



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

**SINTESIS Y ESTUDIO ESTRUCTURAL DE
COMPLEJOS DE BASES DE SCHIFF
TRIDENTADAS CON Fe (II)**

Químico

FEDERICO DELGADO PEÑA MONTALVO

2370

MEXICO, D. F.

1973



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INFORME DEL TRABAJO DE
INVESTIGACION
SINTESIS Y ESTUDIO ESTRUCTURAL
DE COMPLEJOS DE BASES DE -----
SCHIFF TRIDENTADAS CON Fe (II)

La mayoría de los compuestos octahédricos de Fe (II) presentan alto espín. Existen también complejos tetrahédricos aunque menos comunes¹, pero las estructuras planas son raras, las ftalocianinas son un ejemplo².

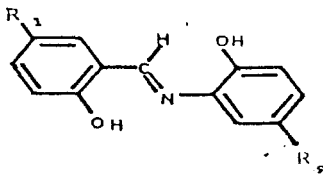
Recientemente se han publicado³⁻⁶ trabajos acerca de la estructura y propiedades magnéticas de complejos de Fe (II) de alto espín con bases de Schiff bíf y tetradentadas³. Estos complejos presentan un tema interesante de investigación por contener un puente de Fe-O-Fe en la formación de un posible dímero.

Resulta interesante un estudio magnético y espectroscópico de complejos formados entre Fe (II) y bases de Schiff tridentadas dibásicas. Se espera también que las probabilidades que -- tiene un número de coordinación bajo para los átomos de hierro -- coordinado con las bases mencionadas favorezca la formación del puente Fe-O-Fe .

En un estudio de Rayos X en complejos metálicos^{9,10} de las bases de Schiff tridentadas se presentan dos oxígenos donadores a 180° y el átomo de nitrógeno aproximadamente en el plano, condiciones favorables para un complejo plano.

Estas bases presentan una estructura como muestra el siguiente dibujo .

figura 1



Los sustituyentes R_1 y R_2 pueden ser H , Cl , NO_2 y Br , formando una serie de 12 derivados de los cuales se han sintetizado 7.

PARTE EXPERIMENTAL.

Las bases de Schiff fueron preparadas por condensación del salicilaldehído con ortoaminofenol en solución alcohólica y recristalizadas en etanol, obteniéndose en la mayoría de los casos unos cristales laminares brillantes de color rojo.

Por lo general los ortoaminofenoles se descomponen por acción del aire y la luz por lo que se purifican según la técnica de Varik¹¹, que dá cristales purísimos, blancos.

PREPARACION DE LOS QUELATOS DE Fe (II).

No hay detalles de su preparación en la literatura, pero compuestos similares son extremadamente sensibles al aire, por lo cual su preparación tiene que efectuarse en una cámara de atmósfera iner--

TABLA 1

Base	Sustituyente		Color
	R ₁	R ₂	
1	H	H	rojo-naranja
2	NO ₂	H	amarilla
3	H	NO ₂	rojo-palido
4	NO ₂	NO ₂	rojo-oscuro
5	Cl	H	amarillo-naranja
6	Cl	Cl	rojo
7	H	Cl	naranja
8	Br	H	amarillo
9	Br	Cl	roja
10	NO ₂	Cl	amarillo
11	Cl	NO ₂	rojo-palido
12	Br	NO ₂	rojo-oscuro

te ,se mantiene siempre con un flujo continuo, debido a que el nitrógeno comercial contiene hasta un 5 % de oxígeno , se pasa a través de una columna de catalizador BASF R-311¹² que adsorbe el oxígeno, también la atmósfera de la cámara se recircula a intervalos regulares manteniendo una atmósfera controlada .

Los complejos se preparan manteniendo una suspensión de cantidades equimoleculares de cloruro ferroso y la base de Schiff a reflujo, ya que el cloruro ferroso se solubiliza en etanol . El uso de solución acuosa reduce la solubilidad de la base . Una segunda dificultad fue que el ácido clorhídrico formado puede causar hidrólisis de la base, aunque se le agregan pequeñas cantidades de

hidróxido de amonio para neutralizar, pero un exceso de hidróxido -- puede causar contaminación con materiales ferromagnéticos, muy probablemente óxidos hidratados.

Los quelatos obtenidos son de color café oscuro a café claro, dependiendo del sustituyente en la base. La filtración se --- efectúa dentro de la cámara y el secado al vacío en una pistola de Abderhallen , también en atmósfera controlada.

La tabla II nos muestra el color de estos complejos obtenidos.

TABLA II		
Base	Color	Nombre*
1	café claro	sal-N-(2-hidroxifenil)
3	café rojiso	sal-N-(4-NO ₂ -2-hidroxifenil)
5	café paja	5-Cl-sal-N-(2-hidroxifenil)
6	café claro	5-Cl-sal-N-(4-Cl,2-hidroxifenil)
7	café oscuro	sal-N-(4-Cl-2-hidroxifenil)
8	café oscuro	5-Br, sal-N-(2-hidroxifenil)
9	café oscuro	5-Br-sal-N-(4-Cl-2-hidroxifenil)

sal- saliciliden.

* nómbrese como sales de Fe(II)

MEDIDAS DE SUSCEPTIBILIDAD MAGNETICA .

Los valores absolutos de la susceptibilidad magnética a temperatura ambiente fueron medidas por el método de Faraday¹³. Se utilizó Hg [Co(CNS)₄] para calibrar el sistema¹⁴. El recipiente en -

que se midió la susceptibilidad es hermético para evitar la oxidación y se carga dentro de la cámara .

MEDIDAS DE ESPECTROS EN EL I.R.

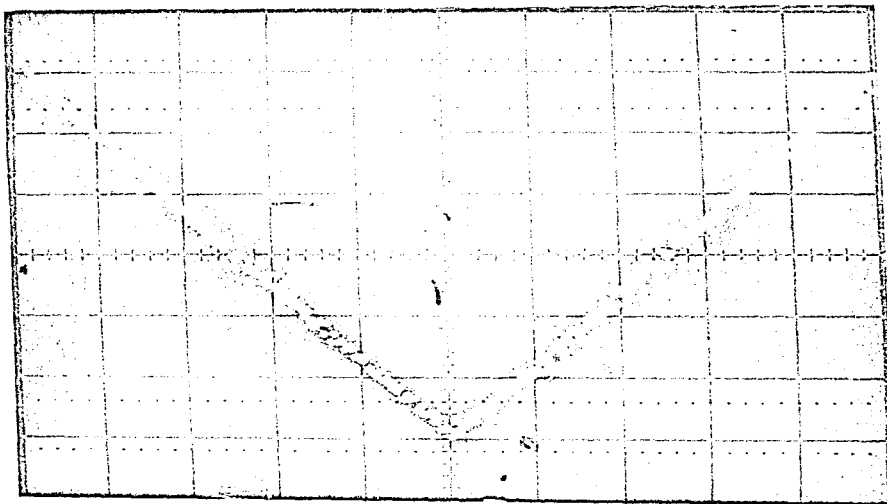
Se corrieron los espectros en un espectrómetro Perkin-Elmer 337, en pastilla de KBr y hexaclorobutadieno .

ESPECTROS MOSSBAUER.

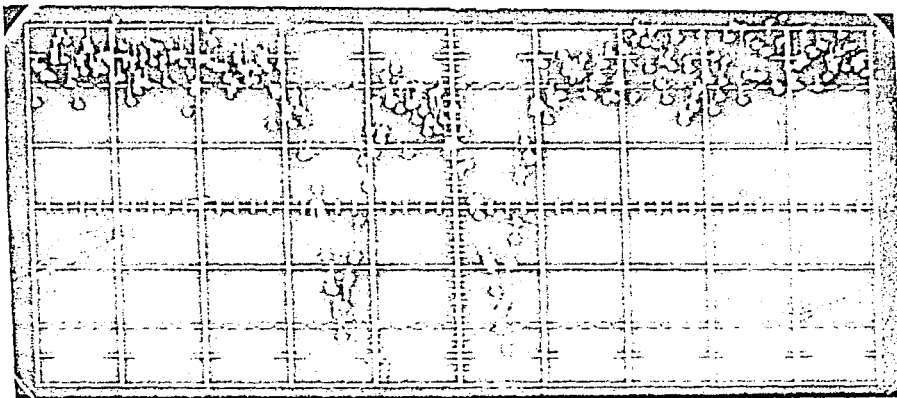
Los espectros Mössbauer fueron determinados con la fuente y el absorbedor a temperatura ambiente, usando un servomecanismo de aceleración constante y un analizador multicanal de 1024 canales. El conteo se efectúa mediante un contador proporcional con una mezcla de gases (Kr- CO₂) .

La velocidad de calibración se basó en diferentes sistemas: Por interferometría con luz de un laser (ver figura 2) y por el momento cuadrupolar del ferrocianuro de potasio (ver figura 2) . La fuente radioactiva es de ⁵⁷Co en paladio . Los absorbedores utilizados fueron de plástico acrílico con ventanas de mylar* aislados de la atmósfera - mediante una bolsa de polietileno sellada dentro de la cámara .

* plástico invisible a los rayos gama .



Calibración con luz de un laser, mostrando aceleración lineal.



Espectro Mössbauer del ferrocianuro de potasio.

ANÁLISIS DE LOS ESPECTROS EN EL I.R.

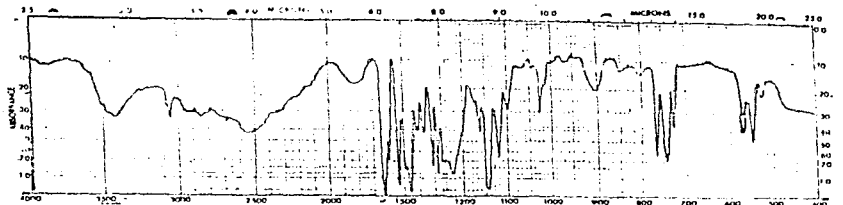
Por la complejidad de los espectros no se pudo asignar todas las vibraciones, las bandas más importantes de los espectros al infrarrojo de los complejos sintetizados son las siguientes:

La banda de vibración $-C \equiv N$ se ve afectada hasta en 20 cm^{-1} por la presencia del metal, las bandas de vibración del núcleo aromático en general se ven poco afectadas y no se puede interpretar fácilmente, ver figuras 3, 4, 5 y 6.

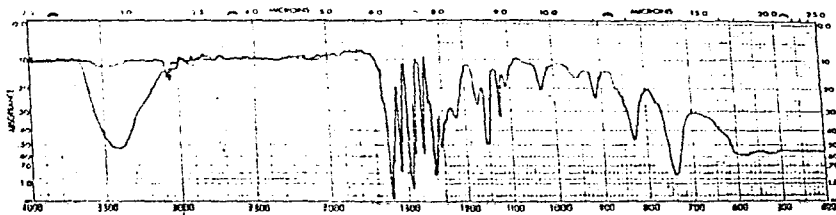
La banda correspondiente al OH en 3500 cm^{-1} desaparece en el complejo, corrido con hexaclorobutadieno, lo que indica la sustitución de H por el Fe en el ligando tridentado (ver la figura 7).

Una zona importante de bandas es la comprendida entre 780 cm^{-1} y 850 cm^{-1} en donde la base 1 (sin sustituyentes), presenta una absorción bien definida a 828 cm^{-1} que es probablemente debida a las vibraciones $Fe-O-Fe$ ^{15,16,17}, ver figura 6.

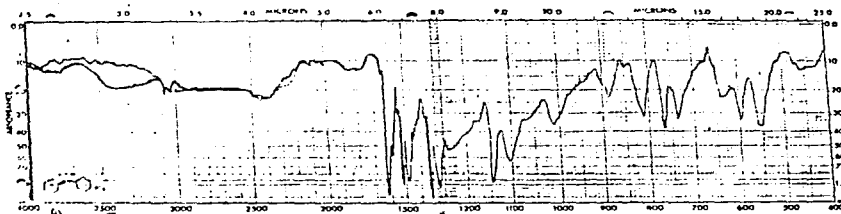
Earnshaw y Lewis ¹⁷, asignan a la banda alrededor de 850 cm^{-1} en $(Fe \text{ fenilen})_2O$ y $K_4[Ru_2 OCl_{10}] \cdot H_2O$ a la absorción metal-oxígeno-metal y sugiere que tales bandas puedan ser usadas para establecer la molecularidad de compuestos similares; En nuestros complejos se observa esta banda característica alrededor de 830 cm^{-1} en todos los complejos, la poca definición de los espectros de los complejos es debida al patrón de sustitución en el anillo aro-



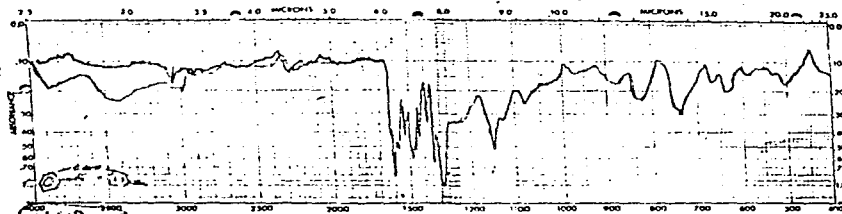
base 1



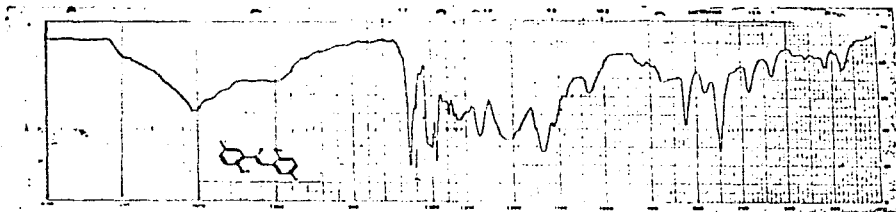
Complejo de la base 1



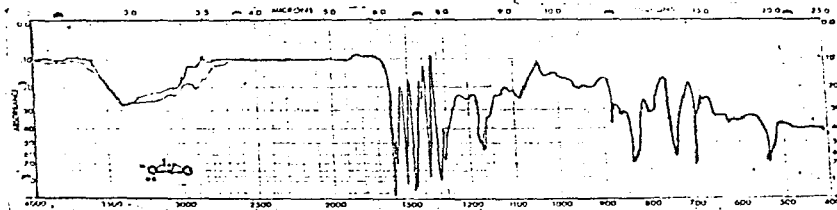
base, 3



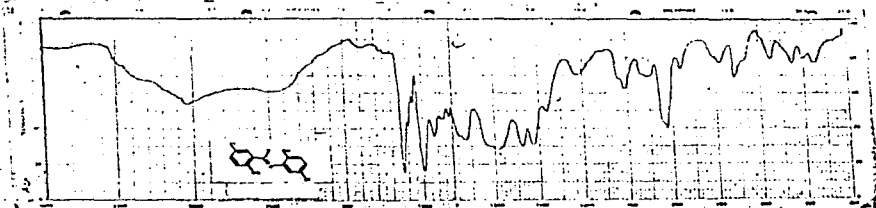
Complejo de la base 3



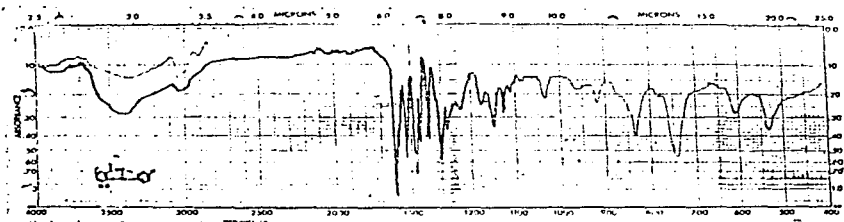
Base 5



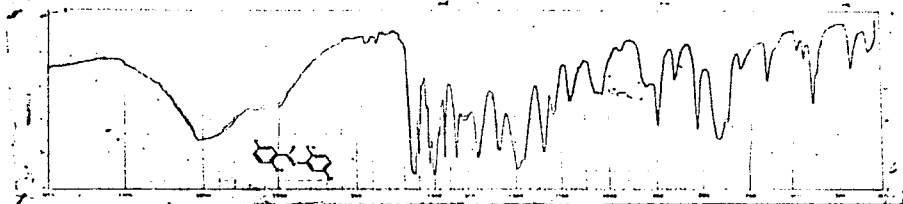
Complejo de la base 5



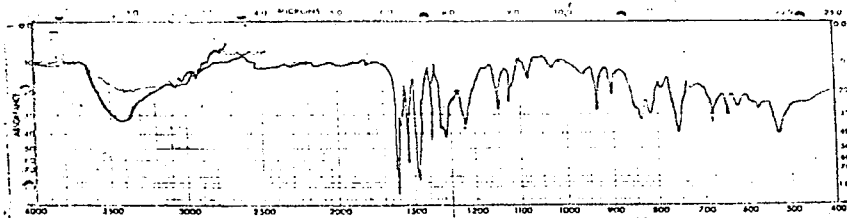
Base 6



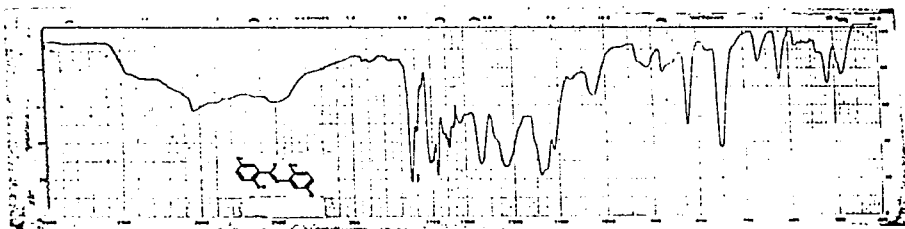
Complejo de la base 6



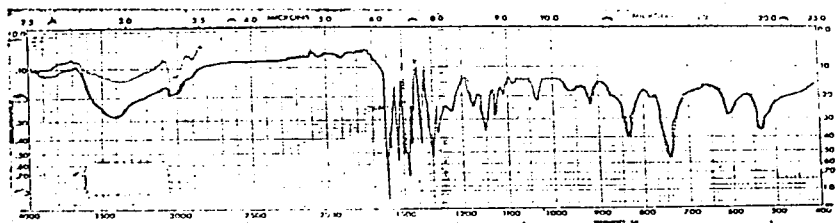
base 7



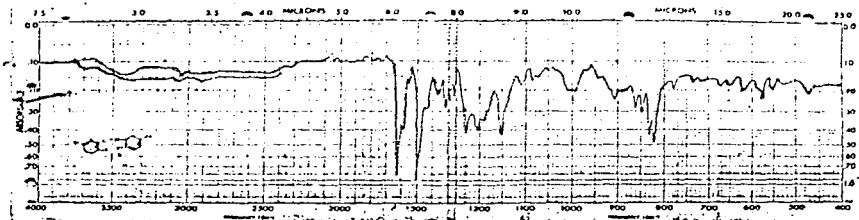
Complejo de la base 7



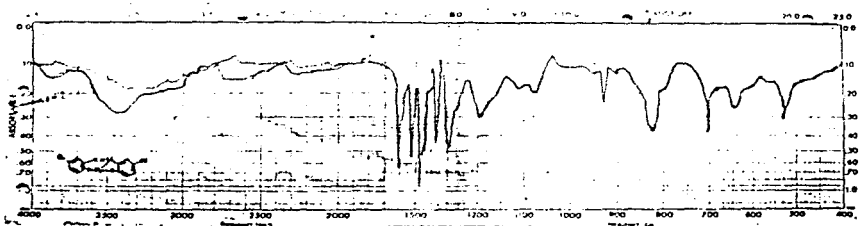
base 8



Complejo de la base 8



base 9

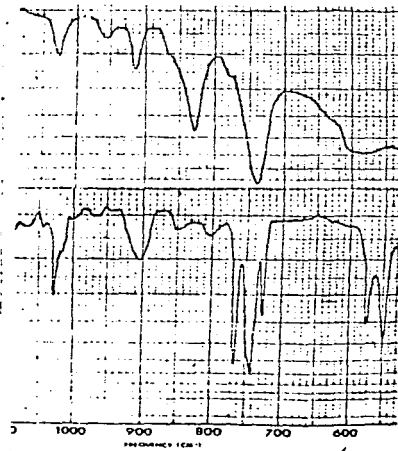


Complejo de la base 9

COMPLEJO

Base 1

Base 1



mático de 500 cm^{-1} -- 900 cm^{-1} ¹⁸ debidas a C-Cl, C-Br y C-NO₂, también afectadas por la coordinación. Con los datos de susceptibilidad y con la banda de 830 cm^{-1} podemos suponer que nuestra estructura es dimérica

La banda débil y aguda observada alrededor de 530 cm^{-1} en todos los complejos es probablemente debida a la vibración Fe-O.

ANÁLISIS DE LA SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA.

El comportamiento magnético tiene importancia en la determinación de estructura en complejos metálicos. En recientes -- trabajos sobre la estructura de $[\text{Fe saliciliden-Cl}]_2$ ^{19, 20}, --- $\text{Cu}[(\text{ligando})_2]^n$ y $\text{Ni}[(\text{ligando})_2]^{21}$, se observaron valores bajos anormales de la susceptibilidad, supuestamente debida a una dimerización.

Los valores obtenidos para los complejos aquí reportados muestran una desviación del valor normal, debida también probablemente a la interacción espín-espín de los cuatro electrones despareados.

Los valores esperados para complejos de Fe (II) con alto espín son, entre 5.1 M.B. a 5.5 M.B. ²². Sin embargo los valores obtenidos se encuentran en el intervalo 3,75 M.B. a 4.45 M.B..

TABLA III

Complejo	μ^{efectivo}	
Fe (II) B ₁	3.74	M.B.
Fe (II) B ₂	3.96	M.B.
Fe (II) B ₃	4.45	M.B.
Fe (II) B ₄	4.10	M.B.

Por el alta sensibilidad al aire, los valores de los momentos magnéticos no son muy precisos con excepción del complejo Fe (II) B₄ que muestra gran estabilidad a la oxidación .

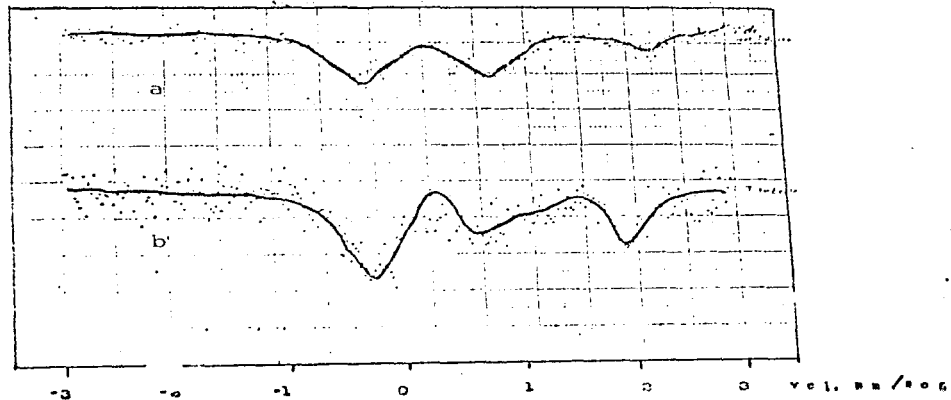
En publicaciones recientes ^{23,24} los espectros de Mössbauer de complejos de Fe (II) de alto espín, especialmente de quelatos tetradentados derivados del salicilaldehído, mostraban valores de desplazamiento químico y del momento cuadrupolar diferentes a los observados para Fe (II) de alto espín .

Sin embargo de Vrics ²⁵ comprobó que esta discrepancia de valores era debida a la oxidación durante su preparación. Este autor sintetizó en atmósfera estrictamente controlada tales complejos, obteniendo valores esperados para complejos de Fe (II) de alto espín.

La espectroscopía Mössbauer se utilizó para comprobar el estado de oxidación de Fe (II) de alto espín en los complejos estudiados (ver figuras 7, 8.). Esta técnica se llevó a cabo en el la--

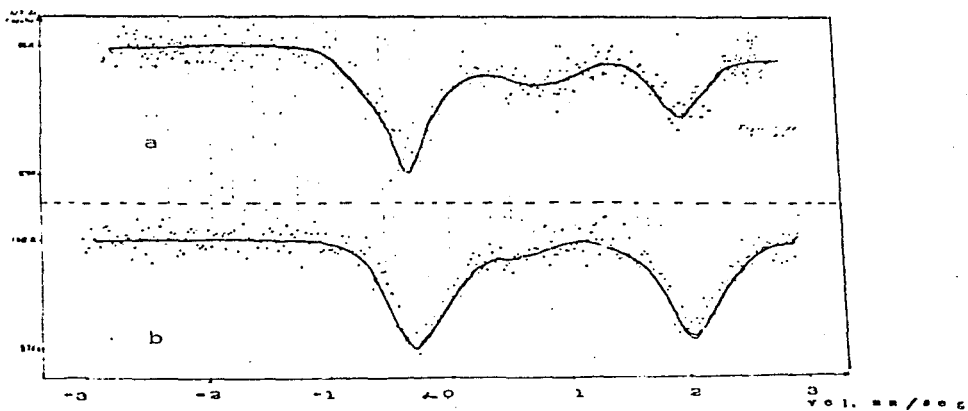
boratorio de Física Atómica y Molecular de la Facultad de Ciencias de la U:N:A:M: a cargo del M.en C. Raúl Gómez y colaboradores, a quienes se agradece su cooperación.

figura 7



Espectros Mössbauer corrido durante una oxidación
 a) Complejo oxidado, b) Complejo poco oxidado.

figura 8



a) Espectro Mössbauer de la base 1
 b) Espectro Mössbauer de la base 6

CONCLUSIONES FINALES.

Se piensa continuar este estudio sintetizando los complejos de la serie, con las técnicas espectroscópicas Mössbauer e infrarrojo y con la medida de susceptibilidad magnética obtener una coorelación entre el sustituyente en el anillo bencénico con respecto al corrimiento isomérico, al momento cuadrupolar y al efecto del para magnetismo. Se piensa también extender este estudio a derivados carbonílicos con fosfinas terciarias.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- " Introduction to Advanced Inorganic Chemistry ", P.J. Durrant y B. Durrant, Cap. 26, Longman, 1972, segunda edición.
- 2.- A.B.P. Lever, J.Chem. Soc. 1965, 1821
- 3.- P.Krumholz, Inorg. Chem. 4,609,(1965).
- 4.-K.Madeja, E. König, J.Inorg. Nuclear Chem. 25,377,(1965).
- 5.- L.M. Epstein, J.Chem. Phys. 40,435,(1964).
- 6.-K.Burger, F.Ruff, I.Ruff, I.Egyed. Acta Chem. Sci. Hung. 46,1 (1965).
- 7.-K.Schösser E.Hoyer, J.Inorg. Nuclear Chem. 33,4370 (1971)
- 8.-A.Earnshaw, E.A.King, L.F.Larkworthy, J. Chem. Soc. 1968,1048
- 9.-G.A.Barclay, B.F. Hoskins, J. Chem. Soc. 1965,1979.
- 10.- J.A.Bertrand, J.A.Kelly, C.E.Kirkwood, Chem.Comm. 1968,1329.
- 11.- D.G.Vartk, N.G.Menon, J.Inorg. Nuclear Chem. 31,2147 (1969).
- 12.- Catalizador de purificación BASF R3-11.
- 13.- "Magnetochemistry", Pierce W. Selwood, Cap. 1, Interscience segunda edición 1956.
- 14.- "Modern Coordination Chemistry", J.Lewis, R.G. Wilkins, Interscience, primera edición 1960.
- 15.-J.Lewis, F.E.Mabbs, A.Richards, J.Chem. Soc. (A), 1967,1014
- 16.-A.Earnshaw, J.Lewis, J.Chem. Soc. 1961,396.
- 17.- G.M. Bancroft, A.G. Maddock, R.P. Randt J.Chem. Soc. (A), 1968,2939

18. - "Infrared Absorption Spectroscopy", Koji Nakanishi, Holden-Day Inc. primera edición, 1962.
19. - J.A. Bertrand, J.L. Breece, A.R. Kalynaraman, G.J. Long, W.A. Baker, J. Amer. Chem. Soc. 92, 5233 (1970).
20. - M. Gerloch, F.E. Mabbs, J. Chem. Soc. (A) 1967, 1900.
21. - R.H. Holm, K. Swaminathan, Inorg. Chem. 1 (1962), 599.
22. - "Physical Methods in Inorganic Chemistry" Russell Drago, Reinhold, primera edición, 1965.
23. - K. Burger, L. Korecz I. B.A. Manuaba, J. Inorg. Nuclear Chem. 28, 1673 (1966).
24. - L. Korecz, K. Burger, J. Inorg. Nuclear Chem. 30, 781 (1968).
25. - J. L. K. F. de Vries, J. M. Trooster, E de Boer, Chem. Comm. 1970, 604.