

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

**ESTUDIO COMPARATIVO DE LOS DERIVADOS DE COBRE
DE ALGUNOS AZOMETINOS AROMATICOS SUSTITUIDOS**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE :
MAESTRO EN QUIMICA
PRESENTA EL PROFESOR
NELSON BARRIOS DIAZ**

UNIVERSIDAD DE CHILE

MEXICO 1971



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.

Esta tesis se desarrolló en la División de Estudios Superiores de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la dirección del Dr. JACOBO GOMEZ LARA, Investigador del Instituto de Química, a quien agradezco profundamente su valiosa guía.

Los estudios de la maestría en Química se hicieron bajo los auspicios del Centro Latinoamericano de Química, de la División de Estudios Superiores de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México y la Universidad de Chile.

Agradezco al Dr. José F. Herrán, Director de la Facultad de Química y del Centro Latinoamericano de Química, y al Dr. Francisco Javier Garfias, Jefe de la División de Estudios Superiores, las atenciones que han tenido a bien prestarme durante la realización de mis estudios.

A Taty

CONTENIDO

I.- INTRODUCCION

II.- PARTE TEORICA

Parte A

- Las constantes de disociación ácida.
- Las estructuras de las moléculas antes y después de la formación de los ligandos.

Parte B

- La dimerización de algunos compuestos de coordinación de cobre.
- Las propiedades magnéticas.
- La determinación de las estructuras por rayos X.
- El estado actual del estudio estructural.

III.- PARTE EXPERIMENTAL

La síntesis de los azometinos y sus derivados.

La determinación espectroscópica del pK.

La determinación de los momentos magnéticos por resonancia magnético nuclear.

La determinación del ángulo dihédrico.

IV.- RESULTADOS Y DISCUSION

La espectroscopía en el infrarrojo.

Los momentos magnéticos.

La espectroscopía en el ultravioleta.

La espectroscopía de masas.

La determinación espectroscópica del pK.

V.- CONCLUSIONES

VI.- BIBLIOGRAFIA

I N T R O D U C C I O N

Los compuestos orgánicos conocidos con el nombre de bases de Schiff o azometinos de origen aromático presentan como características generales interesantes una absorción intensa de la luz, de modo que tienen coloraciones del anaranjado al café. También es interesante el estudio del aspecto estereoquímico con respecto a las posibilidades de diferentes conformeros tipo Z y E.

Por otro lado la conjugación de sistemas aromáticos a través de la ligadura $-C=N-$ y la influencia de diferentes tipos de sustitución ofrecen un campo de estudio espectroscópico.

Cuando los azometinos tienen geometrías apropiadas, así como otros átomos donadores de pares electrónicos, pueden funcionar como ligandos en algunos compuestos de coordinación. La presencia de un átomo metálico al formarse el compuesto de coordinación permite efectuar una serie de observaciones comparativas de las propiedades y estructuras de los azometinos por un lado y de sus derivados metálicos por el otro. Los casos más comunes son los ligandos-

bidentados que forman quelatos y los metales que se encuentran más frecuentes son los elementos de la primera serie de transición. Menos conocidos son los casos de ligandos tri, tetra, penta y polidentados.

Actualmente las aplicaciones de los azometinos aromáticos y sus derivados metálicos son bastante reducidas debido sobre todo a la falta de estudios dirigidos a la observación de ciertos tipos de propiedades como son poder de coloración, semiconductividad, solubilidad en diferente tipo de disolventes y otros aspectos prácticos.

Sin embargo se puede sugerir, con base en las observaciones acumuladas hasta la fecha, que hay cuando menos, tres campos de aplicación posible, a saber: diseño de sistemas analíticos con base en las constantes de estabilidad y la solubilidad, uso en sistemas de semiconducción con base en la conjugación electrónica pi a través de orbitales metálicos y finalmente utilización como colorantes en base a su absorción y coloración.

Por todo lo anterior se consideró de gran uti-

lidad hacer un estudio básico de las propiedades de algunos azometinos que funcionan como ligando tri - dentado y que, dado el carácter de algunos sustituyentes, se prestaron a un estudio comparativo tanto de la parte orgánica misma como de los correspondientes derivados de Cu(II).

Es la intención de este trabajo presentar un cuadro general comparativo que pudiese servir de base para estudios posteriores dirigidos a una utilización específica.

SIMBOLOS Y ABREVIATURAS

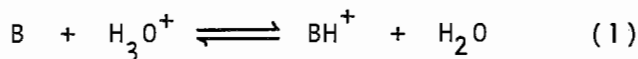
Ar	aromático
a	actividad
\bar{a}	distancia interiónica
β , B.M.	magnetón de Bohr
c	concentración
ϵ	coeficiente de extinción molar
g	factor de Landé
γ	coeficiente de actividad
I	fuerza iónica
J	constante de acoplamiento
K	constante de equilibrio
k	constante de Boltzmann
λ	longitud de onda
m/e	relación masa carga
μ	micrón
μ_{ef}	momento magnético
$N\alpha$	paramagnetismo independiente de temperatura
R	sustituyente
X_D	correcciones diamagnéticas de Pascal
X'_M	susceptibilidad molar
Z	carga de un ión

II.- PARTE TEORICA

PARTE A

1-1-1.- CONSTANTE DE DISOCIACION ACIDA

Un aspecto importante del equilibrio ácido-base es la protonación de una base débil formando el ácido conjugado.



La determinación de la constante de equilibrio para la reacción es simplificada notablemente cuando el ácido conjugado tiene un espectro de absorción diferente al de la base (particularmente en la región del visible o el ultravioleta), en este caso el cambio en el espectro con la concentración del ácido puede ser usado para determinar la constante de equilibrio. Si con una solución ácida (0.1 M o menos) se puede llevar a cabo la protonación, la constante de equilibrio puede formularse de la manera siguiente:

$$K' = K \left[H_3O^+ \right] = \frac{C_2}{C_1} = \frac{C_2}{C_T - C_2} \quad (2)$$

C_1 concentración de la base

C_2 concentración del ácido conjugado

ϵ_1 coeficiente de extinción molar de la base

ϵ_2 coeficiente de extinción molar del ácido conjugado

La absorbancia observada es igual a $C_T \epsilon_T$ (concentración total x coeficiente de extinción total) y por lo tanto es igual a la suma de la absorbancia para la base ($C_1 \epsilon_1$) y el ácido conjugado ($C_2 \epsilon_2$) y como $C_T = C_1 + C_2$, se tiene:

$$\begin{aligned} C_T \epsilon_T &= C_1 \epsilon_1 + C_2 \epsilon_2 \\ C_T \epsilon_1 &= C_1 \epsilon_1 + C_2 \epsilon_1 \\ \hline C_T (\epsilon_T - \epsilon_1) &= C_2 (\epsilon_2 - \epsilon_1) \end{aligned} \quad (3)$$

Esta relación puede ser usada para eliminar C_2 de la ecuación anterior, dando

$$K' = \frac{(\epsilon_T - \epsilon_1)}{(\epsilon_2 - \epsilon_1) - (\epsilon_T - \epsilon_1)} = \frac{(\epsilon_T - \epsilon_1)}{(\epsilon_2 - \epsilon_T)} \quad (4)$$

Conociendo los coeficientes de extinción de la base y el ácido conjugado se puede determinar K' para cada concentración ácida a partir del coeficiente de extinción en esa solución.

El valor de K que es igual a $K' / [H_3O^+]$ será obtenido extrapolando a concentración cero de ácido para dar la constante de equilibrio termodinámica correspondiente a una fuerza iónica de cero.

A menudo se requiere un ácido medianamente fuerte

para llevar a cabo la protonación y por esta razón la actividad de los iones hidrógeno (a_{H^+}) empieza a desviarse de la concentración de iones hidrógeno y no es posible extrapolar a concentración ácida de valor cero. De aquí que se requiera medir a_{H^+} . Si similarmente los coeficientes de actividad para B y BH^+ no serán la unidad. Si se puede obtener una medida de estas tres cantidades se tendrá:

$$K = \frac{[BH^+]}{[B] a_{H^+}} \cdot \frac{\gamma_{BH^+}}{\gamma_B} \quad (5)$$

Definiendo la cantidad h_o como

$$h_o = \frac{a_{H^+} \gamma_B}{\gamma_{BH^+}} \quad (6)$$

entonces

$$K = \frac{[BH^+]}{[B] h_o} \quad (7)$$

Por conveniencia se usa generalmente el logaritmo negativo de h_o :

$$H_o = -\log h_o$$

y en soluciones acuosas diluidas donde BH^+ y B son iguales, H_o es igual a pH

$$pK_a = pH - \log \frac{[B]}{[BH^+]} \quad (8)$$

Usando h_o como la medida de la acidez, la ecuación

$$K = \frac{[BH^+]}{[B] h_o} \quad (9)$$

se puede expresar como

$$K = \frac{(\epsilon_2 - \epsilon_T)}{(\epsilon_T - \epsilon_1) h_o} \quad (10)$$

y el valor de K puede ser determinado si se pueden obtener ϵ_T , ϵ_1 y ϵ_2 .

1-1-2.- ESTRUCTURA DE LA MOLECULA ANTES Y DESPUES DE LA FORMACION DEL LIGANDO.

Basadas en los datos de sus espectros electrónicos, han surgido las variadas interpretaciones de las estructuras moleculares de los azometinos.

Por la diversidad de azometinos estudiados se ha llegado a la conclusión que el ligando formado a partir de la molécula de salicilaldehído y ortoaminofenol no es coplanar (1,2,3).

Tal distorsión molecular involucraría una disminución de deslocalización de los electrones π - comparado con la de la molécula plana, por lo tanto los efectos estéricos que produzcan un giro de los enlaces simples tienen un marcado efecto sobre los - espectros electrónicos.

La magnitud de los efectos depende de la amplitud del giro. Si éste es grande, la interacción electrostática de los electrones a lo largo del enlace $-C=N-$ es pequeña o nula y en tal caso el espectro - será semejante a la suma de los espectros de I y de II.

En el caso del espectro de absorción en el ultravioleta del ligando, que no es plano y aparece en la Fig. 1, estará muy relacionado con las fracciones moleculares provenientes del salicilaldehído (I) y o-aminofenol (II).

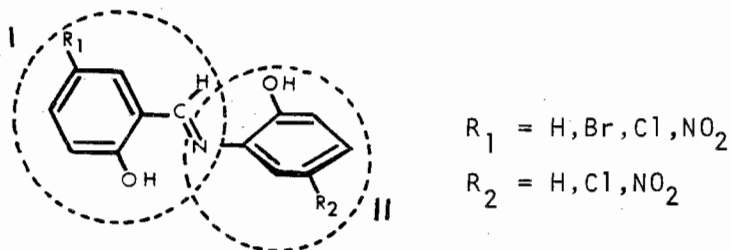


Figura 1

El salicilaldehído tiene una banda en 328 $m\mu$, banda A y el o-aminofenol en 285 $m\mu$, banda B. En el ligando cuando $R_1 = R_2 = \text{H}$ encontramos una banda en 353 $m\mu$ y otra en 271 $m\mu$, estas absorciones serían debidas a las fracciones moleculares I y II respectivamente.

Al examinar el efecto de los sustituyentes sobre estas bandas, se encontró que los sustituyentes en la fracción I modificaban la banda A y los sustituyentes sobre la fracción II, la banda B.

R ₁	R ₂	BANDA B		BANDA A	
		m μ	ϵ	m μ	ϵ
H	H	271	12.727	353	14.721
Cl	H	270	11.041	364	13.541
Br	H	269	10.769	365	12.307
NO ₂	H	271	12.127	348	16.170
H	H	271	12.727	353	14.721
H	Cl	272	16.000	358	15.111
H	NO ₂	282	17.234	352	15.531

PARTE B

DIMERIZACION DE ALGUNOS COMPUESTOS DE COORDINACION DE COBRE.

2.1.- INTRODUCCION

El ion Cu(II) ($3d^9$) tiene un electrón desapareado en el subnivel $3d$, por lo que se consideraba que sus compuestos tendrían momento magnético cercano al valor de 1.73 B.M. que corresponde a $S = 1/2$, independientemente del tipo de enlace involucrado.

La mayoría de los compuestos de Cu(II) con enlaces iónicos, o con algo de carácter covalente, presentan valores de momentos magnéticos desde 1.9 hasta 2.2 B.M. y en los compuestos en donde prima el enlace covalente fuerte desde 1.72 hasta 1.82 B.M.

Se ha reportado un gran número de compuestos de Cu(II) que tienen momentos magnéticos subnormales y en la mayoría de los casos se ha considerado que poseen enlace covalente débil.

Los compuestos con momentos magnéticos subnormales más estudiados son diméricos y contienen dos iones Cu(II) en una molécula. El acetato de Cu(II) monohidratado es un ejemplo típico de esta clase.

En 1953, Niekerk y Schoening (4,5) determinaron la estructura cristalina del acetato de Cu(II) monohidratado y demostraron que es una molécula binuclear, $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, en la cual los iones Cu(II) forman puentes enlazados por cuatro grupos acetato con dos moléculas de agua ocupando la posición terminal, fig. 2.

Un aspecto interesante de la estructura es la cercana distancia de aproximación de los dos átomos de cobre (2.64 \AA), que es sólo ligeramente más grande que la distancia interatómica de dos átomos de cobre (2.56 \AA).

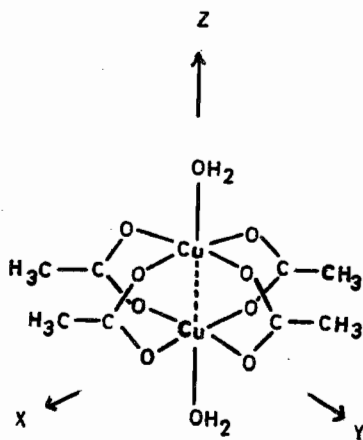


Figura 2.

2.2.- COMPLEJOS COORDINADOS DE COBRE.

2-2-1.- PROPIEDADES MAGNETICAS.

Se ha reportado la síntesis de una variedad de complejos con la estructura del tipo de la Fig. 3 (6, 7, 8, 9).

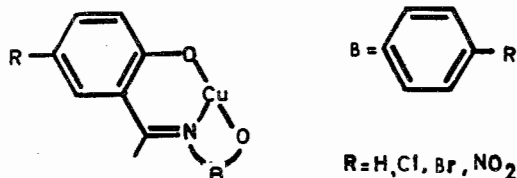


Figura 3.

La característica más llamativa de estos complejos es su conducta magnética, que es dependiente de la naturaleza estructural de B y la presencia o ausencia de un ligando que ocupa la cuarta posición de coordinación en la fórmula tricoordinada de la Fig. 3.

Los datos de los valores de los momentos magnéticos de los complejos de Cu(II) derivados de ligandos tridentados (8, 10, 11, 12, 13, 17), revelan que todos los compuestos que adquieren un número de coordinación cuatro por la presencia de una molécula de agua o de piridina en la esfera de coordinación, exhi-

ben momentos magnéticos normales para Cu(II) , $S = \frac{1}{2}$ (para un electrón desapareado).

Los complejos no solvatados pueden ser clasificados generalmente en dos grupos (13).

Los complejos del grupo I, que tienen momentos subnormales y están compuestos por unidades de un ligando conjugado tricoordinado plano.

Los complejos del grupo II, que tienen momentos normales y poseen dos condiciones estructurales; la primera de éstas es la presencia de un anillo quelato de seis miembros, formado a partir de B, con un enlace de tipo aromático; la segunda, es la presencia de un grupo carbonilo, separado de un átomo de cobre por dos enlaces químicos.

El prototipo de complejos del grupo I es (N-salicilidén-o-aminofenolato) de Cu(II) . El momento magnético de este complejo fue primeramente medido por Calvin y Barkelew en el año 1946 (14), quienes encontraron el valor de 1.58 B.M., inferior a 1.73 B.M. que es el momento teórico. Ellos atribuyeron el valor bajo a posibles impurezas.

Posteriormente, la autenticidad de momentos

subnormales fue establecida para complejos analíticamente puros y no solvatados.

El momento magnético bajo de los complejos de cobre con bases de Schiff tridentadas, formadas por la condensación de salicilaldehído o acetilacetona con ortoaminofenol, fue inicialmente reportado por Kishita, Muto y Kubo (8), quienes, entre otros valores, obtuvieron el del (N-salicilidén-o-aminofenolato) de Cu(II) que fue de 1.34 B.M.

Estos investigadores atribuyeron los bajos momentos magnéticos de esos compuestos a, ya sea, la tricoordinación del ion (Cu(II)) o, a la dimerización en el estado sólido, que implicaría una interacción directa cobre-cobre.

Estas sugerencias son indudablemente correctas, sobre la base del (4-o-hidroxifenilamino-3 penten-2 ono) de Cu(II) (12), que aparece en la Fig. 7.

La estructura de complejos de este grupo I (B=o-C₆H₄, y o-CH₂C₆H₄) corresponden a la Fig.4.

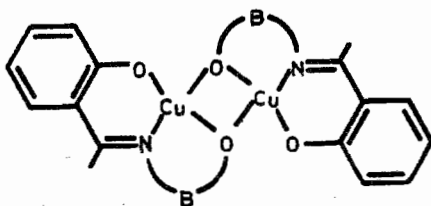


Figura 4

Los enlaces tipo puentes son rápidamente destruídos por la piridina para dar complejos planos con momentos normales.

Hatfield y Bunger (16) han estudiado las propiedades magnéticas en función de la temperatura, y de la naturaleza y la posición de los sustituyentes en algunos complejos que pertenecen a este grupo.

Los únicos complejos del grupo II que satisfacen las dos condiciones anteriormente citadas, son aquellos con $B=O-C_6H_4CO_2$.

Un estudio en el infrarrojo ha mostrado, en la región del carbonilo, la presencia de vibraciones de alargamiento longitudinales ($1583-1599\text{ cm}^{-1}$) de COO^- antisimétricas, tal como se encuentran en sales de carboxilatos. Sin embargo, no se ha producido ninguna evidencia de una estructura $-C(=O)-O-Cu$ relacionada -

con la del ácido libre, que muestra vibraciones de grupo carbonilo en el intervalo $1633 - 1705 \text{ cm}^{-1}$.

Sin embargo, para obtener un número de coordinación de cuatro, se hace necesario proponer una estructura de dímero plano, que implica grupos carboxilos con densidad electrónica delocalizada (12) (Figura 5).

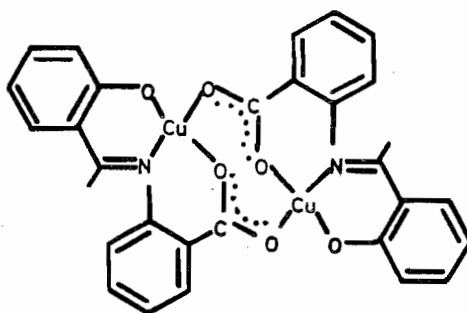


Figura 5.

Se supone que los dos iones cúpricos están bastante apartados para establecer un intercambio directo de spin y, por otro lado, están en los extremos opuestos de un anillo de ocho miembros, lo que impide efectivamente el superintercambio via átomos intermedios.

2-2-2.- DETERMINACION DE LAS ESTRUCTURAS POR RAYOS X.

Las estructuras de los complejos de bases de Schiff pueden dividirse en forma muy general, en dos grupos (17):

a) aquellas que solamente presentan interacciones intermoleculares del tipo van der Waals.

b) aquellas con interacciones intermoleculares, que se manifiestan por la tendencia del metal coordinado a aumentar su número de coordinación efectivo - por interacción con sitios electrónicamente ricos de moléculas adyacentes.

En los complejos de esta última clase, estas - interacciones ocurren muy frecuentemente en los complejos de Cu(II) solvatados y no solvatados. En estos últimos, se encuentra a menudo, la interacción por pares, produciendo en la fase cristalina dímeros débiles, pero reconocibles.

Un ejemplo claro de este efecto se encuentra en el bis(dimetil-glioximato) de Cu(II), en el que los - átomos de cobre son desplazados fuera del plano de los cuatro nitrógenos en dirección de un átomo de oxígeno de la molécula adyacentes. El átomo metálico tiene un

número de coordinación efectivo de cinco y las moléculas se dimerizan a través de las interacciones Cu-O a 2.43 \AA (18).

En el análisis bidimensional por rayos X del N,N'-bis(salicilidén) etilendiamino de Cu(II) (19) Fig. 6, se observó un notable ejemplo de dimerización. Los dí-

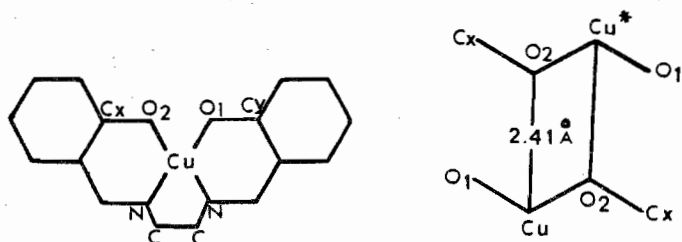


Figura 6

meros se forman por medio de los enlaces intermoleculares Cu - O (2.41 \AA), lo que da como resultado un Cu(II) pentacoordinado, con una esfera de coordinación piramidal.

La interacción intermolecular se efectúa de tal modo que el puente de etileno gira y los centros moleculares se aproximan a una distancia de 3.18 \AA . Las porciones restantes de las moléculas alcanzan una separación máxi

ma de, aproximadamente, 4.0 \AA de extremo a extremo.

En 1961, Barclay, Harris, Hoskins y Kobot (15) demostraron, por medio del estudio de la difracción de rayos X de cristales simples del (4-o-hidroxifenilamino-3 penten- 2 ono) de Cu(II), que la estructura del cristal estaba compuesta de dímeros, con la estructura molecular mostrada en la Fig. 7.

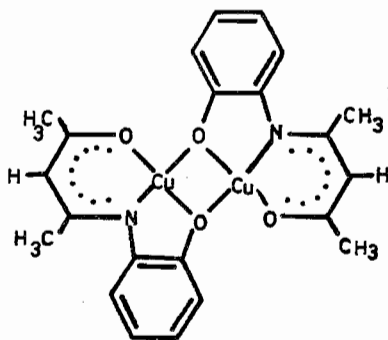


Figura 7

No ha sido explicado el mecanismo por medio del cual, los electrones no apareados de los iones de cobre adyacentes aparean sus spines para dar momentos magnéticos subnormales.

Barclay (15), sugirió que el apareamiento de los electrones ocurría a través de los oxígenos que forman el puente, pero recientemente Barclay y Hoskins (20)

han hecho notar que no se puede ignorar una interacción directa cobre-cobre.

En el acetato de cobre monohidratado, muchas veces ha sido sugerido el mecanismo directo metal-metal (21,23,24,25,26), en cambio, las evidencias indican que el apareamiento spin-spin en el complejo dimérico de cloruro de cobre con N-óxido de piridina, ocurre por superintercambio.

En el caso del compuesto ilustrado en la Fig. 7 se ha encontrado una distancia internuclear cobre-cobre de 3 Å. Este valor está entre 2.64 Å para el acetato de cobre monohidratado y 3.3 Å para el complejo de cloruro de cobre y el N-óxido de piridina, es decir, que no se puede decidir el mecanismo de apareamiento electrónico con base únicamente en la distancia cobre - cobre.

2-2-3.- ESTADO ACTUAL DEL ESTUDIO ESTRUCTURAL.

Inagaki (27) sugiere que la condición de planaridad del anillo quelatado, asociado con el oxígeno fenólico y el nitrógeno imino, es también esencial para producir un momento magnético subnormal. A primera vista, la conformación exacta de dichos anillos parece es-

han hecho notar que no se puede ignorar una interacción directa cobre-cobre.

En el acetato de cobre monohidratado, muchas veces ha sido sugerido el mecanismo directo metal-metal (21,23,24,25,26), en cambio, las evidencias indican que el apareamiento spin-spin en el complejo dimérico de cloruro de cobre con N-óxido de piridina, ocurre por superintercambio.

En el caso del compuesto ilustrado en la Fig. 7 se ha encontrado una distancia internuclear cobre-cobre de 3 Å. Este valor está entre 2.64 Å para el acetato de cobre monohidratado y 3.3 Å para el complejo de cloruro de cobre y el N-óxido de piridina, es decir, que no se puede decidir el mecanismo de apareamiento electrónico con base únicamente en la distancia cobre - cobre.

2-2-3.- ESTADO ACTUAL DEL ESTUDIO ESTRUCTURAL.

Inagaki (27) sugiere que la condición de planaridad del anillo quelatado, asociado con el oxígeno fenólico y el nitrógeno imino, es también esencial para producir un momento magnético subnormal. A primera vista, la conformación exacta de dichos anillos parece es-

tar fuera de lugar, a pesar de que el apareamiento de spines ocurra a través de puentes, a menos que la naturaleza exacta del enlace Cu - O se vea influenciado por la hibridación del oxígeno o por los dobles enlaces que lo rodean.

Esta es la crítica más notable al mecanismo de superintercambio (28).

Hall (29) preparó el complejo de Cu(II) del ligando que aparece en la fig. 8 y demostró que tenía un momento magnético subnormal.

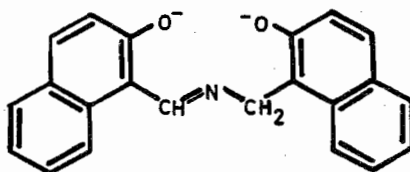


Figura 8

Si esta molécula es análoga a la de la Fig. 7 la introducción del grupo metileno en el anillo quelatado tendrá uno de estos dos efectos; se elimina la planaridad del anillo quelatado, en cuyo caso se puede inferir que un anillo plano conjugado no es requisito.

para la interacción entre los átomos de cobre o bien la planaridad se mantendrá al ocurrir un desplazamiento prototrópico, lo que garantiza la equivalencia de los grupos metileno y metino. El mismo autor determinó la estructura molecular mediante un análisis tridimensional de rayos X, lo que demostró que la molécula no era plana. Como consecuencia los enlaces Cu - O asociados con los átomos de oxígeno que forman los puentes, son desviados fuera del plano definido por Cu(1) Cu(2) O(3) O(4) (figuras 9 y 10), y la configuración del oxígeno es distorsionada del arreglo trigonal, que se piensa es ideal para la interacción indirecta spin-spin entre los átomos de cobre (30).

Finalmente, se sugiere que los anillos quelatados que no son planos no impiden el acoplamiento spin-spin en esta molécula, pero en vista de la distancia de 3.0 Å observada para la distancia cobre - cobre, la posibilidad de una interacción directa metal - metal no puede ser ignorada.

Hatfield y Bunger (16) han determinado que las propiedades magnéticas son afectadas por la naturaleza

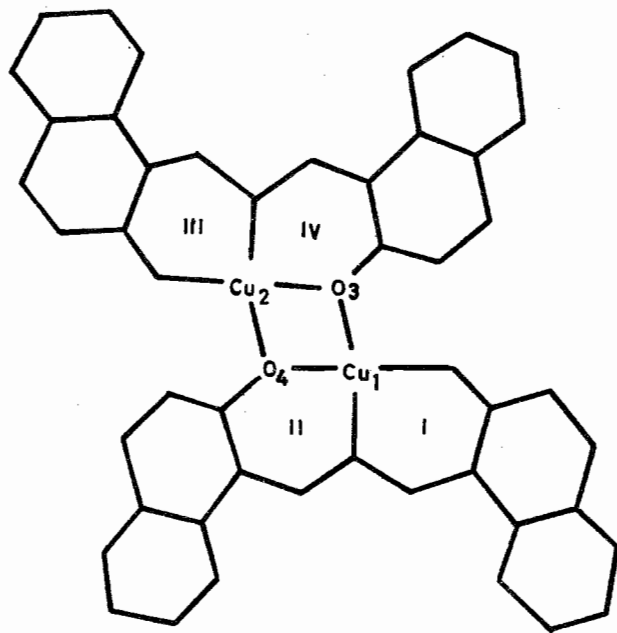


Figura 9

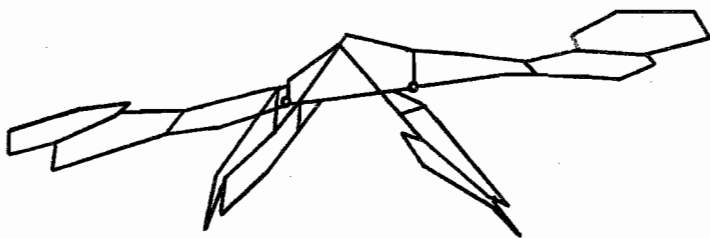


Figura 10

y la posición de los sustituyentes con respecto al anillo quelatado. Estos autores estudiaron complejos de Cu(II) derivados de salicilaldehído y o-aminofenoles, ambos con o sin sustituyentes. La estructura de estos complejos está muy relacionada con la del complejo acetilacetona-o-hidroxianil (fig. 7) y se ha propuesto la existencia de tres isómeros (Fig. 11).

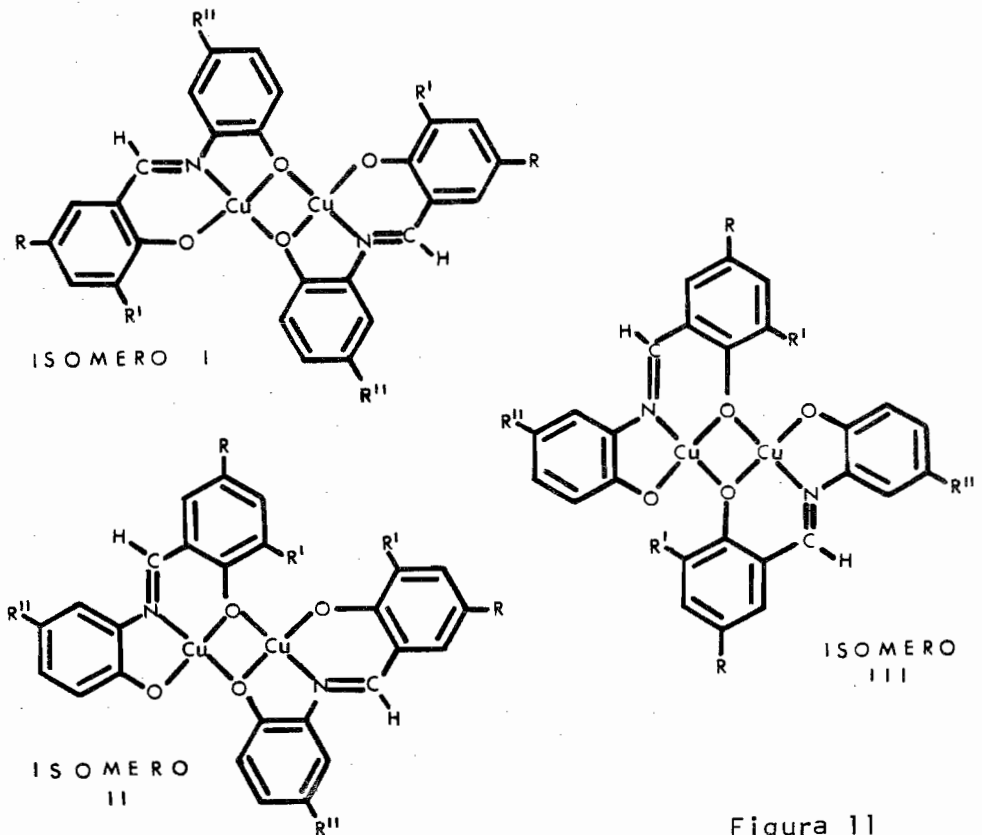


Figura 11

Si el mecanismo de acoplamiento spin-spin ocurre por superintercambio, a través de los orbitales de los átomos de oxígenos puentes entonces, las propiedades electrodonadoras del grupo R tendrán poco efecto sobre J^* en el caso del isómero I, pero el efecto será notable en el caso de los isómeros II y III.

Se han obtenido evidencias de la existencia de estos isómeros, pero no se ha tenido éxito en el intento de separarlos y caracterizarlos.

Recientemente Hatfield e Inman (31) mediante cálculos teóricos han llegado a la conclusión que la molécula del complejo acetilacetona (o-hidroxianil) Cu(II) (Fig. 7) no es un dímero, sino tetrámero. Como se observa en la Fig. 12, las unidades diméricas están asociadas en pares por coordinación de los átomos de oxígenos puentes con los iones Cu situados en las moléculas adyacentes.

Además, la conducta magnética puede ser descrita tomando en cuenta las interacciones spin-spin de los cuatro iones de Cu.

$$* \chi_M = \frac{g^2 N \beta^2}{3kT} \left[1 + \frac{1}{3} \exp(-2J/kT) \right] + N\alpha$$

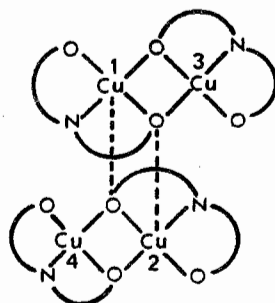


Figura 12

3.1.- PARTE EXPERIMENTAL.

3-1-1.- Las materias usadas para preparar los ligados (bases de Schiff) que aparecen en la Tabla I fueron las siguientes:

- 1.- Salicilaldehído, grado reactivo.
- 2.- 5-cloro-salicilaldehído, grado reactivo.
- 3.- 5-bromo-salicilaldehído, grado reactivo.
- 4.- 5-nitro-salicilaldehído, grado reactivo.
- 5.- Ortoaminofenol, grado técnico, recristalizado una vez de etanol.
- 6.- 4-cloro-ortoaminofenol, grado reactivo.
- 7.- 4-nitro-ortoaminofenol, grado técnico. Una solución bencénica de este reactivo se concentra y el sólido resultante se redisuelve en etanol, de donde se recristaliza nuevamente, se filtra y se seca.

El método seguido para obtener esta serie de compuestos es: utilizar cantidades estequiométricas de aldehído y amina disueltas en etanol, concentrar la solución y enfriar hasta cristalización. Se filtra el producto y se lava con una mezcla etanol-agua.



En general, todas las bases son poco solubles en mezcla de etanol-agua y poco solubles en etanol.

En la tabla I se dan las bases de Schiff obtenidas, sus características y su punto de fusión o de descomposición.

3-1-2.- Síntesis de los derivados metálicos.

Se usaron dos técnicas para obtener los derivados metálicos de bases de Schiff:

a) Por reacción del ion metálico, proveniente de una solución acuosa de acetato cúprico y la base de Schiff disuelta en etanol. Se mezclaron las soluciones, se evaporó parte del disolvente y se dejó enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente. Los sólidos obtenidos se separaron por filtración, se lavaron con una mezcla etanol-agua y se secaron al aire primero y luego a 200°C y 8 mm de presión de Hg.

La mayoría de los complejos fueron formados usando esta técnica, con excepción de los complejos-derivados de las bases VI, VIII, X y XII, en los cuales se obtuvieron mejores resultados con la técnica que se describe a continuación:

b) Mediante la reacción de la amina primaria, disuelta en alcohol y el complejo previamente obtenido a partir del aldehído y el ion metálico. Se mezclaron ambas partes y se obtuvieron los complejos que se separaron por filtración, se lavaron con una mezcla etanol-agua y se secaron al aire primero y luego a 200°C y 8 mm de presión de Hg.

Todos los derivados metálicos obtenidos tienen un punto de fusión mayor de 300°C y son higroscópicos.

El análisis de cobre en los complejos se efectuó oxidando la parte orgánica por evaporación a sequedad repetidas veces del complejo con una mezcla 1:1 de ácido nítrico concentrado y ácido perclórico concentrado, el cobre queda entonces como sal. Se ajusta a pH = 7, se forma el complejo con murexida y se titula con una solución 0.01M de E.D.T.A.

El análisis cuantitativo elemental fue realizado en el mikroanalytisches Laboratorium del Dr. Alfred Bernhardt, Alemania Occidental.

En la tabla II aparecen los resultados analíticos obtenidos.

Los aparatos empleados para el estudio de los compuestos aquí obtenidos fueron los siguientes:

Los espectros en el ultravioleta se obtuvieron en etanol, empleando un espectrofotómetro Perkin Elmer 202.

Los espectros en el infrarrojo de todos los compuestos, fueron obtenidos en pastilla de KBr; el aparato empleado es un espectrofotómetro Perkin-Elmer 337.

Los espectros de masas fueron determinados en un aparato Hitachi-Perkin Elmer RMU-6D.

Para determinar el pH se usó el aparato pH-meter E 350, Metrohm.

3-1-3.- Determinación de las constantes de disociación de las bases de Schiff preparadas.

Los valores de pK de las bases fueron determinados por espectrofotometría, usando la ecuación siguiente:

$$pK = pH + \log \frac{\epsilon_{L^-} - \epsilon_{H^+L^-}}{\epsilon_{H^+L^-} - \epsilon_{HL}} \quad (12)$$

ϵ coeficiente de extinción

L^- forma completamente ionizada

H^+L^- forma parcialmente ionizada

HL forma no ionizada

Los valores de pH de las bases fueron determinados con dos cifras decimales.

Los espectros de absorción de estos compuestos fueron obtenidos a diferentes valores de pH, de tal manera que las curvas correspondieran a la absorción de las formas completamente ionizada (pH 12-13), parcialmente ionizada (pH 6-8) y no ionizada (pH 1-2).

Los resultados obtenidos por el método espectrofotométrico son presentados en la tabla XIV, en que aparecen los valores observados de los coeficientes de extinción de las formas completamente ionizada (L^-), no ionizada (HL) y parcialmente ionizada (H^+L^-). Para esta última forma se da el pH particular en que se obtuvo dicho valor.

Las mediciones se hicieron a la misma temperatura y se usó una celda de igual longitud.

Para cada base se eligió un número de onda analítica particular. En general estos valores están muy

cercanos unos a otros y en varios casos coinciden.

La constante de disociación "termodinámica" pK_a fue obtenida a partir de la siguiente ecuación:

$$pK_a = pK - \frac{(2Z + 1) A \sqrt{I}}{1 + B a^{\circ} \sqrt{I}} \quad (13)$$

donde A y B son los parámetros de Debye-Hückel, estos valores fueron obtenidos de Stokes y Robinson (32), I es la fuerza iónica y a° fue tomada como 5 Å, Z es la carga sobre la base debida a la ionización ácida, en todos los casos Z es igual a cero.

3-1-4.- Determinación de los momentos magnéticos, de algunos de los complejos preparados, por resonancia magnética nuclear (33).

El cambio en la susceptibilidad total de una solución cuando se agrega un complejo paramagnético da como resultado el desplazamiento a campo más bajo de las señales de los protones de las sustancias de referencia (cloruro de metileno y tetrametilsilano). El desplazamiento es medido comparándolo con las sustancias de referencia contenidas en un segundo tubo concéntrico.

Sustancias de referencia



Complejo más sustancias de referencia

La magnitud del desplazamiento se relaciona fácilmente con la susceptibilidad molar corregida del complejo por la ecuación:

$$X'_M = \frac{3 \Delta \text{ Masa molecular del complejo}}{2 \pi \text{ g de complejo/ml de solución}} + X_D \quad (14)$$

donde:

X'_M susceptibilidad molar del complejo, corregida para las susceptibilidades diamagnéticas de los ligandos dadas por las constantes de Pascal.

desplazamiento de la señal en c.p.s.

X_D correcciones diamagnéticas de Pascal.

Finalmente, el momento magnético, dado en B.M. (magnetón de Bohr), se obtiene por la ecuación:

$$ef = 2.84 (X'_M T)^{\frac{1}{2}} \quad (15)$$

3-1-5.- Determinación del ángulo dihédrico, θ , de algunas de las bases de Schiff preparadas (34).

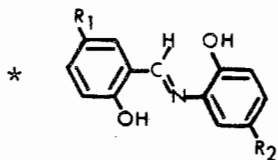
El valor del ángulo dihédrico, θ , puede ser determinado aproximadamente por la fórmula $\cos^2 \theta = \epsilon/\epsilon_0$ donde ϵ y ϵ_0 son las extinciones molares de los compuestos con estructura no plana y con estructura plana respectivamente.

T A B L A I

CARACTERISTICAS DE LAS BASES DE SCHIFF PREPARADAS*

R ₁	R ₂	Ligando	
H	H	I	N(2-hidroxi-bencilidén) 2-amino-fenol. Cristales en forma de agujas, color rojo sangre, p.f. 186°
Cl	H	II	N(2-hidroxi-5-cloro-bencilidén) 2-amino-fenol. Sólido amarillo intenso, se descompone a 170°.
Br	H	III	N(2-hidroxi-5-bromo-bencilidén) 2-amino-fenol. Cristales en forma de agujas, color amarillo-café, p.f. 190°
NO ₂	H	IV	N(2-hidroxi-5-nitro-bencilidén) 2-amino-fenol. Cristales en forma de agujas, color amarillo-oro, se descompone a 260°.
H	Cl	V	N(2-hidroxi-bencilidén) 2-amino-4-cloro-fenol. Cristales en forma de agujas, color amarillo-oro, p.f. 154°
H	NO ₂	VI	N(2-hidroxi-bencilidén) 2-amino-4-nitro-fenol. Sólido café-anaranjado, descompone a 205°
Cl	Cl	VII	N(2-hidroxi-5-cloro-bencilidén) 2-amino-4-cloro-fenol. Sólido, color amarillo-oro, se descompone a 165°
Cl	NO ₂	VIII	N(2-hidroxi-5-cloro-bencilidén) 2-amino-4-nitro-fenol. Sólido, color amarillo-naranja, se descompone a 235°
Br	Cl	IX	N(2-hidroxi-5-bromo-bencilidén) 2-amino-4-cloro-fenol. Cristales en forma de agujas, color amarillo-café, p.f. 199°.

R_1	R_2	Ligando	
Br	NO_2	X	N(2-hidroxi-5-bromo-bencilidén) 2-amino-4-nitro-fenol. Sólido, color anaranjado, se descompone a 225° .
NO_2	Cl	XI	N(2-hidroxi-5-nitro-bencilidén) 2-amino-4-cloro-fenol. Cristales en forma de agujas, color amarillo-oro, pf. $282-283^\circ$.
NO_2	NO_2	XII	N(2-hidroxi-5-nitro-bencilidén) 2-amino-4-nitro-fenol. Cristales color café-rojizo, se descompone a 118° .



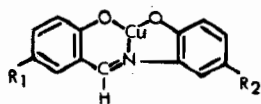
T A B L A II

ANÁLISIS DE LOS COMPLEJOS FORMADOS*

(Análisis %)

Comp.	R ₁	R ₂		C	H	O	N	Br	Cl	Cu
I	H	H	Calc.	56.83	3.30	11.64	5.10			23.12
			Enc.	56.95	3.41	11.49	5.04			23.11
II	Cl	H	Calc.	50.50	2.61	10.34	4.53		11.46	20.55
			Enc.	50.35	2.69	10.19	4.63		11.41	20.29
III	Br	H	Calc.	44.15	2.28	9.05	3.96	22.59		17.96
			Enc.	44.25	2.39	9.24	4.13	22.46		17.87
IV	NO ₂	H	Calc.	48.83	2.52	20.01	8.76			19.87
			Enc.	49.05	2.78		8.89			18.59
V	H	Cl	Calc.	50.50	2.61	10.34	4.53		11.46	20.55
			Enc.	50.66	2.71	10.20	4.55		11.28	19.97
VI	H	NO ₂	Calc.	48.83	2.52	20.01	8.76			19.87
			Enc.							17.96
VII	Cl	Cl	Calc.	45.43	2.05	9.31	4.07		20.63	18.49
			Enc.	45.54	2.17	9.11	4.08		20.50	17.68
VIII	Cl	NO ₂	Calc.	44.08	1.99	18.06	7.90		10.01	17.94
			Enc.							16.20
IX	Br	Cl	Calc.	40.23	1.81	8.24	3.60	20.58	9.13	16.37
			Enc.	40.22	1.99	8.07	3.64	20.39	8.98	16.88
X	Br	NO ₂	Calc.	39.17	1.77	16.05	7.02	20.04		15.94
			Enc.							14.20
XI	NO ₂	Cl	Calc.	44.08	1.99	18.06	7.91		10.00	17.94
			Enc.	44.20	2.18	17.96	7.79		9.88	17.13
XII	NO ₂	NO ₂	Calc.	42.80	1.93	26.31	11.52			17.41
			Enc.							17.39

*



T A B L A III

FRECUENCIA DE LAS ABSORCIONES DE INFRARROJO ENTRE 3500 Y 1000 cm^{-1} , DE LOS AZOMETINOS Y SUS DERIVADOS.

L. I	C. I	L. II	C. II	L. III	C. III
	3400 r an		3400 d an		3400 d an
3030 d an	3040 d an	3040 d an	3040 d an	3040 d an	3050 d an
2500 r an		2500 d an		2500 d an	
1640 f a	1620 f a	1640 f a	1610 f a	1640 f a	1605 f a
1600 f a	1580 f a	1600 r a	1580 f a	1590 r a	1580 f a
1540 f a	1540 f a	1500 f a	1520 f an	1520 f a	1500 r a
1495 f a	1485 h			1490 f a	
1475 f a	1470 f a	1475 f a	1480 f an	1470 f a	1475 f a
1425 r a	1445 f a				1450 f a
1375 r a	1380 f a	1380 r a	1375 f a	1380 r a	1360 f a
1300 r an	1290 f an	1335 r a	1300 f an	1330 r a	1300 f an
1270 f an	1265 f an	1270 f an	1280 f an	1268 f an	1260 f an
1220 f an	1215 r an	1210 f an		1220 f an	1200 r a
1155 r a	1170 r an	1190 h	1155 f an		1160 f an
1135 f an	1145 f a	1135 f an		1140 f an	1132 r a
1115 r a	1120 r a			1110 d a	
	1105 d a				1105 d a
1040 d a	1045 h	1035 d an			1070 d a
1015 r a	1025 r a			1025 r a	

L ligando, C complejo, d débil, an ancha, a aguda, f fuerte, r regular, h hombro.

T A B L A IV

FRECUENCIA DE LAS ABSORCIONES DE INFRARROJO ENTRE 1000 Y 400 cm^{-1} DE LOS AZOMETINOS Y SUS DERIVADOS.

L. I	C. I	L. II	C. II	L. III	C. III
	950 d a				950 d a
900 r an	920 r a				920 d a
850 d an	830 f an	825 f a	825 f an	825 f a	825 f an
760 r a		780 d an			
740 f an	745 f an	750 f a	735 f an	750 f an	745 f an
		685 d a	695 r a	670 d an	678 f a
	600 d an	635 d a		622 r an	650 f a
570 d an	570 d an				
545 r an	540 f an	515 d a	535 r an	515 r an	540 f an
470 r an	485 r an	480 d an		485 r an	485 d a

L ligando, C complejo, d débil, an ancha, a aguda, f fuerte, r regular, h hombro.

T A B L A V

FRECUENCIA DE LAS ABSORCIONES DE INFRARROJO ENTRE 3500 Y 1000 cm^{-1} DE LOS AZOMETINOS Y SUS DERIVADOS.

L. IV	C. IV	L. V	C. V	L. VI	C. VI
	3400 d an		3400 d an		3400 d an
3050 d an	3050 d an	3050 d an	3040 d an	3030 d an	3050 d an
1650 f a					
1625 f a	1605 f a	1635 f an	1615 f a	1635 f a	1620 f a
1575 h	1580 f a	1600 f a	1580 r a	1600 f a	1590 f a
1550 f a	1545 f a	1535 f a	1535 f a	1535 f a	1540 f a
1515 d a		1500 f a		1500 f a	
1475 d a	1490 f an	1475 r a	1475 f a	1475 h	1480 f a
1450 d a	1460 f a	1435 f a	1445 f a	1445 d a	1450 r a
1390 r a	1380 r a	1355 f a	1375 f a	1370 r a	1390 d a
1325 f an	1330 f an			1345 f a	1300 f an
	1255 f an	1278 f an	1275 f a	1278 f an	
1230 r an		1232 f a	1210 r a	1232 r an	1210 d an
1190 r an	1175 r an	1195 f an		1200 r an	1155 h
1145 d an	1125 r an	1135 f an	1145 r a	1135 f a	1145 r a
1095 r an	1100 f an	1115 r a	1075 d a	1105 f an	1115 d an
		1078 r a			1078 d a
1030 r an	1025 d an	1028 d an		1012 r a	

L ligando, C complejo, d débil, an ancha, a aguda, f fuerte, r regular, h hombro.

T A B L A VI

FRECUENCIA DE LAS ABSORCIONES DE INFRARROJO ENTRE 1000 Y 400 cm^{-1} DE LOS AZOMETINOS Y SUS DERIVADOS.

L. IV	C. IV	L. V	C. V	L. VI	C. VI
	945 r an		935 r a		
895 r an		898 r a	900 d a	890 r a	888 d a
	848 r an	858 r a			
830 r a	830 r an	808 f a	835 r an	815 f a	838 r an
780 r an	790 r an				
745 f an	748 f an	765 f an	752 f an	762 f a	752 f a
				735 f a	
	690 r an		682 d a		670 d an
630 r a	655 r an	655 r an	648 d a		642 d a
565 r a	575 r an	555 f a		565 d a	6 00 d an
	540 r an		540 f a	555 r a	540 d an
510 d a	515 r an				
		468 r a	480 d an	470 d an	475 d a

L ligando, C complejo, d débil, an ancha, a aguda, f fuerte, r regular, h hombro.

T A B L A VII

FRECUENCIA DE LAS ABSORCIONES DE INFRARROJO ENTRE 3500 y 1000 CM^{-1}
DE LOS AZOMETINOS Y SUS DERIVADOS.

L. VII	C. VII	L. VIII	C. VIII	L. IX	C. IX
	3300 d an		3400 d an		3400 d an
3040 d an	3030 d an	3050 d an	3050 d an	3040 d an	3050 d a
2450 d an				2500 d an	
1635 f a	1610 f a	1640 f a	1610 f a	1640 f a	1610 f a
1580 r a	1580 r a	1590 r a	1575 r a	1600 f a	1580 d a
1560 r a	1525 f a	1525 h	1525 f a		
1500 f an	1480 f a	1500 f a	1485 f a	1510 f a	1520 f a
1425 r an	1455 h	1445 h	1450 r a	1450 r a	1475 f a
1355 d an	1380 f a	1345 f a	1348 r a	1375 r a	1360 f a
1325 d a			1300 f an	1300 r a	
				1290 r a	1290 f an
1265 r an	1265 f an	1278 f a		1265 d an	1270 f an
1200 r an		1228 r a		1232 r an	
	1185 f an			1185 r an	1190 f an
1140 r an	1158 f a	1135 r a	1155 f a	1145 f an	1155 d a
1115 r an				1110 d an	1112 r a
		1075 d an			1075 r an
1010 r an				1000 r an	

L ligando, C complejo, d débil, an ancha, a aguda, f fuerte,
r regular, h hombro.

T A B L A VIII

FRECUENCIA DE LAS ABSORCIONES DE INFRARROJO ENTRE 1000 Y 400 cm^{-1}
DE LOS AZOMETINOS Y SUS DERIVADOS.

L. VII	C. VII	L. VIII	C. VIII	L. IX	C. IX
	935 r a		928 d a		935 r an
908 r an	915 d a			900 r an	908 d a
855 r an		880 d an		860 r a	
				845 r a	
815 f a	825 f an	825 f a	825 r an	820 f a	825 f an
778 d a		782 r a			790 d a
690 d an	720 f a	738 r a	715 f a		708 f a
658 d a	655 f a	630 r an	645 r a	630 r a	650 f a
575 d a				575 r a	570 d a
528 d an	540 f a		545 r a	550 d an	520 d an
500 d an			512 d a		
475 d an	480 d a				470 d a

L ligando, C complejo, d débil, an ancha, a aguda,
f fuerte, r regular, h hombro.

T A B L A IX

FRECUENCIA DE LAS ABSORCIONES DE INFRARROJO ENTRE 3500 y 1000 cm^{-1}
DE LOS AZOMETINOS Y SUS DERIVADOS.

L. X	C. X	L. XI	C. XI	L. XII	C. XII
	3400 d an	3400 r an	3400 d an	3350 d an	3400 r an
3050 r an	3050 d an	3050 r an	3040 d an	3050 d an	3050 d an
1640 f a	1625 f a	1650 h f 1625 f a	1610 f a	1640 f a	1610 f a
1605 f a	1595 f a	1600 r a 1550 f a	1580 d a 1550 f a	1590 f a 1550 f a	1590 h 1550 f a
1515 f an	1490 f a	1510 f a	1480 f a	1505 f a	1500 f a
1450 r a	1460 r a	1450 f a	1440 d a	1450 r a	1445 r a
	1380 r a	1390 r a	1380 f a	1380 r a	1390 f a
1345 f a				1345 f a	1340 f an
1325 f an	1320 f an	1325 f an	1325 f a 1310 f a		1310 f an
1278 f an	1290 f an	1285 d an	1272 r a	1290 f an	
1228 f an		1235 f an	1245 d an	1235 r an	
1140 f an	1155 f an	1185 r an	1190 r an	1145 r an	1162 r an
1118 f an	1080 r an	1092 f an	1100 f a	1092 r an	1100 r an
1015 r an		1030 r an		1035 d an	

L ligando, C complejo, D débil, an ancha, a aguda,
f fuerte, r regular, h hombro.

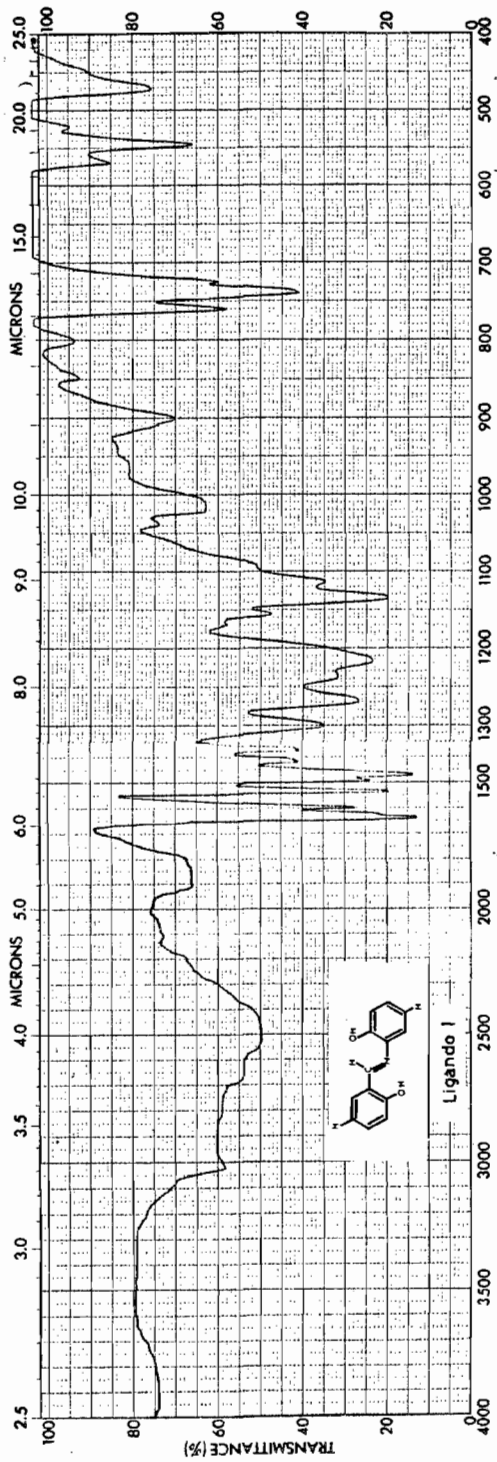
T A B L A X

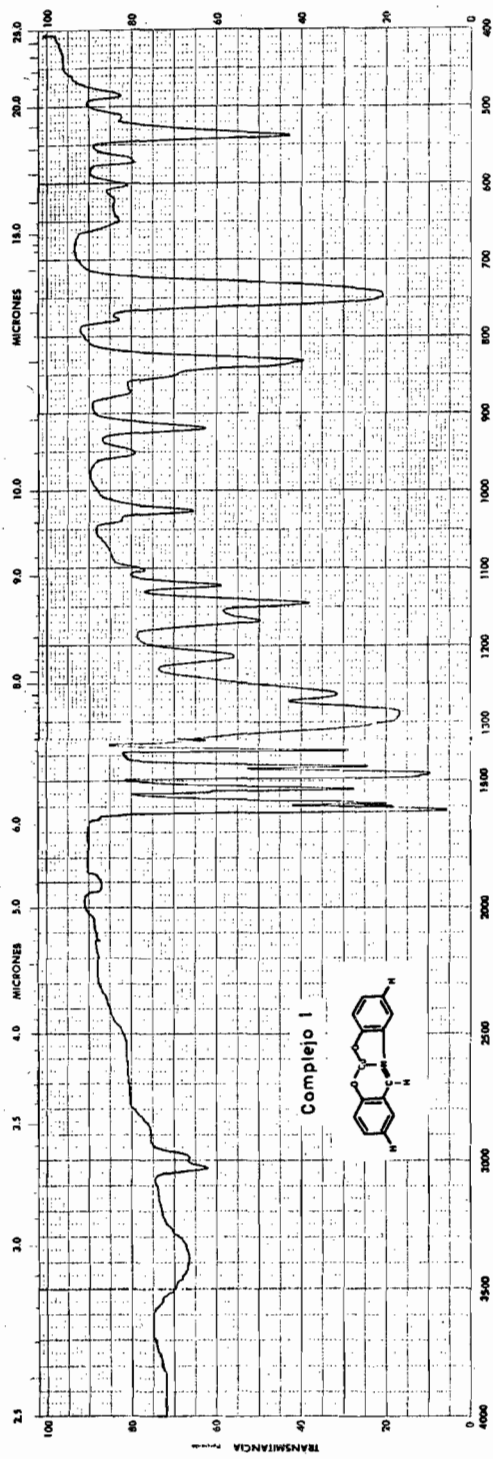
FRECUENCIA DE LAS ABSORCIONES DE INFRARROJO ENTRE 1000 Y 400 cm^{-1}
DE LOS AZOMETINOS Y SUS DERIVADOS.

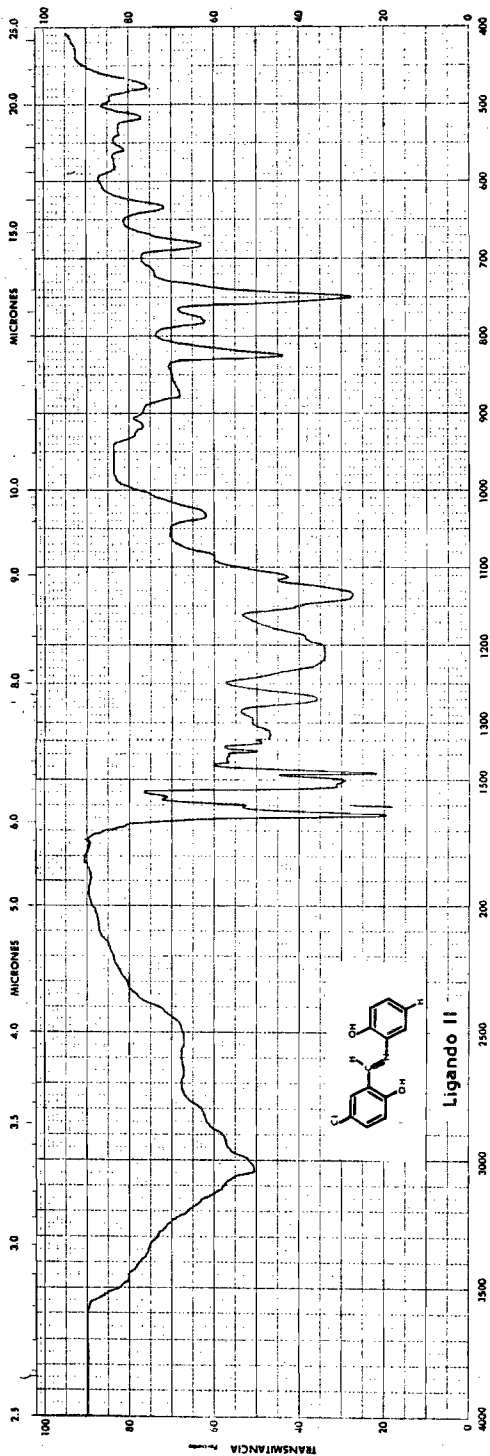
L. X	C. X	L. XI	C. XI	L. XII	C. XII
	955 d an	940 r a	948 r a	940 d an	948 d an
890 r a	928 d a				
880 r a	880 r an			885 d an	858 d an
825 f a	825 f a	830 r a	830 f an	835 r an	830 r an
780 r a	790 d a	810 r a		815 d a	788 d an
742 f a	750 d a				752 d an
				730 d a	735 d an
	702 r a		715 f an		705 d an
640 d a	645 r a	650 r a	652 r an	640 d a	645 d an
618 r a		628 r a			
590 r a		580 d a		595 d a	
560 d a	540 r an		545 r an	560 d a	560 h
					530 r an
	510 d an		515 h		510 r an
475 d an		470 r a		470 d an	

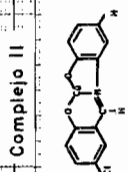
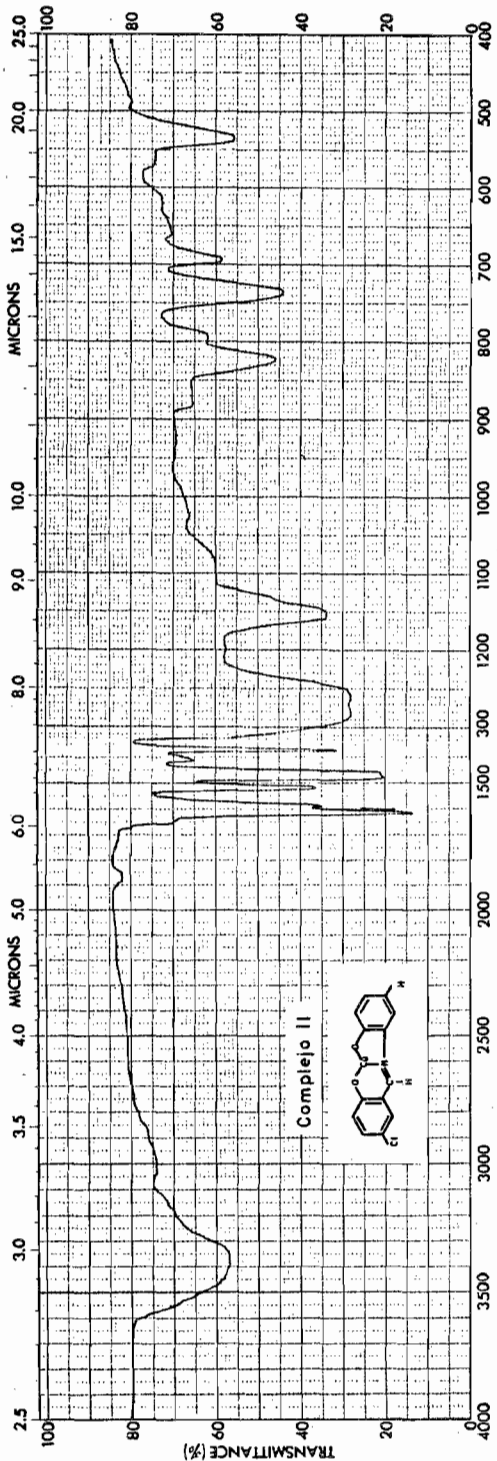
L ligando, C complejo, d débil, an ancha, a aguda,
f fuerte, r regular, h hombro.

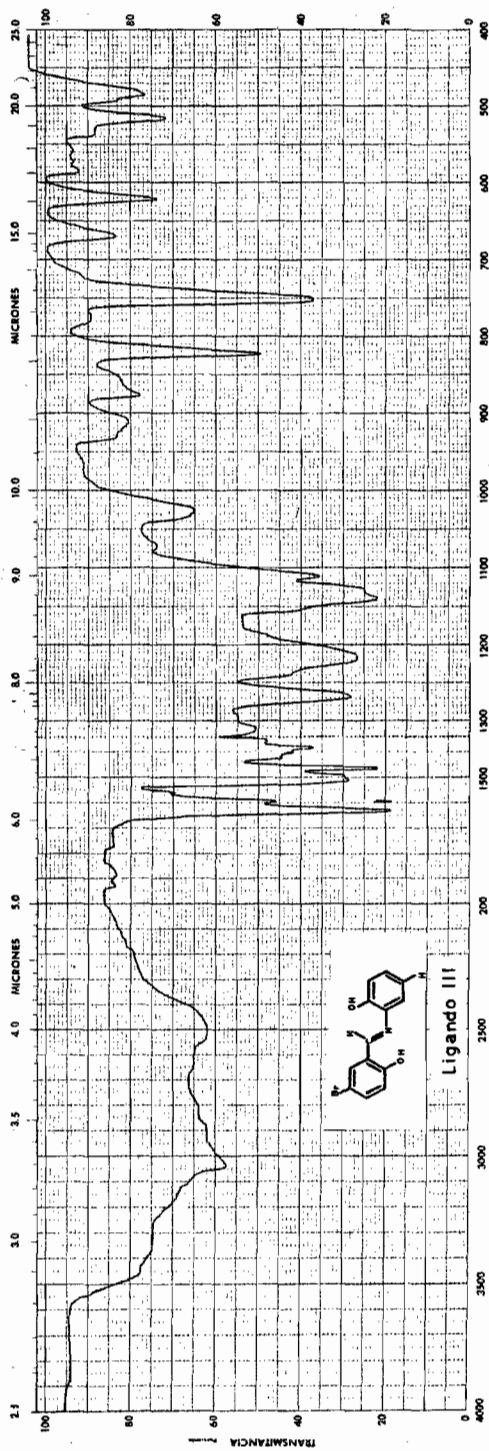
ESPECTROS DE INFRARROJO DE LOS LIGANDOS
OBTENIDOS Y DE SUS DERIVADOS DE Cu(II).

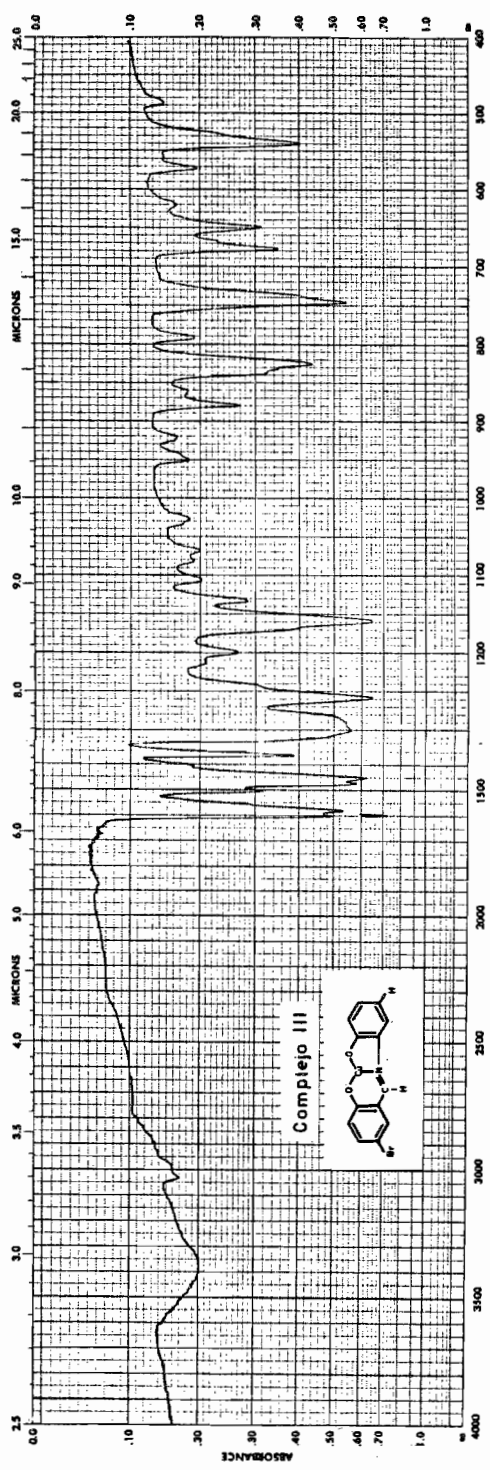




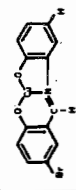


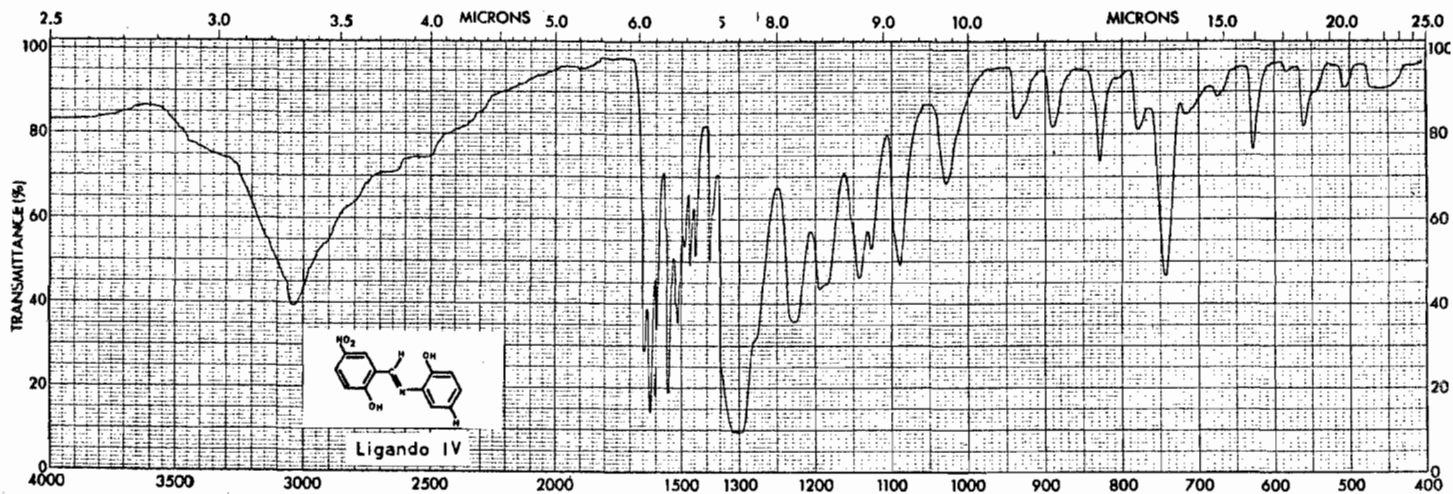


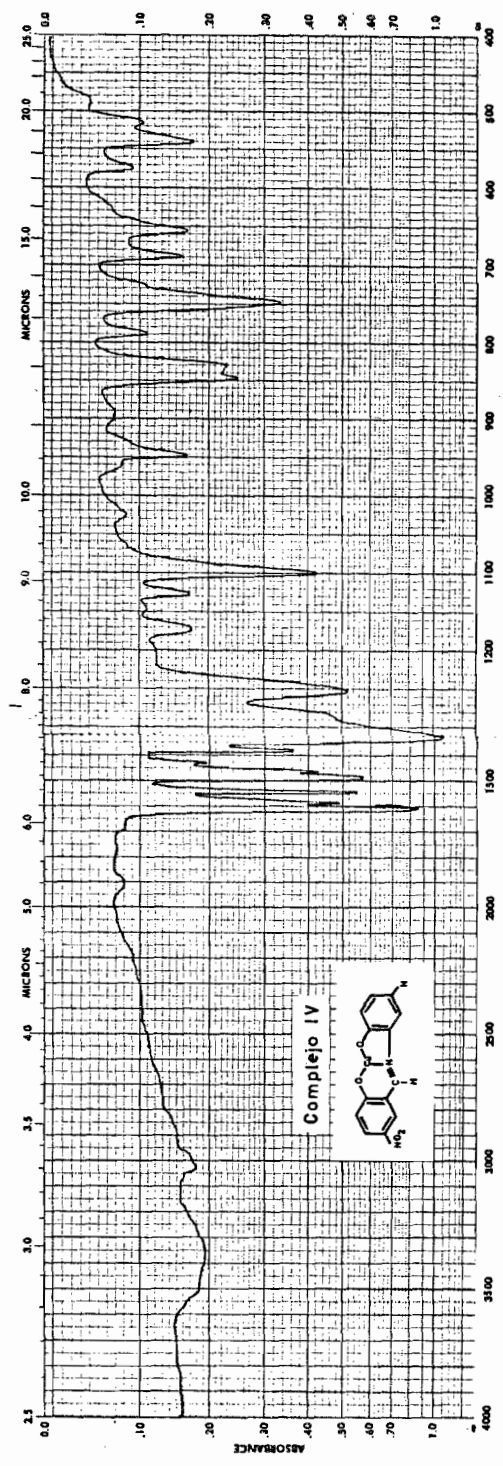




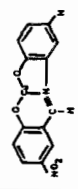
Complejo III

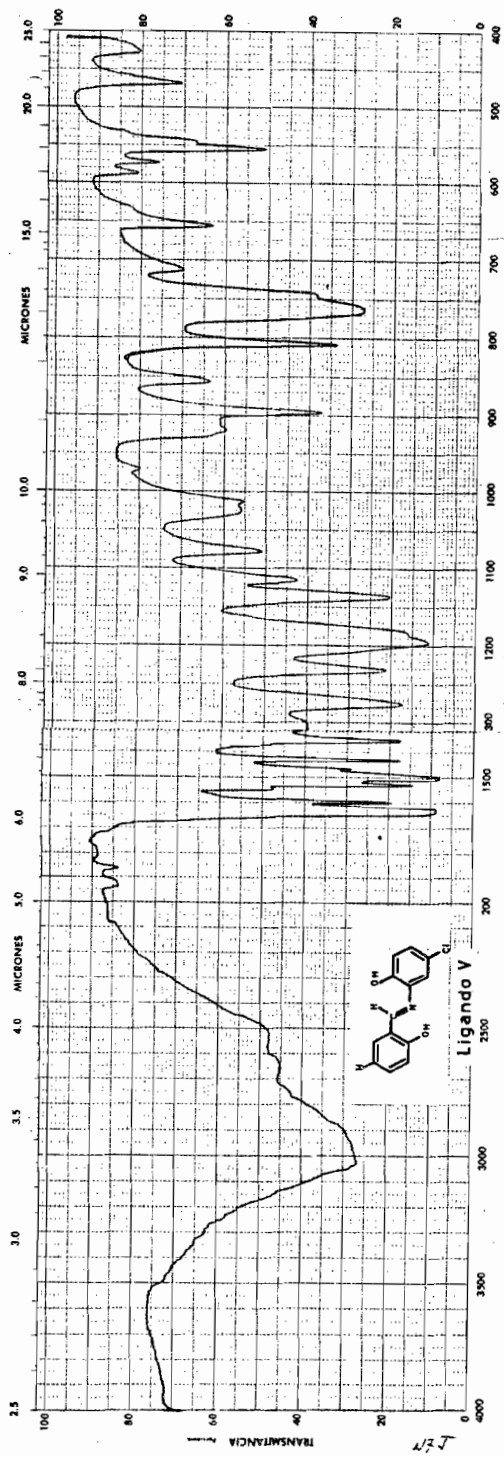


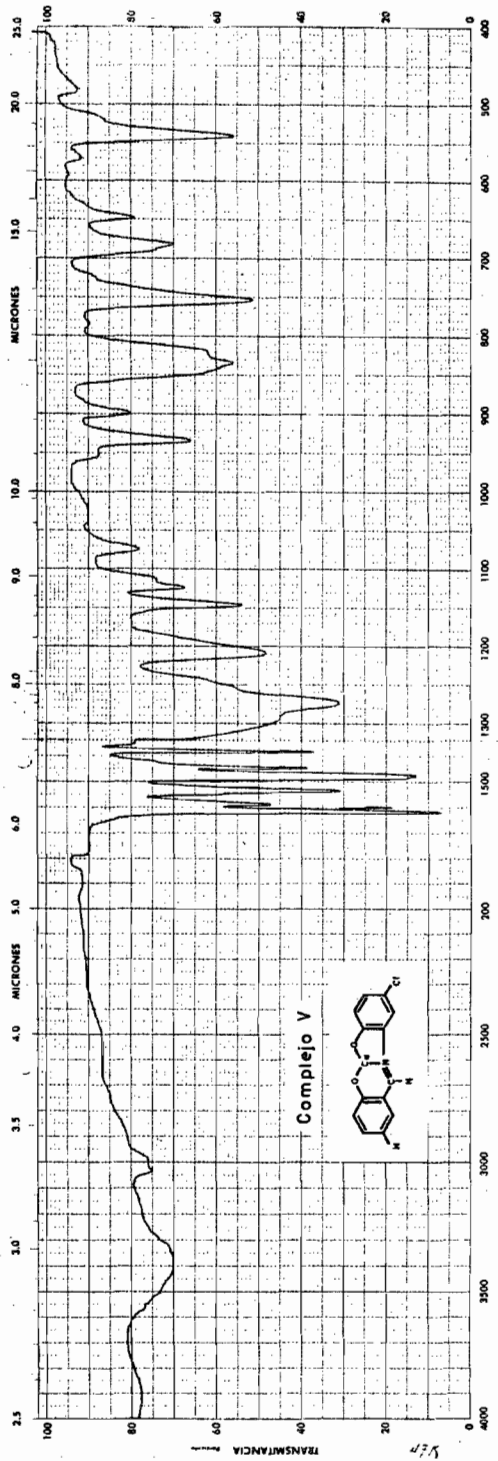


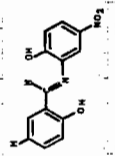
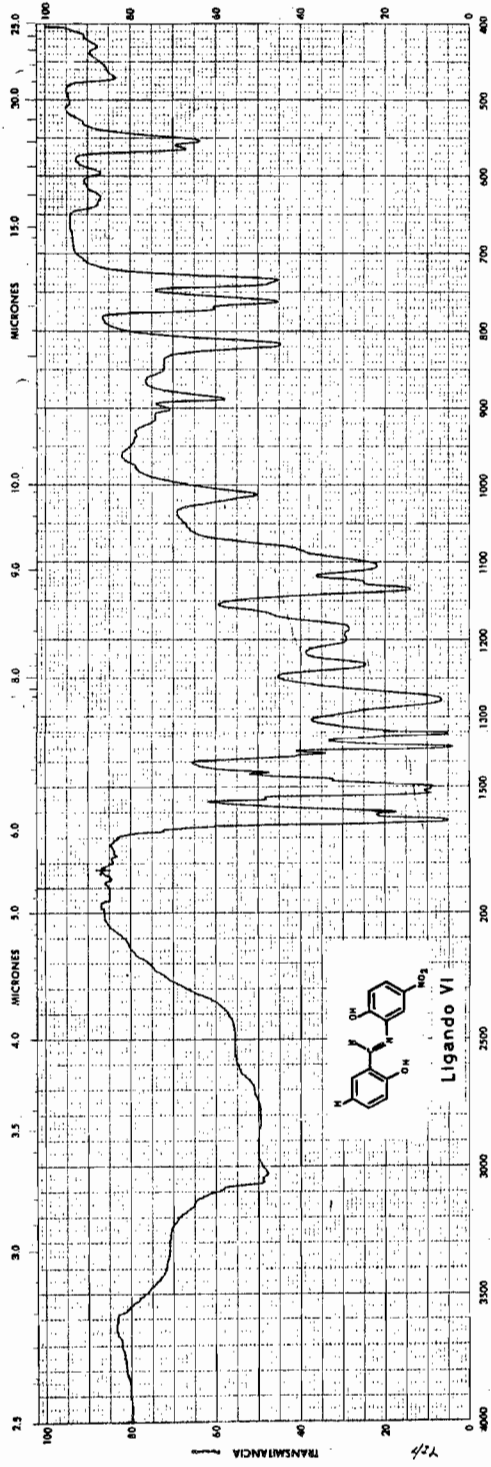


Complejo IV

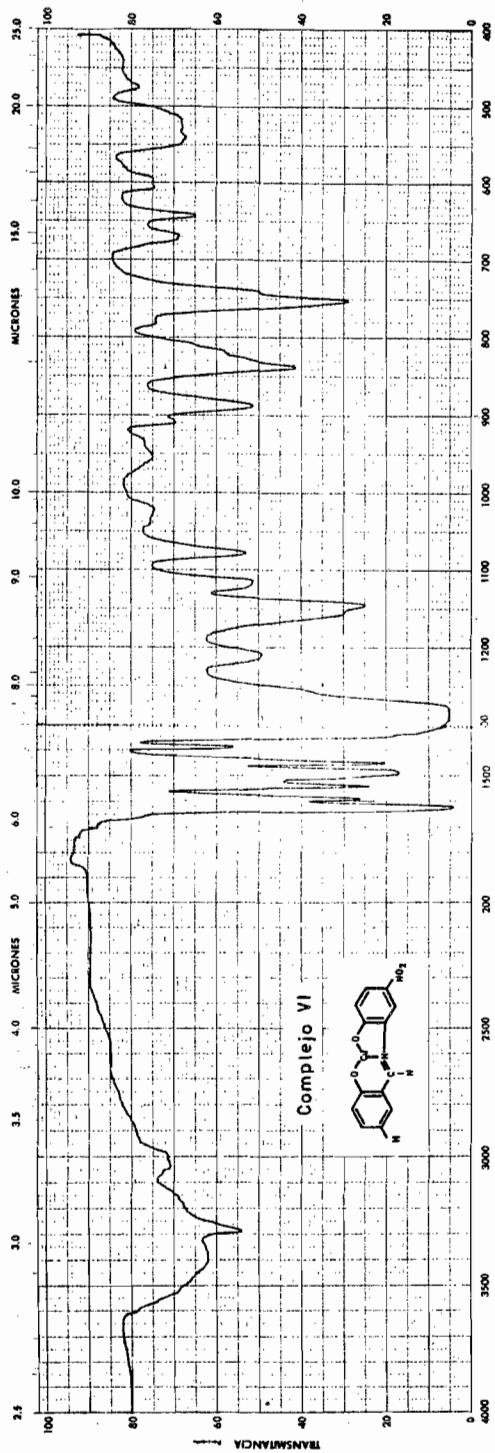




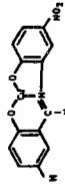


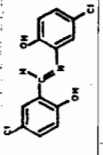
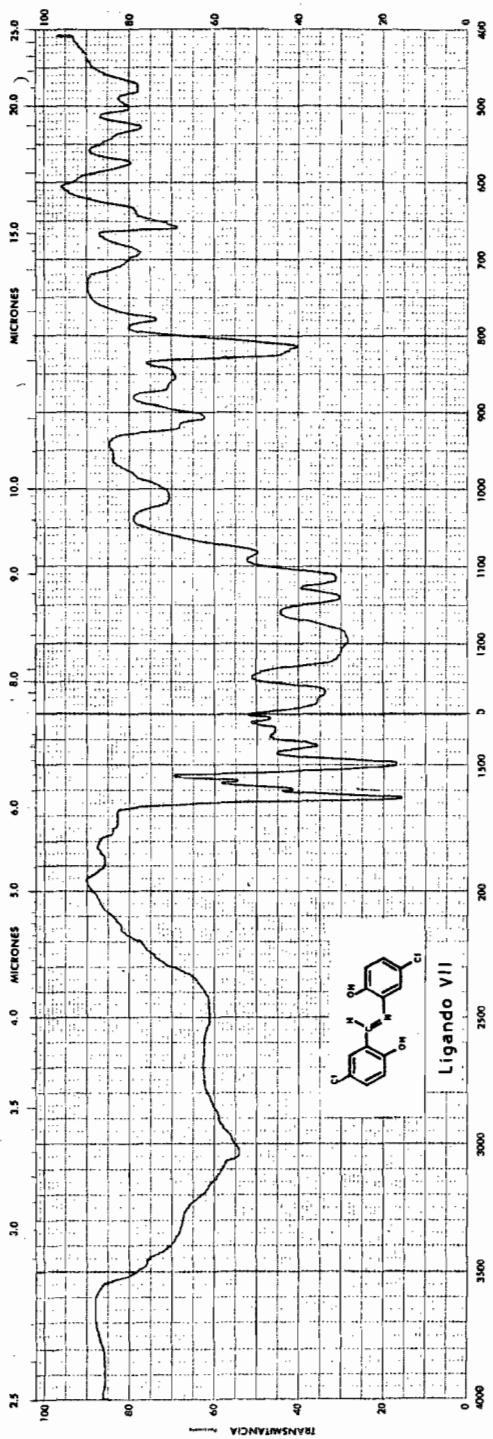


Ligando VI

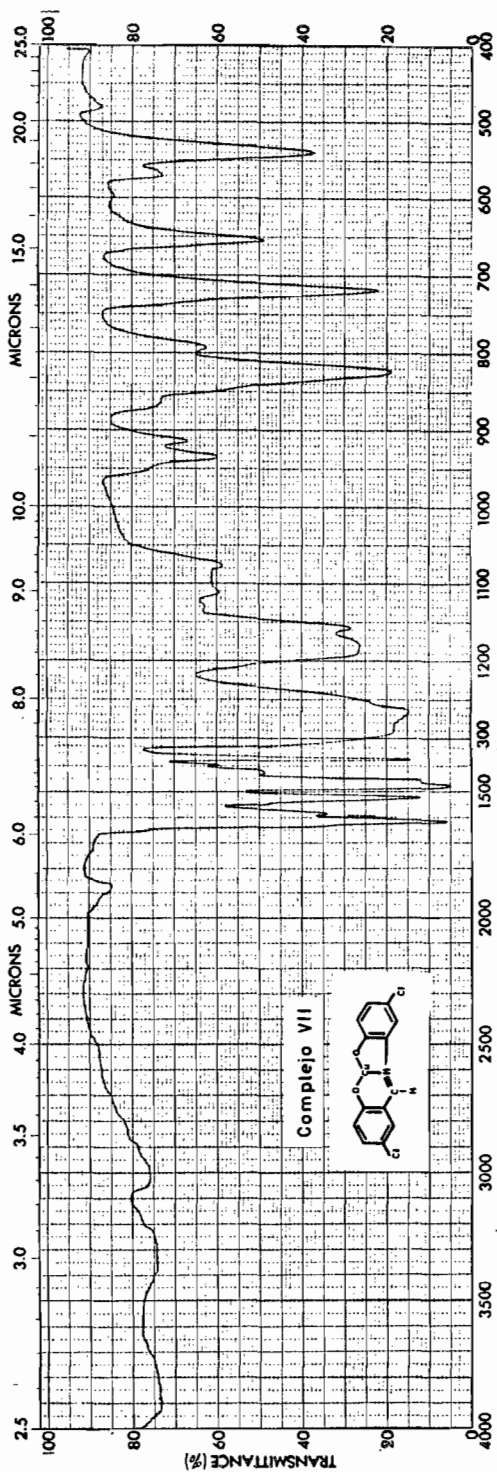


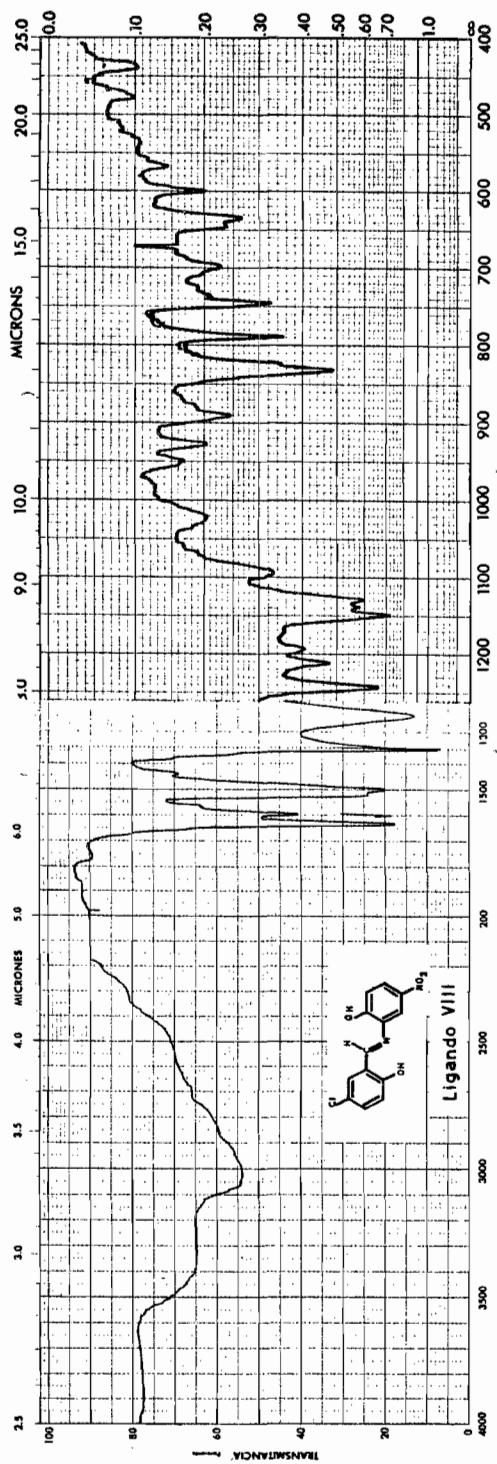
Complejo VI

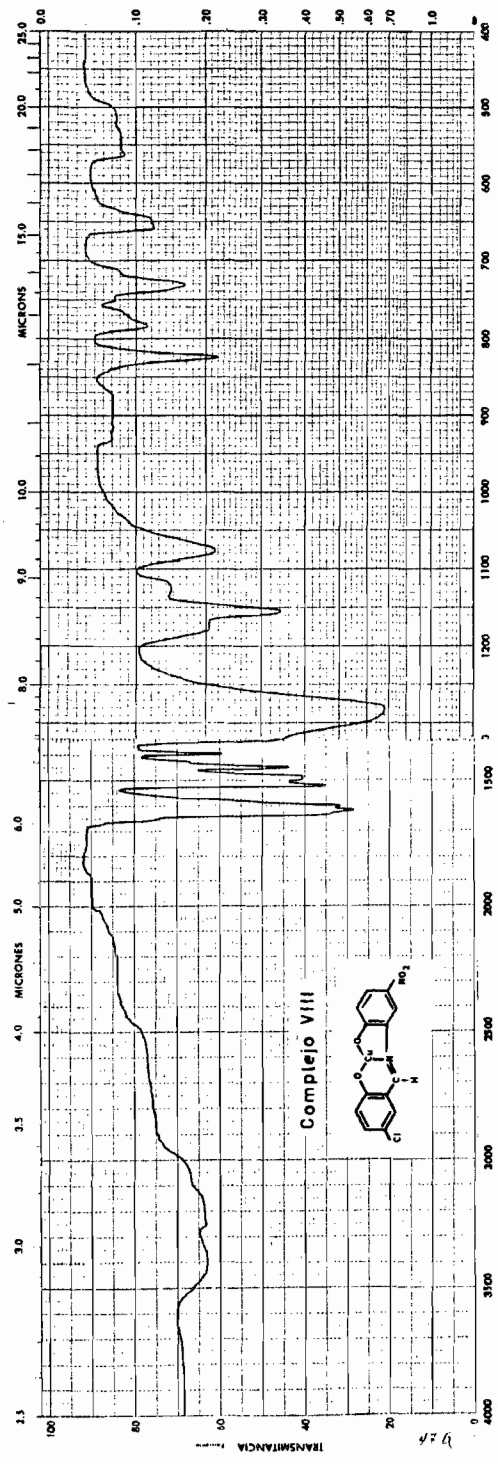


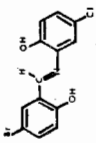
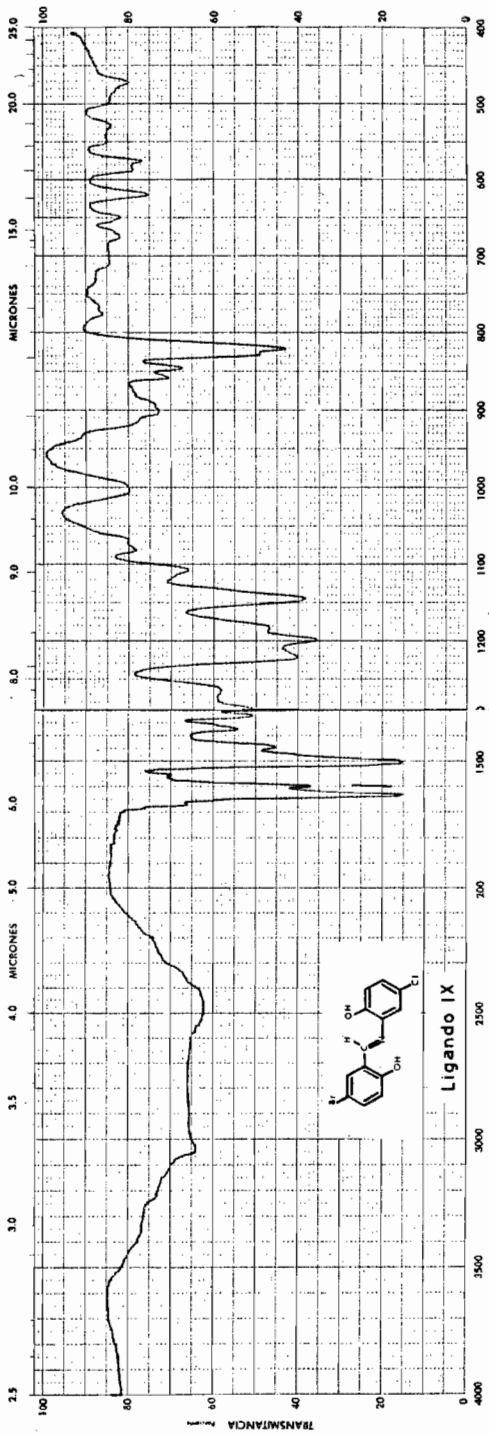


Ligando VII

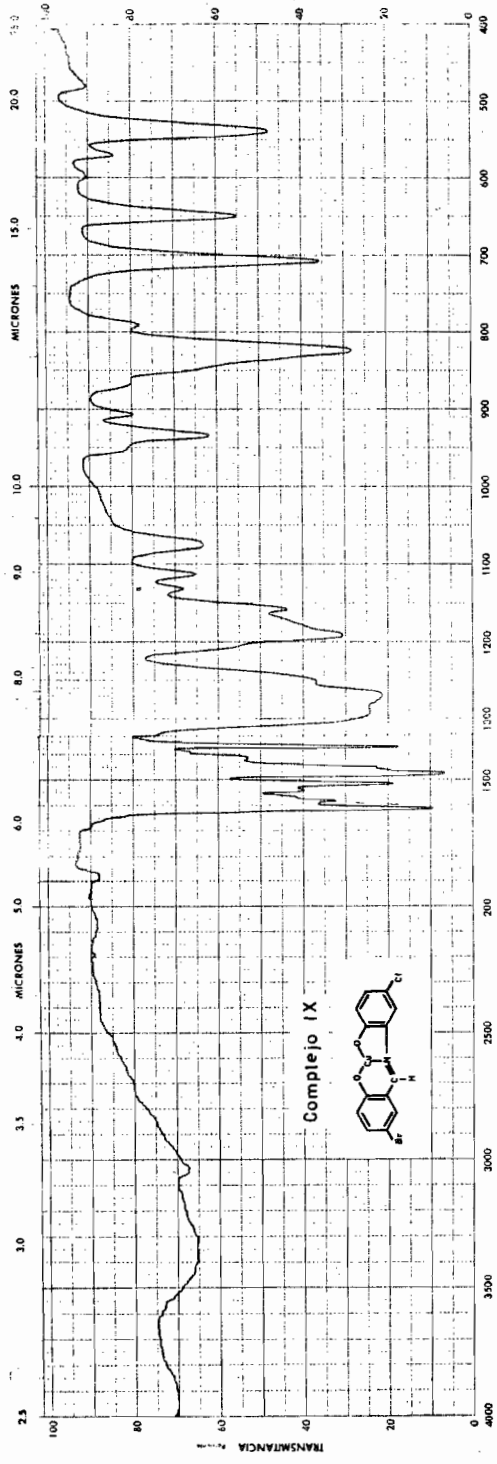


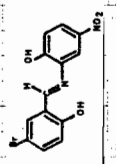
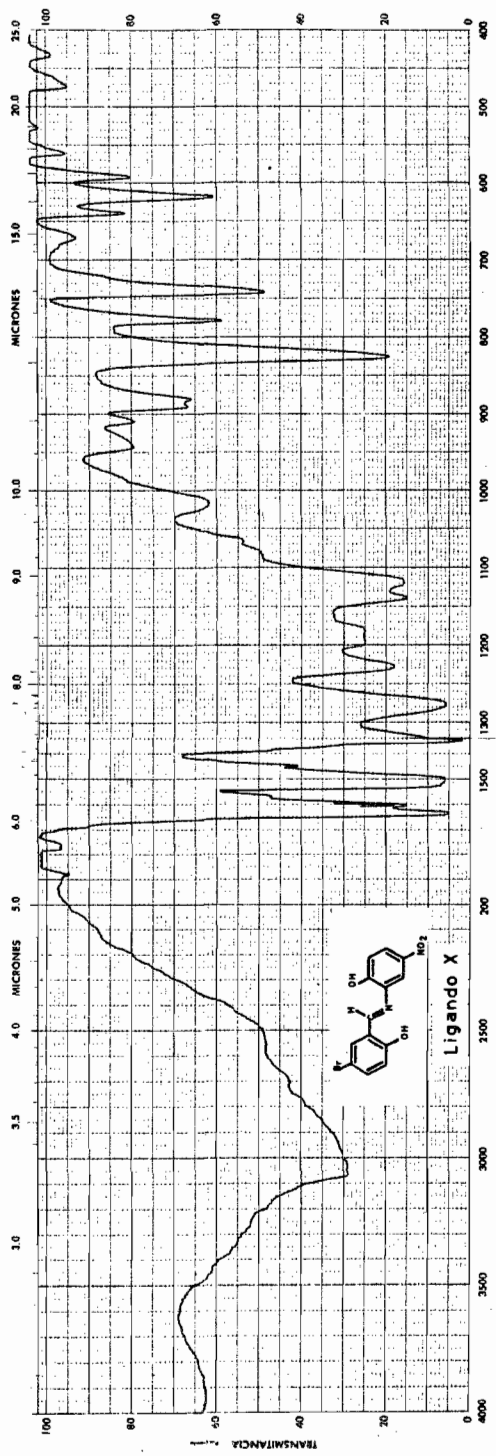




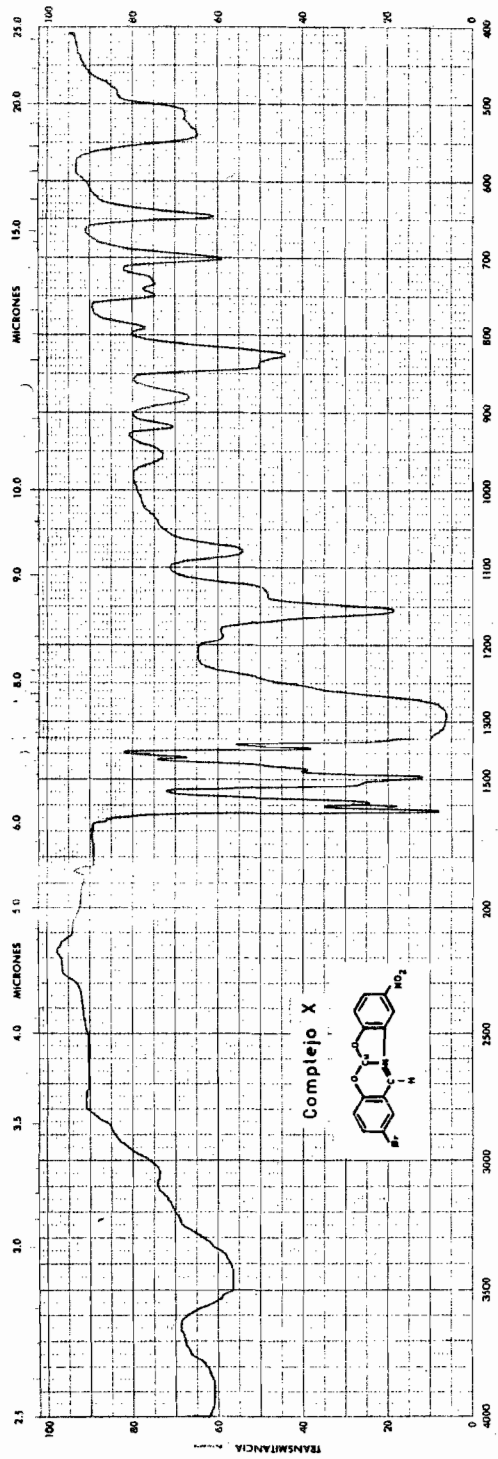


Ligando IX

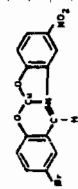




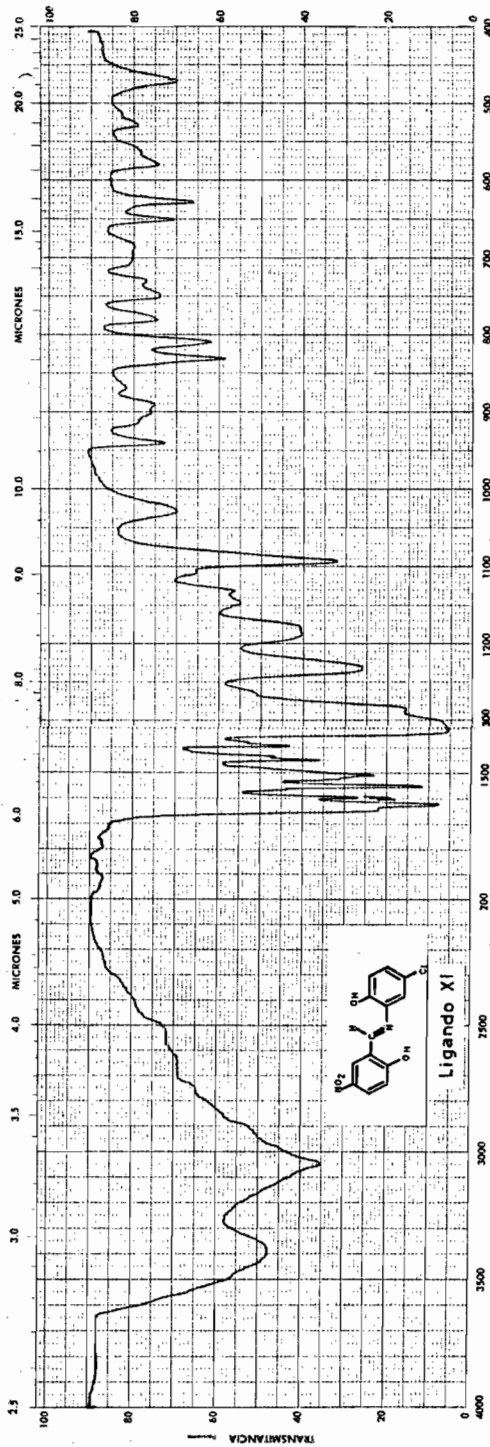
Ligando X

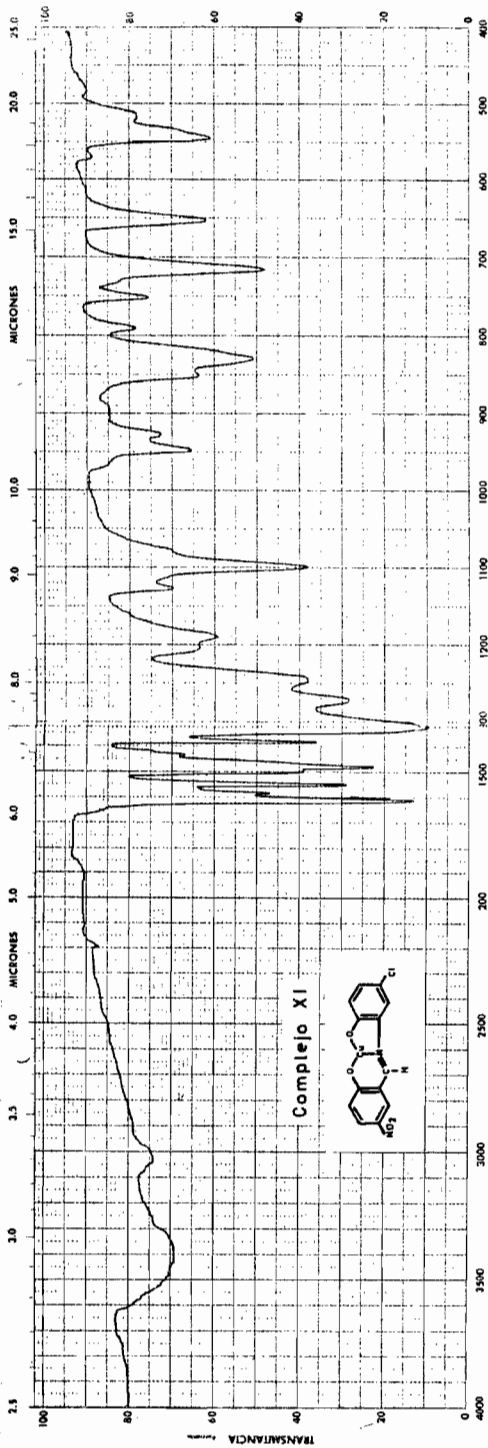


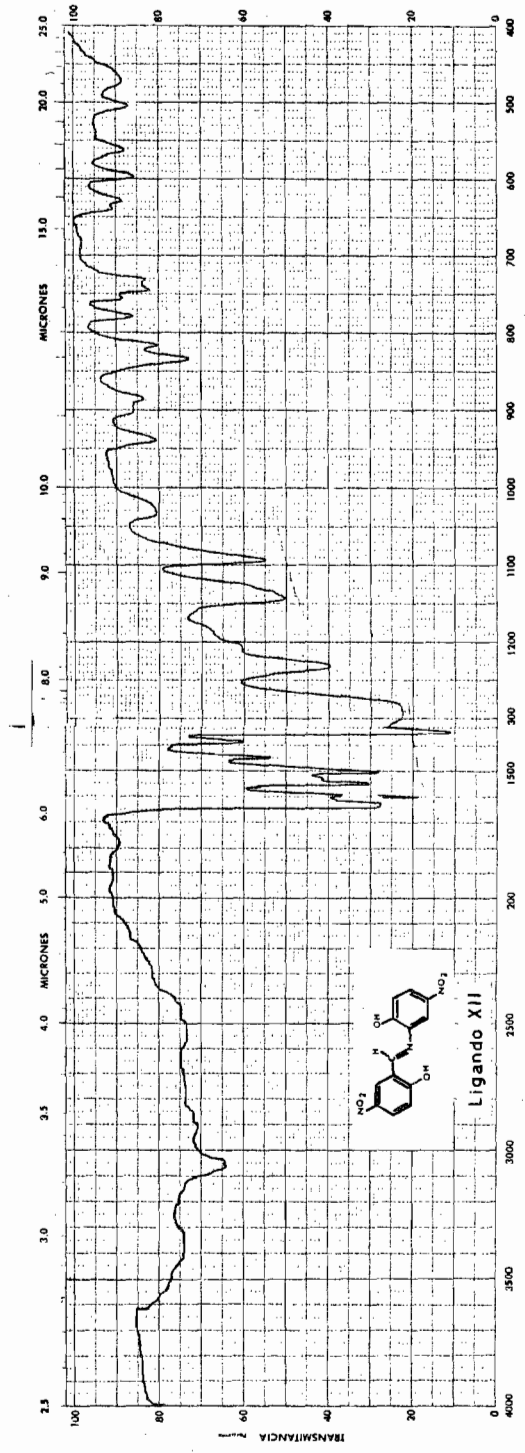
Complejo X

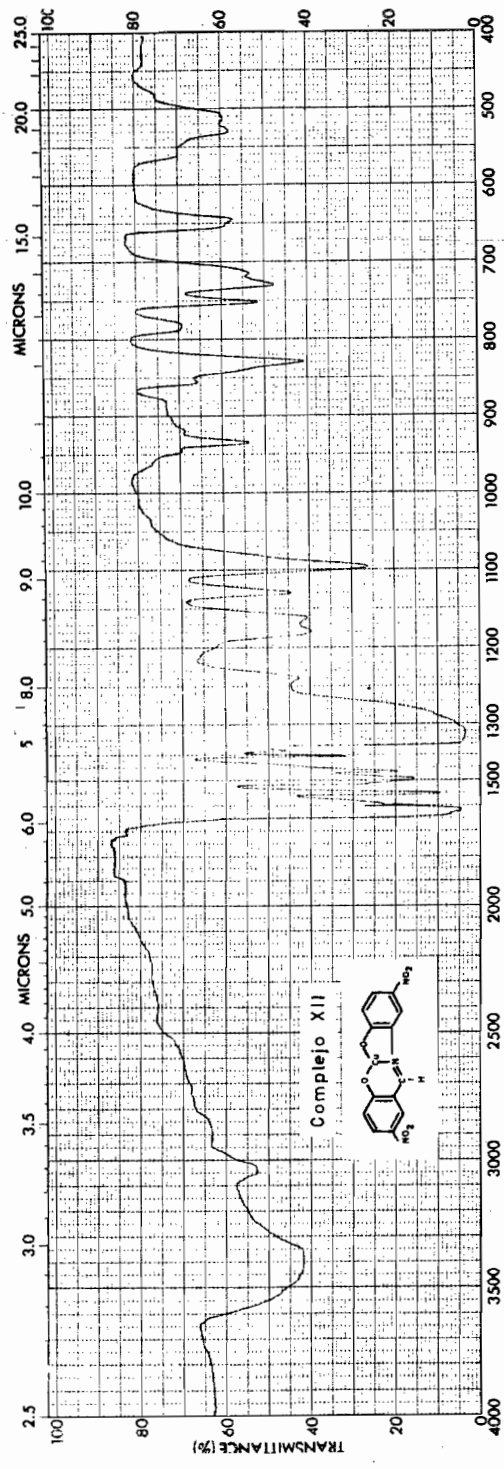


Y
4
4
4

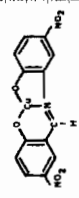








Complejo XII



DISCUSION DE LOS ESPECTROS EN EL INFRARROJO

Dada la complejidad de los espectros en el infrarrojo no se pudo hacer la asignación de todas las bandas pero se estudiaron los efectos en la coordinación sobre las más importantes como, por ejemplo, la banda debida a la ligadura -C=N- o las bandas debidas a las vibraciones C-H fuera del plano. Como hechos generales comunes se observa siempre una mayor complejidad en los espectros de los derivados metálicos con respecto a sus correspondientes ligandos. La banda que se presenta en todos los ligandos a 1640 cm^{-1} y que es debida a la vibración -C=N- se ve siempre reducida en los correspondientes complejos entre 20 y 35 cm^{-1} . Otra observación importante es el cambio que sufren las absorciones debidas a las vibraciones C-H fuera del plano.

Para facilitar la discusión se han dividido los compuestos estudiados en cuatro grupos de acuerdo con las sustituciones en los núcleos bencénicos, a saber: primer grupo, ambos anillos bencénicos con sustitución 1,2; segundo grupo, anillo bencénico unido al átomo de C de la función azometino con sustitución 1,2,4 y el otro

con sustitución 1,2; tercer grupo, anillo bencénico unido al átomo de C de la función azometino con sustitución 1,2 y el otro con sustitución 1,2,4; cuarto grupo, ambos anillos bencénicos con sustitución 1,2, 4.

Primer Grupo.

La vibración -C=N- se ve afectada hasta 20 cm^{-1} por la presencia del metal. El aspecto general de la sección debida a las vibraciones del núcleo aromático se ve poco afectada y los ligeros cambios que se observan no se pueden interpretar fácilmente. El complejo correspondiente presenta dos bandas bien definidas a 830 y a 920 cm^{-1} que no aparecen en la base y que seguramente deben ser una consecuencia de la combinación de alguna banda de origen orgánico con la banda debida a la vibración Cu-O o Cu-N .

Dado que en la base formada entre el salicilaldehído y el ortoaminofenol ambos núcleos bencénicos tienen la misma sustitución 1,2, debería aparecer una sola banda de la vibración C-H fuera del plano en el caso de que la conjugación a través de la doble liga-

dura $-C=N-$ fuese suficientemente efectiva, es decir en el caso que ambos núcleos fuesen coplanares, pero no es el caso, porque se observan en el espectro del ligando 1 dos bandas, una a 740 y otra a 760 cm^{-1} que en el caso del correspondiente derivado de cobre se resuelven en una sola banda perfectamente bien definida y con una intensidad mucho mayor. Eso indica que en el caso del complejo muy probablemente la coordinación ha obligado al sistema a tomar una configuración coplanar.

Finalmente en la zona donde deberían aparecer las vibraciones $Cu-O$ y $Cu-N$ no se observa ningún cambio que pueda ser interpretado.

Segundo Grupo.

Nuevamente se observa el corrimiento de la banda $-C=N-$ entre 30 y 35 cm^{-1} y además, en términos generales, se observa un mayor número de bandas en la zona de las vibraciones debida a los núcleos aromáticos. Por lo que respecta a las bandas debidas a las vibraciones $C-H$ fuera del plano, la banda debida a la sustitución 1,2 no sufre alteraciones apreciables en ningún caso, en

cambio, las dos bandas debidas a la sustitución 1,2,4 se ven afectadas por la presencia del metal, tanto en intensidad como en posición. El efecto más notable es para el compuesto C IV en donde se presenta un doblete con máximos a 830 y 848 cm^{-1} . En todos los casos - aparece una nueva banda débil entre 780 y 750 cm^{-1} . En ningún caso se puede interpretar el cambio en términos de una menor o mayor conjugación. En la zona donde deben aparecer las vibraciones Cu-N y Cu-O se observan algunas bandas que muy probablemente estén relacionadas con las mencionadas uniones. La colocación de dichas bandas se encuentra entre 520 y 575 cm^{-1} .

Tercer Grupo.

Aquí también se observan corrimientos de la banda -C=N- a frecuencias menores y también algunos cambios tanto en el número como en la posición e intensidad de las bandas en la zona de las vibraciones de los núcleos aromáticos, cambios que no pueden ser interpretados fácilmente. La agrupación de bandas correspondiente a las vibraciones C-H fuera del plano presenta cambios significativos de la molécula orgánica al correspondiente de-

rivado metálico. En el caso del ligando VI se observan dos bandas para la vibración correspondiente a la sustitución 1,2 lo cual implica de la presencia de los isómeros conformacionales Z y E (35) en cambio en el correspondiente derivado metálico se observa una sola banda, es decir, la coordinación con el cobre elimina ese tipo de isomería. En el caso del ligando V se observa una banda ancha con un hombro que corresponde a la sustitución 1,2 mientras que en el derivado metálico se observa nuevamente una banda bien definida o sea que es un caso similar al del ligando VI.

Cuarto Grupo.

Se observan los mismos corrimientos para la vibración -C=N- y el mismo tipo de diferencias en la zona de las vibraciones aromática que en los grupos anteriores. En este cuarto grupo la interpretación de las modificaciones de las bandas debidas a las sustituciones de los núcleos aromáticos presentan mayor dificultad dado que en la misma zona aparecen las vibraciones C-Cl , C-Br y C-NO_2 , y dado que en este grupo de compuestos hay sustituyentes en ambos núcleos aromáti-

cos, en el caso más simple aparecen cuando menos tres o cuatro bandas intensas entre 500 y 900 cm^{-1} .

En todos los casos hay un cambio sustancial en la zona mencionada debido a las diferencias que induce el metal coordinado y que entre otras deben ser: formación de un sistema coplanar que implica una mayor conjugación, desaparición de posibles confórmeros, aumento de las constantes de fuerza de las vibraciones registradas en esa zona y aumento de los coeficientes de extinción.

DETERMINACION DEL MOMENTO MAGNETICO POR RESONANCIA
MAGNETICA NUCLEAR.

Solamente dos de los complejos lograron disolverse para dar concentraciones adecuadas para medir el momento magnético por la técnica de la resonancia magnética nuclear y los resultados obtenidos son los siguientes:

Complejo C I 1.45 B. M.

Complejo C IX 1.68 B. M.

Los valores reportados en la literatura para el complejo C I son 1.34 B.M. (8) y 1.58 B. M. (14) ambos determinados por el método de Gouy. Por lo tanto el valor obtenido en este trabajo está dentro de los límites considerados como subnormales por otros autores y es por ello que el complejo C IX no reportado en la literatura, sea muy probablemente también un dímero.

T A B L A X I

ABSORCIONES EN EL ULTRAVIOLETA DE LOS LIGANDOS ESTUDIADOS

Ligando	$\lambda_{\text{máx}}$ m μ	(ϵ)	$\lambda_{\text{máx}}$ m μ	(ϵ)	$\lambda_{\text{máx}}$ m μ	(ϵ)	$\lambda_{\text{máx}}$ m μ	(ϵ)
I	227	(19,636)	271	(12,727)			353	(14,721)
II	227	(23,750)	270	(11,041)			364	(13,541)
III	229	(22,307)	269	(10,769)			365	(12,307)
IV			271	(12,127)	300	(15,106)	348	(16,170)
V	231	(24,666)	272	(16,000)			358	(15,111)
VI	226	(19,361)	282	(17,234)			352	(15,531)
VII	230	(29,024)	270	(13,414)			368	(13,170)
VIII	227	(26,428)	278	(16,428)			367	(13,333)
IX			271	(13,076)			369	(12,564)
X	230	(26,216)	280	(16,756)			363	(14,594)
XI			277	(17,142)	300	(13,809)	345	(10,238)
XII	223	(12,727)	271	(9,545)			367	(7,500)

T A B L A XII

FRAGMENTACION DE LOS LIGANDOS ESTUDIADOS POR ESPECTROMETRIA DE MASAS.

L i g a n d o							
I		II		III		IV	
m/e	pico base (%)	m/e	pico base (%)	m/e	pico base(%)	m/e	pico base(%)
39	57	39	5	39	4	39	29
50	24	51	10	50	8	50	21
51	64	53	6	51	9	51	30
53	25	63	17	53	6	53	30
63	35	65	18	63	14	62	20
65	92	75	20	65	14	63	77
77	44	77	10	75	10	65	38
78	19	80	6	76	10	77	16
93	30	93	10	80	7	79	22
94	28	109	5	93	8	80	60
102	12	120	100	109	6	109	55
109	5	154	19	120	100	115	14
120	100	212	3	128	6	127	17
121	14	230	4	154	10	144	13
196	3	245	4	183	12	170	16
211	3	246	23	211	5	182	51
212	18	247	33	290	22	198	13
213	21			291	43	210	13
				292	28	226	100
						256	73

continuación de la tabla XII:

257	17
258	16

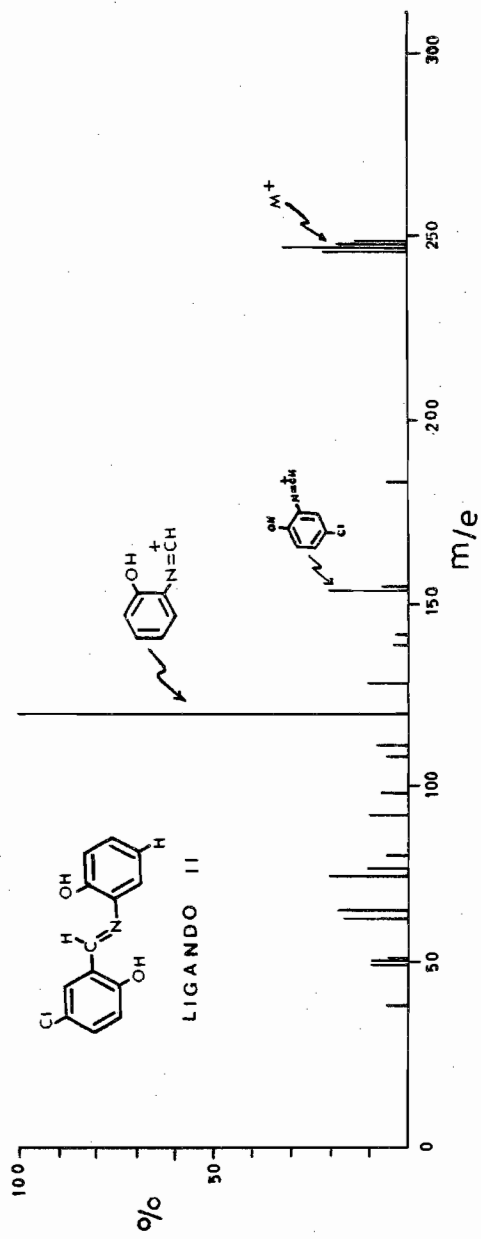
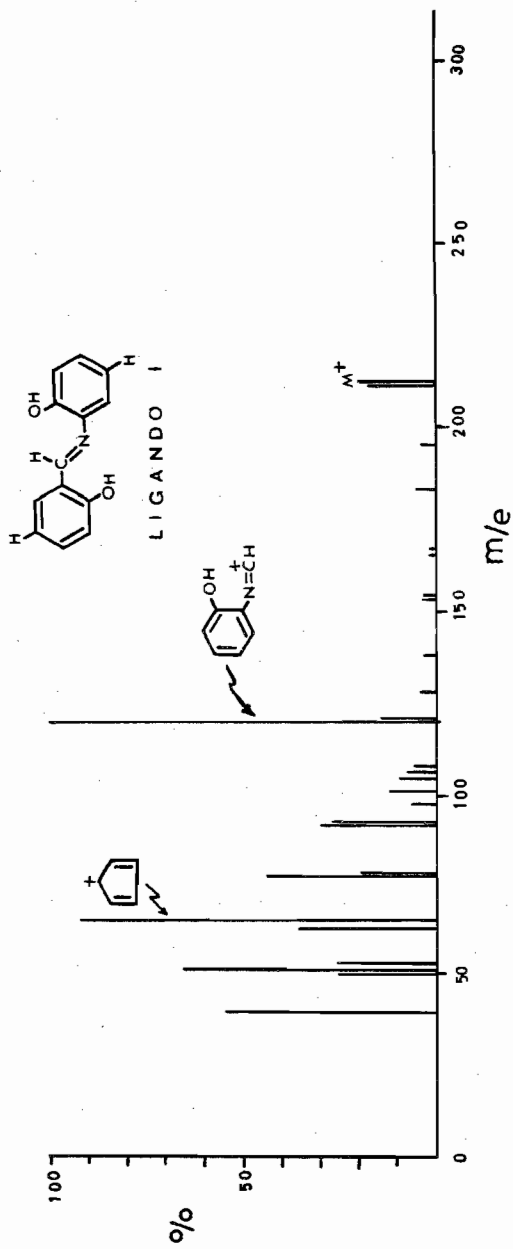
T A B L A XIII

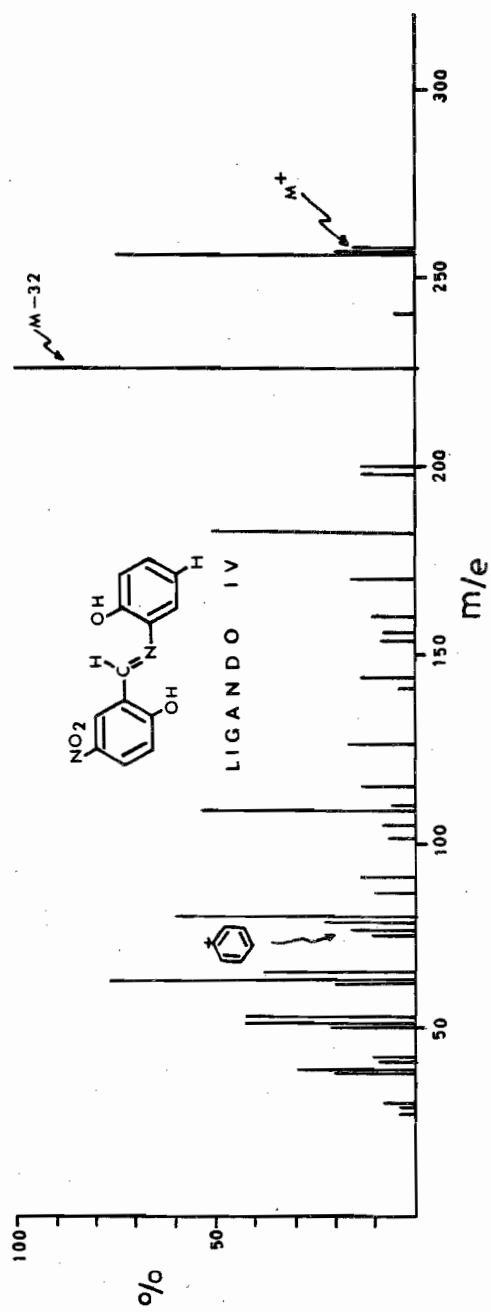
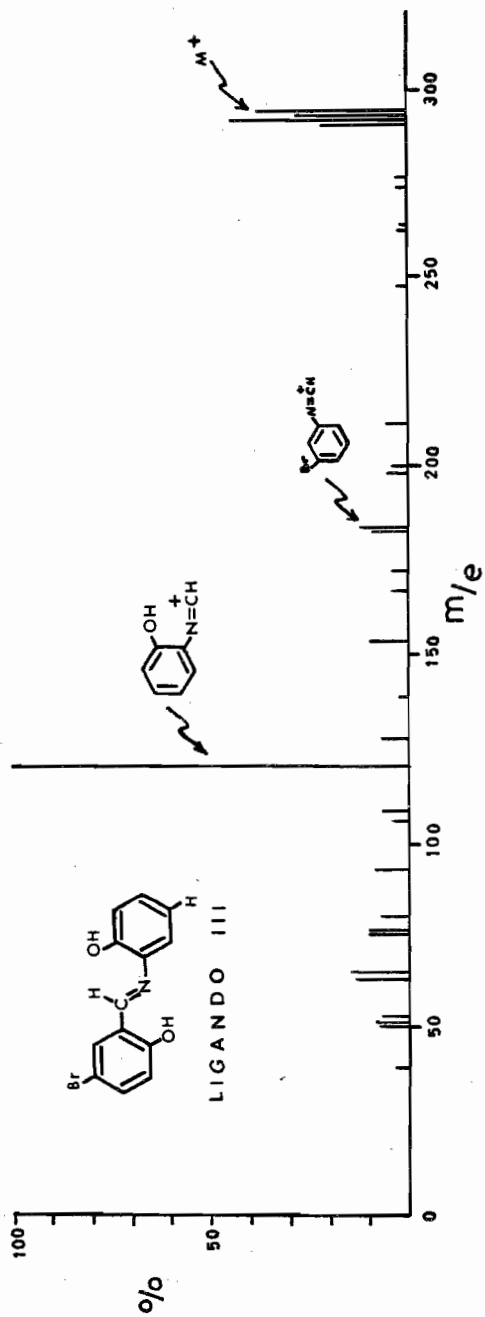
FRAGMENTACION DE LOS LIGANDOS ESTUDIADOS POR ESPECTROMETRIA DE MASAS.

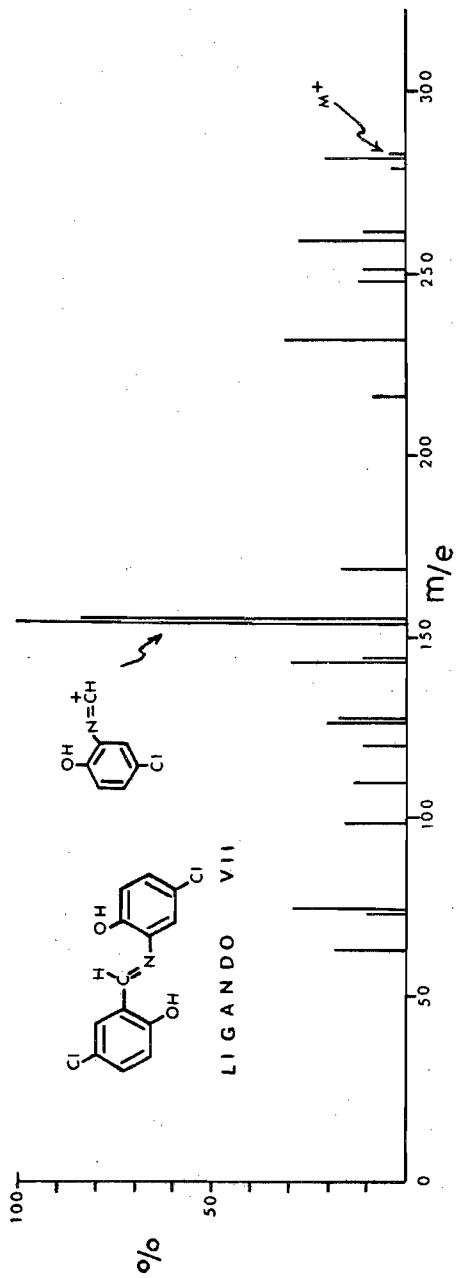
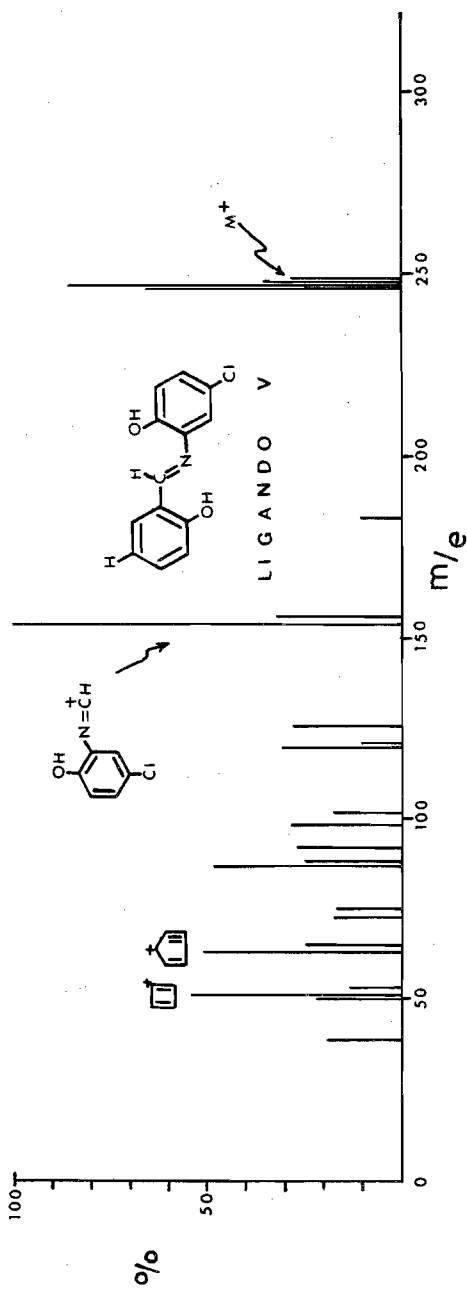
L i g a n d o					
V		VII		IX	
m/e	pico base (%)	m/e	pico base (%)	m/e	pico base (%)
39	19	63	18	50	33
50	22	33	9	51	44
51	55	75	28	53	29
53	14	99	14	93	100
63	52	110	13	73	22
65	25	120	10	75	36
73	17	126	20	76	40
75	16	128	15	77	31
77	47	143	29	78	38
78	25	145	10	79	19
94	27	154	100	80	86
99	29	156	82	99	25
102	16	169	15	109	10
120	31	216	8	114	46
121	11	231	30	120	11
127	28	249	12	143	92
154	100	251	10	145	32
156	32	259	27	154	49

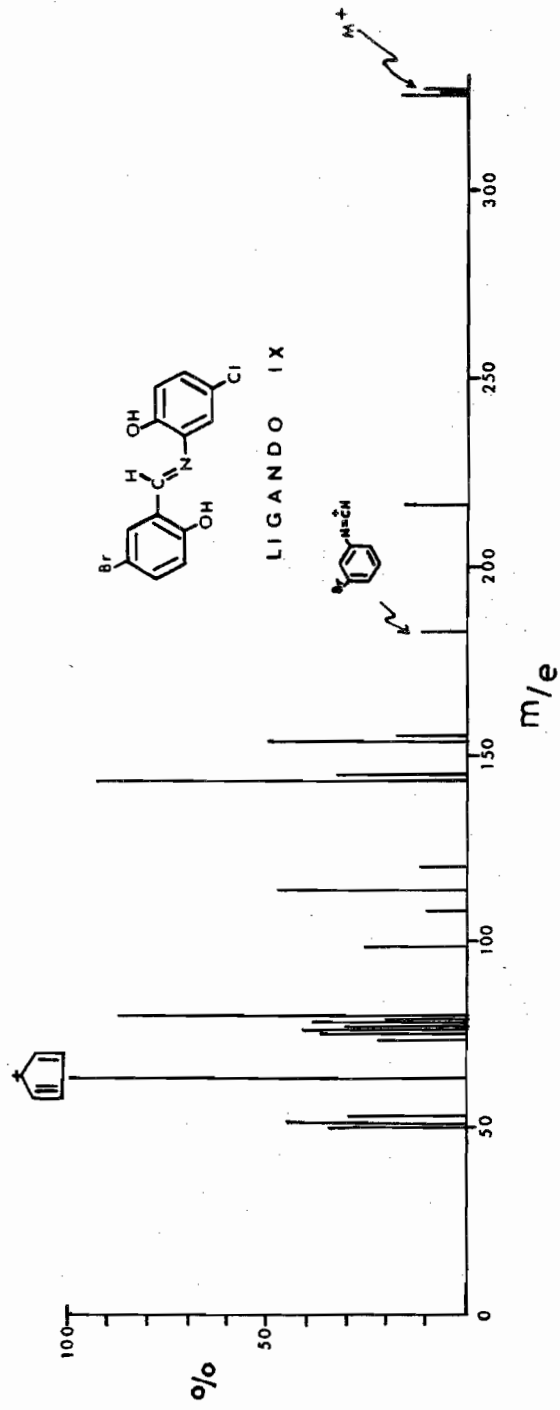
183	10	261	10	156	17
212	7	279	33	183	10
246	66	281	20	216	15
247	86	282	4	325	16
248	35			326	17
249	27			327	11

ESPECTROS DE MASA DE ALGUNOS DE LOS LIGANDOS
OBTENIDOS.



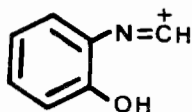






DISCUSION DE LOS ESPECTROS DE MASAS DE LOS LIGANDOS

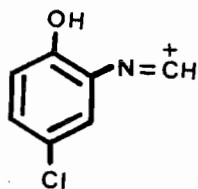
En los ligandos I, II y III el fragmento 100% corresponde siempre a la relación m/e 120 que es la masa de



m/e 120

Esto indica que la unión entre el C-Ar es más sensible al bombardeo electrónico que la unión N-Ar, al menos en las condiciones utilizadas en este trabajo.

En el ligando V se observa la relación m/e 154 como fragmento 100%, lo cual viene a comprobar la mayor estabilidad de la unión N-Ar



m/e 154

En el caso del ligando IV la presencia de m/e igual a 120 viene a confirmar la sugerencia anterior, sobre todo por la ausencia en el espectro de dicho -

ligando de la relación m/e que correspondería a la fragmentación C-Ar. En casi todos los espectros se observan los fragmentos correspondientes al rompimiento de la unión $-C=N-$ que es un hecho observado para este tipo de compuestos.

En el caso de los ligandos III, VII y IX no se detectan más que uno de los fragmentos correspondientes al rompimiento $-C=N-$, muy probablemente debido a que, dada la sustitución en el núcleo bencénico unido al átomo de carbono de la función azometino, el fragmento correspondiente es muy inestable y pierde el -- halógeno muy fácilmente.

Por lo demás, las fragmentaciones que presenta cada uno de los espectros confirman la naturaleza de las moléculas orgánicas. En el caso de los ligandos VI, VIII, X, XI y XII, dadas las condiciones de introducción del aparato utilizado no se pudo detectar ninguna señal. Es el mismo caso de los derivados metálicos.

T A B L A XIV

RESULTADOS OBTENIDOS POR EL METODO ESPECTROFOTOMETRICO
EN LA DETERMINACION DEL pK

No. de onda	pH	$\epsilon_{H^+L^-}$	$\epsilon_L = \epsilon_{H^+L^-}$	$\epsilon_{H^+L^-} - \epsilon_{HL}$	$\log \frac{\epsilon_L - \epsilon_{HL}}{\epsilon_{H^+L^-} - \epsilon_{HL}}$	pK	L
38,461	8.25	9,410	3,393	2,065	+0.21	8.46	I
38,461	8.30	7,361	2,976	2,010	+0.17	8.47	II
38,461	8.70	9,793	4,616	2,540	+0.25	8.95	III
46,511	6.25	15,045	5,841	1,284	+0.65	6.90	IV
37,735	8.40	12,026	6,457	5,428	+0.07	8.47	V
37,037	7.25	8,510	1,581	2,394	-0.19	7.06	VI
38,461	8.80	8,637	9,643	2,878	+0.52	9.32	VII
37,735	8.10	8,879	670	3,333	-0.70	7.40	VIII
38,461	8.00	9,489	7,862	3,329	+0.37	8.37	IX
40,485	8.30	15,823	4,233	6,164	-0.17	8.13	X
40,000	6.85	13,965	4,232	6,513	-0.19	6.66	XI
45,454	7.20	15,892	984	1,350	-0.15	7.05	XII

No se aplicó la corrección de Debye Hückel porque no hubo posibilidad de contar con una fuerza iónica constante, a manera de tener reproducibilidad en los datos. Sin embargo, para los efectos de la discusión comparativa los datos presentados son aceptables.

DISCUSION DE LOS VALORES DE pK OBTENIDOS POR ESPECTROFOTOMETRIA.

Después de hacer un análisis minucioso de los datos obtenidos espectroscópicamente no se pudo llegar a ningún resultado aceptable dentro de los sistemas de correlación entre las propiedades ácido-base y la sustitución en sistemas bencénicos, dado que dichos sistemas están diseñados con compuestos mucho más simples que los estudiados en este trabajo. Dada la presencia de la unión $-C=N-$ entre dos grupos bencénicos y dada la posibilidad de diferentes ángulos entre un sistema aromático y otro, se puede tener una infinidad de configuraciones que van desde el isómero Z hasta el isómero E. Esta situación se presenta con mayor facilidad aún cuando los compuestos están en solución. Además la presencia de diferentes sustituyentes puede dar lugar a efectos estéricos. Todo esto da como resultado que no se pueda prever simplemente el comportamiento ácido-base de los compuestos estudiados.

CONCLUSIONES

Al comparar los métodos de síntesis, los datos obtenidos por diversas técnicas y las propiedades de los compuestos estudiados en este trabajo fue posible, después de un estudio minucioso, llegar a las siguientes conclusiones y sugerencias:

1.- Se sintetizaron doce azometinos aromáticos a partir de derivados de sustitución de salicilaldehído y ortoaminofenol. De todos ellos, ocho no habían sido reportados en la literatura. Se obtuvieron además sus correspondientes derivados de Cu(II).

2.- El estudio por espectroscopía de infrarrojo dio suficientes evidencias para sugerir que una vez formados los compuestos de coordinación entre el Cu(II) y el ligando es una molécula plana.

3.- Se midió el momento magnético de dos de los derivados metálicos formados entre Cu(II) y el ligando. Los valores obtenidos concuerdan con los reportados para complejos semejantes en los que se ha sugerido la formación de dímeros. Es decir, estos dos complejos -- deberán serlo también. Dada la naturaleza semejante, así como los antecedentes de la literatura, es válido suponer que los otros derivados metálicos serían igualmente dímeros.

4.- Se determinaron los espectros de masas de la mayor parte de los ligandos. El estudio detallado de dichos espectros confirma la naturaleza de las moléculas orgánicas y sugiere entre otras cosas, que la unión C-Ar es menos estable al bombardeo electrónico que la unión N-Ar y que la unión -C=N- se rompe con relativa facilidad.

5.- Los valores de pK obtenidos por el método espectroscópico no indicaron una correlación simple entre los tipos de sustitución y los valores del pK, dadas las características estructurales de los compuestos estudiados.

6.- Con base en características observadas al obtener y manipular los complejos sólidos obtenidos, se sugiere llevar adelante el estudio de estos compuestos y otros parecidos, ya sea cambiando la parte metálica o la orgánica. Además, se propone estudiar su aplicación en sistemas de conducción, analíticos y como colorantes.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- N. Ebara, Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 534 (1960)
- 2.- N. Ebara, Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 1151 (1961)
- 3.- P. Brocklehurst, Tetrahedron, 18, 299 (1962)
- 4.- J. N. Van Niekerk y F.R.L. Schoening, Acta Cryst., 6, 227(1953).
- 5.- J.N. Van Niekerk y F.R.L. Schoening, Nature, 171, 36 (1953).
- 6.- Pfeiffer, P., T. Hesse, H. Pfitzinger y H.Thielert, J. Prakt. Chem., 150, 261 (1938).
- 7.- H.S.Verter y A.E.Frost, J. Am. Chem. Soc., 82, 85 (1960).
- 8.- M. Kishita, Y. Muto y M. Kubo, Australian J. Chem., 10, 386 (1957)
- 9.- Nakahara, A., Bull. Chem. Soc., Japan, 32, 1195 (1959).
- 10.- Kishita, M., A. Nakahara y M. Kubo, Australian J.Chem., 11, 309 (1958)
- 11.- Y. Muto, Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 1242 (1960)
- 12.- M. Kubo, Y. Kuroda, M. Kishita y Y. Muto, Australian J. Chem., 16, 7 (1963)
- 13.- Kubo M., Y. Kuroda, M. Kishita y Y. Muto, Australian J. Chem., 17, 810 (1964).

- 14.- M. Calvin y C.H. Barkeley, J. Am. Chem. Soc., 68, 2267 (1946).
- 15.- G.A. Barclay, C.M. Harris, B.F. Hoskins y E.Kokot, Proc. Chem. Soc., 264 (1961).
- 16.- W.E.Hatfield y E.L.Bunger, Inorg. Chem., 5, 1161 (1966).
- 17.- R.H. Holm, G.W.Everett y A. Chakravorty, Progress in Inorganic Chemistry, Vol. 7. John Wiley & Sons, Inc., New York (1966), p.p. 114-7, 156-9.
- 18.- E.Frasson, R.Bardi y S.Bezzi, Acta Cryst., 12, 201 (1959).
- 19.- D. Hall y T.N. Waters, J. Chem. Soc., 2644 (1960).
- 20.- G.A.Barclay y B.F.Hoskins, J. Chem. Soc., 1979 (1965).
- 21.- B.N. Figgis y R.L.Martin, J. Chem. Soc., 3837 (1956)
- 22.- H.L.Schafer, J.C.Morrow y H.M.Smith, J. Chem. Phys., 42, 504 (1965).
- 23.- L.S.Forster y C.J.Ballhausen, Acta Chem. Scand., 16, 1385 (1962).
- 24.- E.A.Boudreaux, Inorg. Chem., 3, 506 (1964)
- 25.- I.G.Ross, Trans. Faraday Soc., 55, 1057 (1959)
- 26.- M.Kato, H.B. Jonassen y J.C.Fanning, Chem. Rev., 64, 99 (1964).

- 27.- Y. Inagaki, O. Ohashi, M. Kishita y M. Kubo, Bull. Chem. Soc., Japan, 38, 1197 (1965).
- 28.- M. Kato, Y. Muto, H.B. Jonassen, K. Imai y A. Harano, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 1864 (1968).
- 29.- D. Hall, J.E. Wallace, J.M. Waters y T.N. Waters, J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 1847 (1970).
- 30.- Y. Muto, M. Kato, H.B. Jonassen y H.J. Ramaswamy, Bull Chem. Soc. Japan, 40, 1535 (1967).
- 31.- W.E. Hatfield y G.W. Inman, Jr., Inorg. Chem., 8, 1376 (1969).
- 32.- K.S. Tewari, Nature, 46, 445 (1959)
- 33.- D.F. Evans, J. Chem. Soc., 2003 (1959).
- 34.- E.A. Braude y F. Sondheimer, J. Chem. Soc., 3754 (1955).
- 35.- E.L. Eliel, Rev. Latinoamer Quim., 1, 86 (1970)

