu_4 = {}^3A_{2g} \rightarrow {}^1E_g(G)$$

(b) extinciones molares en unidades de  $[\text{lcm}^{-1} \text{mol}^{-1}]$

(c) factor de frecuencia =  $f = 4,32 \times 10^{-5} / \epsilon \, dv$

$$f = 4,32 \times \epsilon_{\text{max}} \times \Delta \nu$$

en que  $\Delta \nu$  es el ancho medio de la banda

(d) Los valores de  $10 B_q$  fueron calculados usando  $\nu_2$  y  $\nu_3$  según

$$B_q = \left[ 72 a - (5440 b^2 - 256 a^2) \right] / 2720$$

con

$$a = \nu_2 + \nu_3 \quad y, \quad b = \nu_3 - \nu_2$$

En el caso de los complejos de  $[\text{Ni}(\text{AEN})_2(\text{DMSO})_2]^{2+}$  y  $[\text{Ni}(\text{AIVR})_2(\text{DMSO})_2]^{2+}$  se corrigió el valor de  $\nu_2$  usando en estas ecuaciones el promedio entre  $\bar{\nu}_2$  y  $\bar{\nu}_4$ . Debido a que las intensidades medidas por los factores de frecuencia son del mismo orden.

(e) banda muy ancha.



NOTAS A LA FIGURA 4.4

(a) corresponde a  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 + 2 \text{AEM}$

1.- a pH 5 a 6

2.- a pH 1

3.- a pH 10

(b) corresponde a  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 + \text{AEM}$

1.- a pH 3.5

2.- a pH 1

3.- a pH 10

(c) corresponde a  $\text{Fe}(\text{AEM})_2$  a pH = 4

(d) corresponde a  $\text{Fe}(\text{EtOH})_2(\text{AEM})_2^+$  a pH = 5 a 6

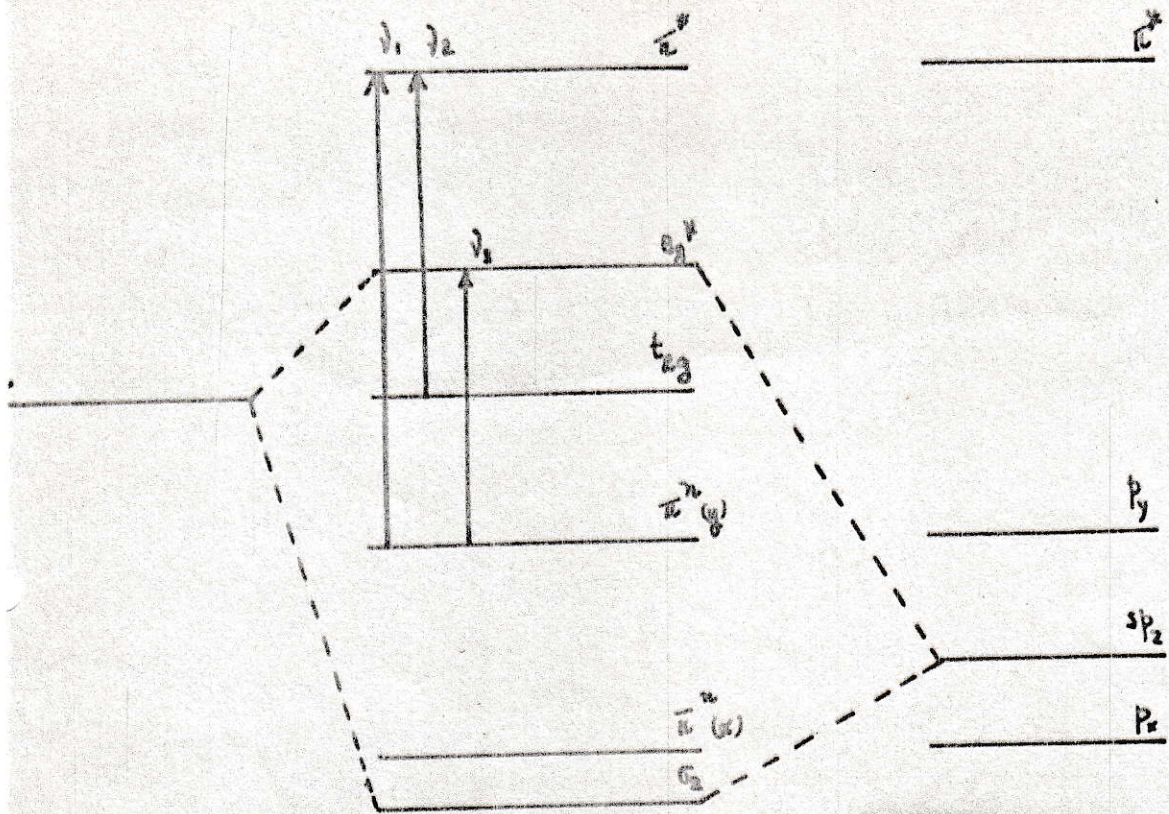


Fig 2.2

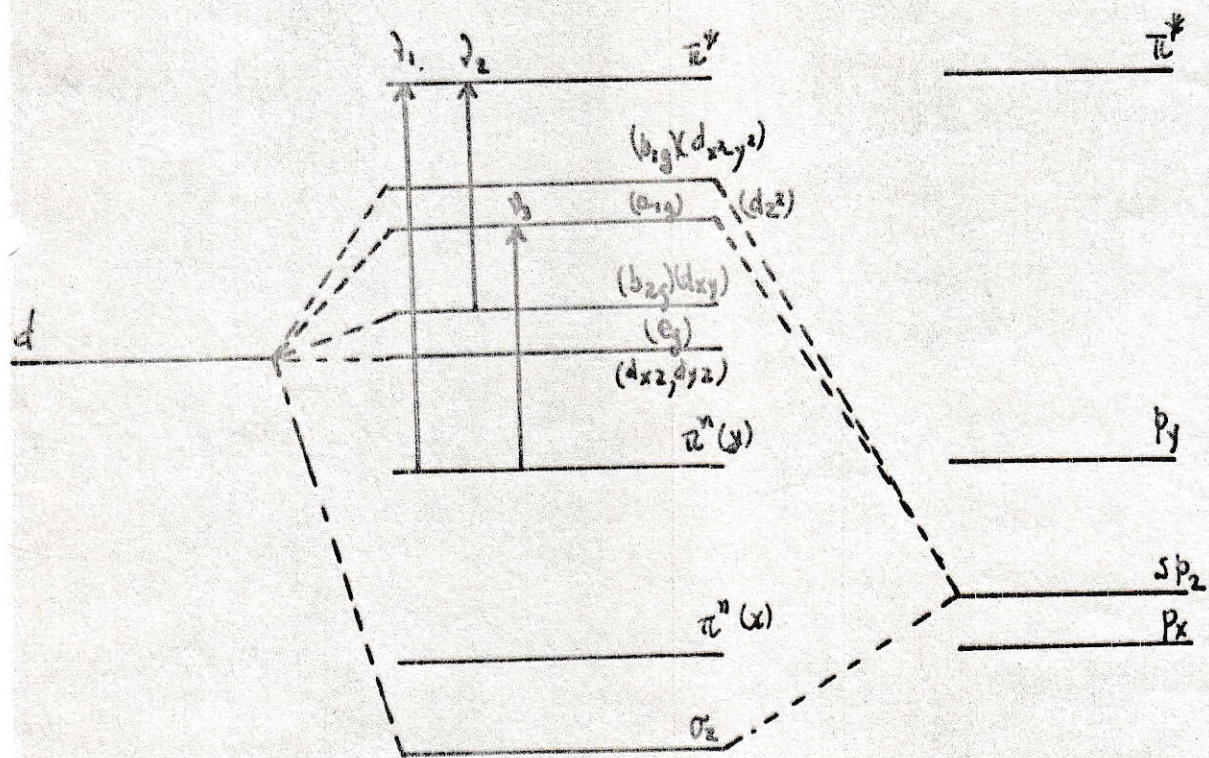


Fig 2.3

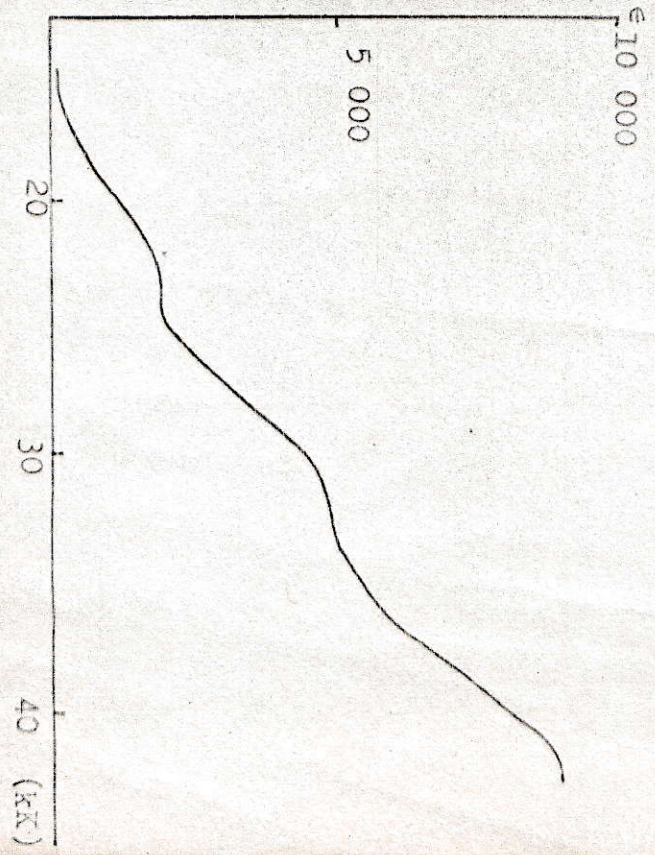
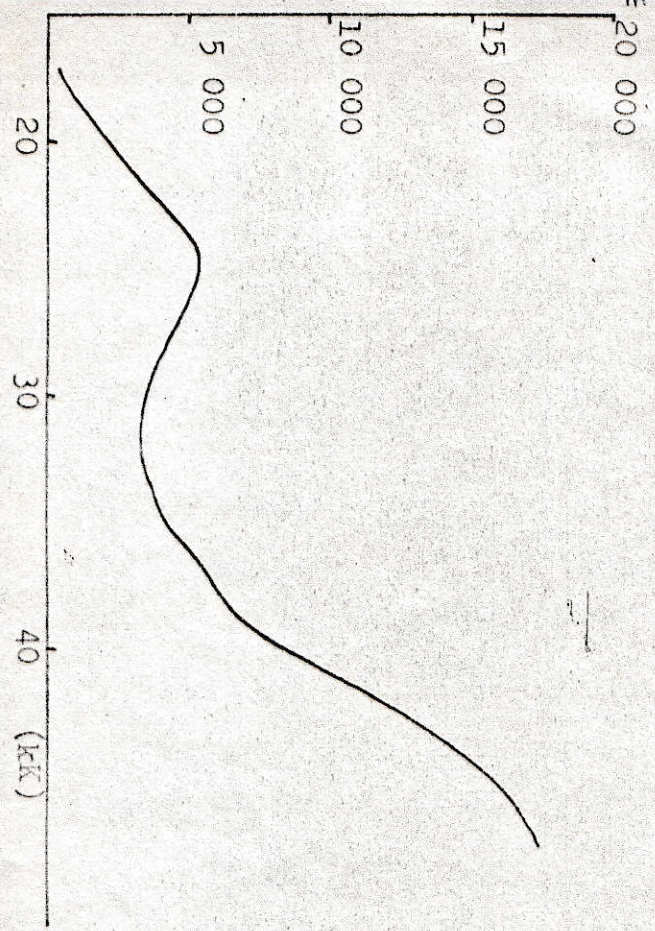
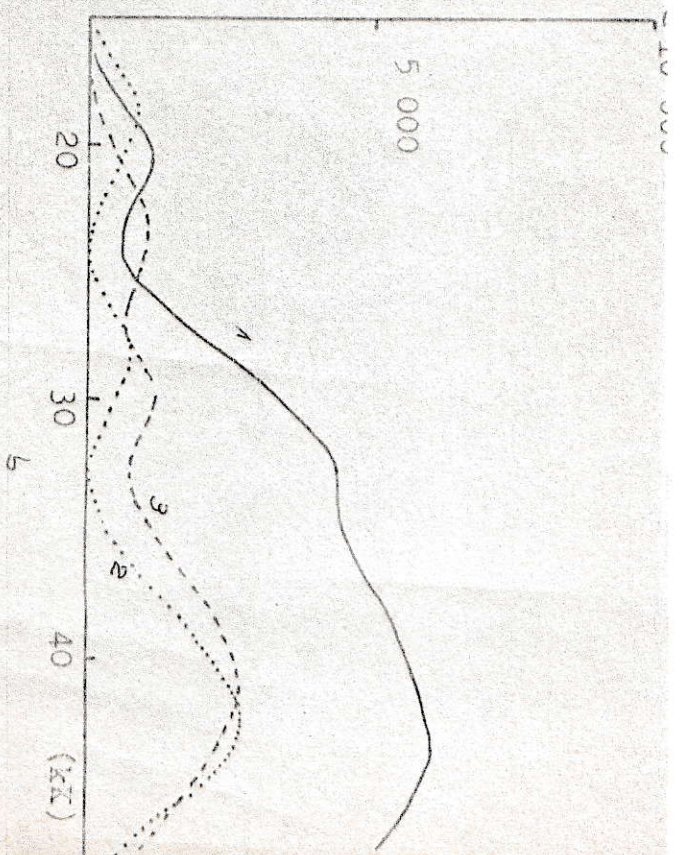
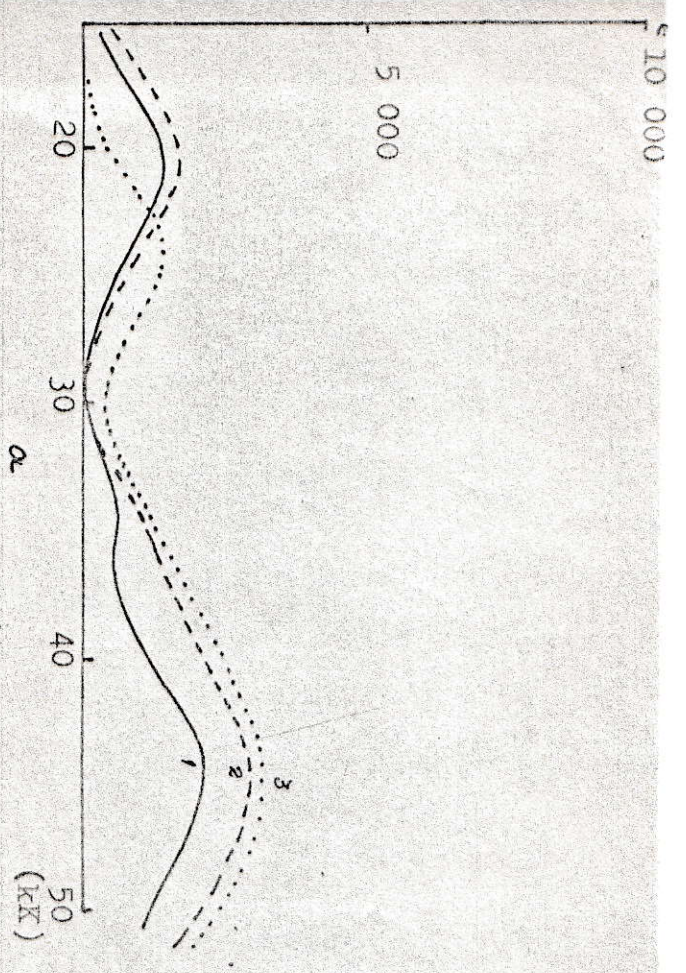


Fig. 4.4

c

d

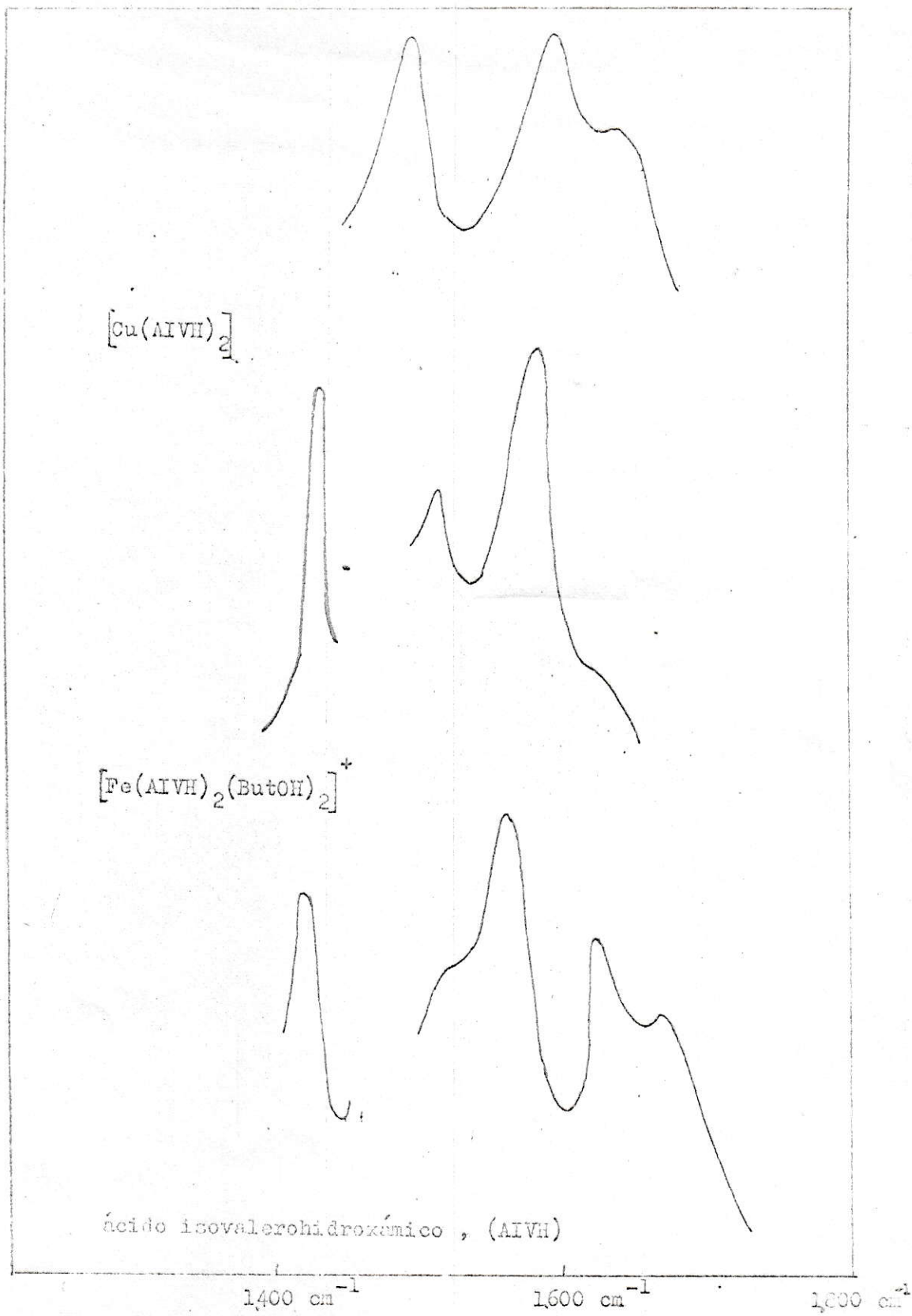


Fig. 4.5.