

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

SINTESIS Y CARACTERIZACION POR ESPECTROSCOPIA  
EN EL INFRARROJO DE LA BASE DE SCHIFF TRIS  
(2-HIDROXI-1-NAFTILIDEN) TRIETILENTETRA AMINA  
Y ALGUNOS DE SUS DERIVADOS METALICOS

TESIS DE MAESTRIA

DANIEL BARTET PASTENE

REPUBLICA DE CHILE

México, 1969



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 LLEVO A CABO BAJO LA DIRECCION

DEL DR. JACOBO GOMEZ LARA

EN EL

INSTITUTO DE QUIMICA

DE LA

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

CON UNA BECA DEL

CENTRO LATINOAMERICANO DE QUIMICA

MEXICO - UNESCO

La realización de los estudios de maestría  
fue posible gracias a la beca otorgada por el  
Centro Latinoamericano de Química, México -  
UNESCO.

C O N T E N I D O :

INTRODUCCION

PARTE TEORICA

PARTE EXPERIMENTAL

DISCUSION

CONCLUSIONES

BIBLIOGRAFIA

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

La química de los compuestos de coordinación ha experimentado recientemente un rápido progreso, fundamentalmente debido al desarrollo de las teorías del campo cristalino y de los orbitales moleculares, que han permitido un mejor conocimiento del comportamiento de los cationes de los elementos de transición. Los complejos derivados de ligandos de tipo orgánico tienen un interés particular, por sus aplicaciones prácticas, señalando la literatura un buen número de patentes de aplicación de complejos en la manufactura de plásticos.

Los complejos derivados de bases de Schiff son ejemplos típicos de compuestos de coordinación que han sido estudiados ampliamente. Sin embargo, parece ser que el interés primario de los químicos ha estado dirigido a la determinación de las propiedades estructurales de estos complejos. Por el contrario, las propiedades termodinámicas de estos compuestos, no han sido estudiadas suficientemente.

Se consideró de interés sintetizar una nueva base de Schiff, la tris(2-hidroxi-1-naftiliden) trietilente-tra amina (1), síntesis que se puede lograr por una

reacción de condensación del 2-hidroxi-1-naftaldehído y la trietilentetra amina, en medio ligeramente ácido. La coordinación de la base 1 con cationes metálicos - da origen a un nuevo ligando hexadentado, la bis (2-hidroxi-1-naftiliden) trietilentetra amina.

Además, se consideró interesante obtener los derivados de metales de la primera serie de transición y estudiar sus propiedades espectroscópicas en el infrarojo para determinar cualitativamente la geometría - de los complejos obtenidos.

## CAPITULO I

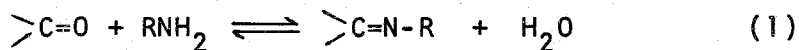
### ESTUDIO DE LAS BASES DE SCHIFF

#### 1.1 GENERALIDADES

Una amplia variedad de sustancias que contienen grupos  $\text{NH}_2$ , reacciona de una manera reversible con compuestos carbonílicos para dar productos que contienen la unión azometino ( $\text{C=N}$ ) y agua. Tabla No. 1.

Esta reacción de condensación, se favorece de muy variadas maneras:

a. La N-substitución aumenta notablemente la estabilidad termodinámica de la base. Este es el caso de las bases de Schiff, propiamente dichas, que generalmente se obtienen por reacción de aminas primarias con compuestos carbonílicos:



b. Si la amina tiene un átomo electronegativo, que contiene por lo menos un par de electrones no compartidos y unido al átomo de nitrógeno que ataca, tales como hidroxilaminas, semicarbazonas o hidrazinas, el equilibrio que se alcanza es esencialmente completo.

c. La formación de muchas bases de Schiff está condicionada por la presencia de un ion metálico. Por ejem



Tabla 1-1 Reacciones de condensación de compuestos carbonílicos con derivados de R-NH<sub>2</sub>

| Reactivo  | Producto Típico   | Clase de Producto      |
|---|---|------------------------|
| H <sub>2</sub> N-R (R=alquilo arilo, o H)<br>amina                  | CH <sub>3</sub> Ch=N-CH <sub>3</sub><br>metiliminoacetaldehido  | imina (Base de Schiff) |
| NH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub><br>hidracina                       | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{N}-\text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$ hidrazona de la acetona  | hidrazona              |
|   | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C} \\ \diagup \quad \quad \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$ azina de acetona | azina                  |
| H <sub>2</sub> N=NHR (R=alquilo arilo o H)<br>hidracina substituida | $\text{Cyclobutane ring}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$ 2,4 dinitrofenilhidrazona de la ciclobutanona  | hidrazona substituida  |
| H <sub>2</sub> NNHCNH <sub>2</sub><br>semicarbazida                 | $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{N}-\overset{\text{H}}{\underset{ }{\text{N}}}-\overset{\text{O}}{\underset{  }{\text{C}}}-\text{NH}_2$ semicarbazona del benzaldehido                         | semicarbazona          |

HO-NH<sub>2</sub>

hidroxilamina

CH<sub>2</sub>=N-OH

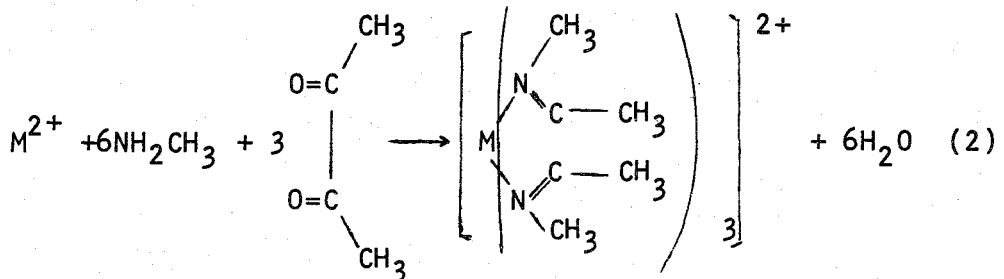
formaldoxima

oxima

Tomada de J.D. Roberts y M.C. Caserio. Basic Principles of Organic Chemistry.

W.A. Benjamin, Inc. 1965.

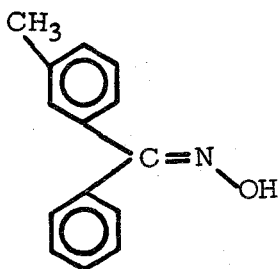
pló la condensación de la metilamina con la dicetona en presencia de un ion metálico, da origen a una base de Schiff (ecuación 2).



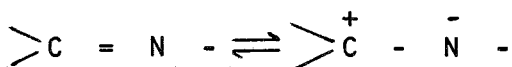
En ausencia del ion metálico, la  $\alpha$  diimina forma polímeros como producto de condensación.

## 1.2 ISOMERIA GEOMETRICA

Como en el caso de la unión  $>C = C<$ , el enlace  $>C = N$  presenta isomería geométrica. Los términos "cis" y "trans" de la isomería de los alquenos son reemplazados por "sin" y "anti". En los derivados aldehídicos, el término "sin" caracteriza al isómero cuyo sustituyente sobre el nitrógeno está del mismo lado del doble enlace que el hidrógeno del aldehído. En los derivados de las cetonas, es necesario especificar qué grupos están del mismo lado del doble enlace, ejemplo: sin fenil tolil cetoxima:

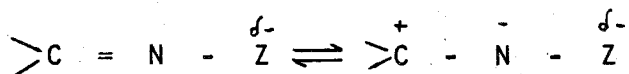


La rotación alrededor de la unión azometino es más fácil que alrededor del doble enlace carbono-carbono. Esta facilidad se puede explicar por la mayor electro - negatividad del nitrógeno, comparada con la del car - bono, la cual disminuye el carácter de doble enlace - de la unión azometino por una polarización de la mis - ma.



Cuando un grupo electronegativo está unido al nitró - geno del grupo imino, ambos isómeros geométricos son considerablemente más estables. La presencia de ese - grupo electronegativo aumenta la resistencia a la ro - tación alrededor del doble enlace, debida a una dis - minución en la polarización normal. Se puede atribuir esta menor polarizabilidad a una repulsión electros - tática de cargas negativas vecinas. Esta repulsión -

aumenta el carácter de doble enlace y permite la separación de isómeros geométricos:



Los efectos estéricos, también, contribuyen a la estabilidad de los dos isómeros. En general, los grupos pequeños favorecen el isómero "sin", por ejemplo, en una serie de semicarbazonas cetónicas alifáticas en solución, el porcentaje de isómero metilado "sin" es más grande que el de metilado "anti" y decrece en el siguiente orden:

metil t-butil > metil isopropil > metil n-propil > metil etilo

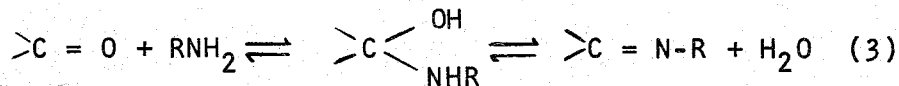
Los disolventes también tienen influencia en la composición estereoquímica. Los disolventes capaces de formar puentes de hidrógeno con el grupo N-H en los compuestos que llevan el grupo C=NNHY estabilizan el isómero "sin" con respecto al "anti".

### 1.3 MECANISMOS DE FORMACION

Se ha estudiado ampliamente la cinética de formación de semicarbazonas, bases de Schiff, oximas y fenilhidrazinas (1). Se ha encontrado que estos cuatro sistemas de reacción corresponden a cinéticas de segundo

orden, siendo de primer orden respecto de cada una de las especies reaccionantes; además, estas mismas especies están sujetas a una catálisis ácida general. Dichos estudios cinéticos han permitido demostrar que:

1.- Estas reacciones de condensación ocurren por un mecanismo de dos etapas, que implica la formación de un intermediario de adición, la carbinolamina, (ecuación 3):



2.- Que la etapa determinante de la velocidad de reacción es dependiente del pH.

En soluciones neutras, la etapa determinante de la velocidad es la deshidratación del intermediario de adición; en tanto que, en soluciones ácidas, la deshidratación es muy rápida; además, en soluciones de pH bajo disminuye la concentración de la amina libre, por lo que el ataque de ésta sobre el compuesto carbonílico constituye la etapa determinante de la velocidad.

Se ha obtenido evidencia del mecanismo de dos etapas del estudio de la absorción en el ultravioleta del compuesto carbonílico antes e inmediatamente después de agregar la base nitrogenada. Se ha observado que cuando se hace reaccionar al furfural a pH neutro, con hidroxilamina, metoxiamina o semicarbazida, se reduce la absorción del furfural a un tercio de su valor original en el lapso comprendido en el primer minuto de reacción. Esta disminución no es atribuible a la formación del producto de condensación, ya que el producto de condensación presenta un coeficiente de extinción más grande que el furfural en la longitud de onda estudiada. La lenta reaparición del pico se debe a la formación del producto de condensación en la etapa lenta de deshidratación. Es conveniente mencionar que se han podido aislar carbinolaminas estables, evidencia que refuerza el mecanismo propuesto.

Los primeros trabajos cinéticos sobre la reacción de compuestos carbonílicos con bases nitrogenadas mostraron que la velocidad de reacción presenta un máximo a un determinado valor del pH (fig. 1-1) y que la

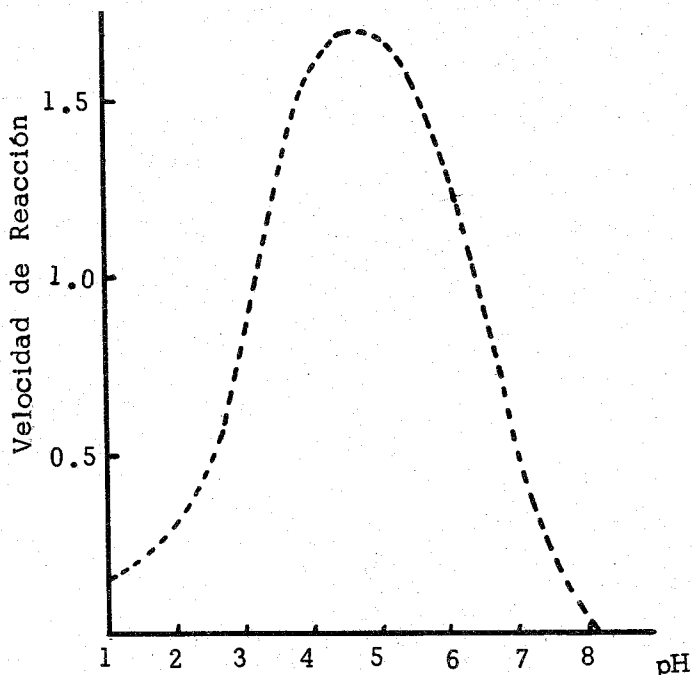
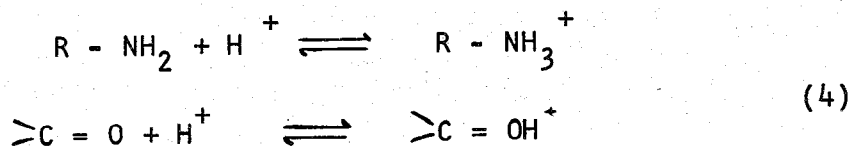


Fig. 1.1 Variación de la velocidad de condensación de  $R-NH_2$  con un compuesto carbonílico en función del pH

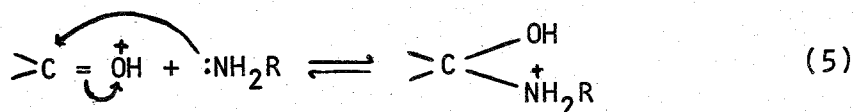
posición del máximo depende fundamentalmente del sustituyente R de la amina  $R-NH_2$ . Se puede comprender la existencia del máximo de la velocidad al considerar los posibles equilibrios que implican la reacción de la amina y el compuesto carbonílico:



Si el par de electrones no compartidos de la amina



R-NH<sub>2</sub> se encuentran protonado, éstos podrían no atacar al carbono del grupo carbonilo. Por otro lado, la protonación del grupo carbonilo mejoraría su reactividad frente a agentes nucleofílicos. La siguiente ecuación muestra la combinación favorable de los reactivos, ecuación 5:



Suponiendo que este paso es el que controla la reacción, se tendrá la máxima velocidad cuando el producto de las concentraciones  $[\text{>C}=\overset{+}{\text{O}}\text{H}] [\text{R-NH}_2]$  sea máximo. Dado que las concentraciones son afectadas en forma opuesta por el pH (fig. 1-2), el pH óptimo estará en la región donde no toda la amina se convierte en

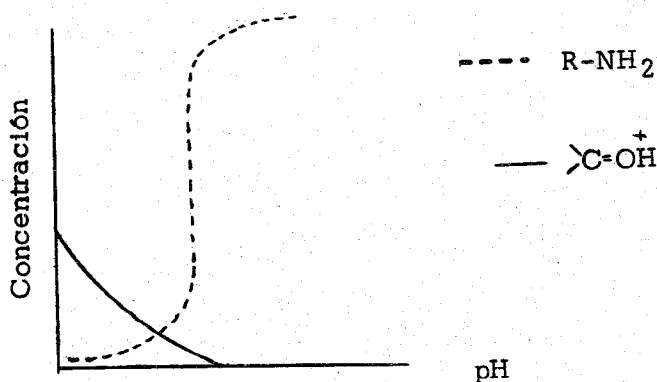
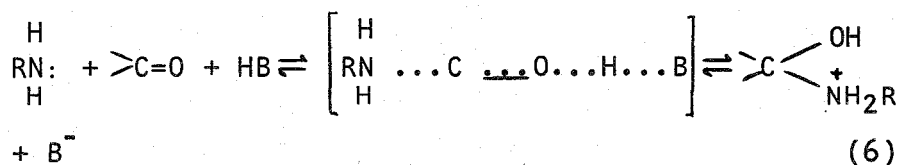


Fig. 1-2 Variación de las concentraciones de R-NH<sub>2</sub> y >C=O<sup>+</sup>H con el pH.

R-NH<sub>3</sub> y hay suficiente concentración del ácido conjugado del compuesto carbonílico.

La dependencia de la velocidad de estas condensaciones con la concentración de ácido ilustra algunos aspectos de la catálisis ácida. La adición de bases débiles, tales como aminas aromáticas y semicarbazidas, a compuestos carbonílicos requiere de una catálisis ácida general. Las evidencias cinéticas indican que tales reacciones de adición transcurren a través de un estado de transición (ec. 6) donde HB representa un ácido cualesquiera y B una base:

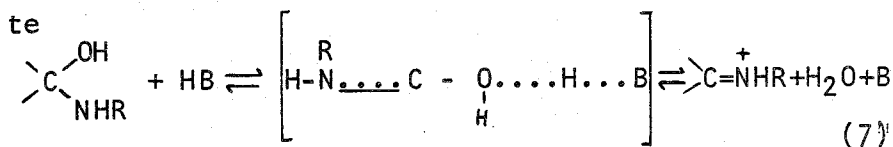


Esta ecuación representa la asistencia ácida al ataque de la amina sobre el compuesto carbonílico.

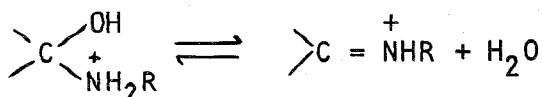
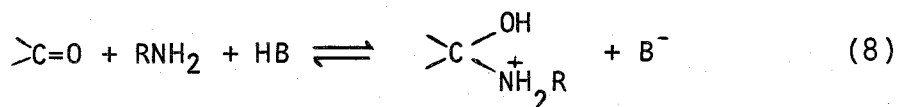
La catálisis, también, puede presentarse en la etapa de deshidratación de la carbinolamina. El tipo de catálisis observada depende, de la región de pH en que se lleva a cabo la reacción, y de la amina componente del intermediario. Los intermediarios derivados de aminas fuertemente básicas se pueden deshi -

dratar por eliminación de ion oxhidrilo sin ayuda de catalizadores. Los intermediarios derivados de aminas más débilmente básicas requieren de catálisis ácida para la deshidratación.

La ecuación 7 representa el mecanismo más satisfactorio para la etapa de deshidratación por catálisis ácida, este mecanismo implica la adición de un protón de un ácido general a un grupo oxhidrilo saliente



Los estudios cinéticos han permitido proponer, entonces, dos mecanismos simplificados, dependientes de la basicidad de la amina nucleofílica. El mecanismo de la ecuación (8) puede usarse para describir las reacciones de condensación en que la amina es una base relativamente débil:

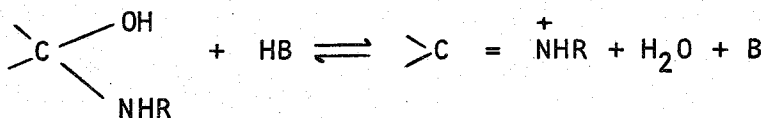
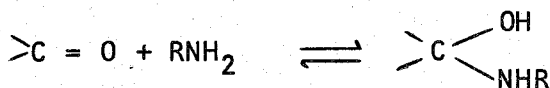


Este mecanismo explica la catálisis ácida sobre el -

lado ácido y la catálisis específica del ion hidrógeno por el lado básico de la curva velocidad -pH (fig. 1) que se observa en la formación de semicarbazonas ( $pK_a$  semicarbazida = 3.6); bases de Schiff a partir de aminas aromáticas ( $pK_a$  anilina = 4,6) y fenilhidrazona ( $pK_a$  fenilhidrazina = 5.2).

Se ha encontrado que las reacciones de compuestos carbonílicos con bases fuertes, son catalizadas por ácidos en el lado básico de la curva velocidad-pH.

La formación de oximas ( $pK_a$  hidroxilamina=6 y bases de Schiff de aminas alifáticas ( $pK_a = 10$ ) son reacciones que se pueden describir por el mecanismo de la ecuación (9):



Las reacciones que usan aminas de basicidad intermedia se describen por una combinación de los dos mecanismos. Finalmente, es interesante hacer notar que el mecanismo usado para describir la formación de una

base de Schiff, depende de si la amina es aromática o alifática, en estos casos los mecanismos de las ecuaciones (8) y (9) describen a unos y otros.

## Capítulo 2

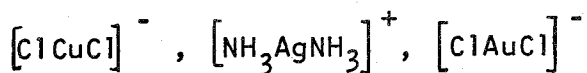
## COMPUESTOS COMPLEJOS

## 2.1 GENERALIDADES

Un ion o compuesto complejo consta de un átomo central, generalmente un metal de transición, unido a un número definido de otros átomos, iones o moléculas, llamadas ligandos. Se puede considerar que los ligandos comparten por lo menos un par de electrones con el átomo central. Algunos ligandos contienen más de un grupo electrodonador y entonces, pueden estar unidos por más de un punto al átomo central. Por ejemplo, los dos nitrógenos de la etilendiamina, y ambos oxígenos ácidos del ion oxalato, tienen propiedades donadoras. Los complejos que contienen tales ligandos se llaman: quelatos.

El número de ligandos coordinados al átomo central se conoce como "número de coordinación" y varía desde dos hasta diez en los complejos de los metales de transición. En general, se puede decir que existe una relación entre el número de coordinación y la configuración geométrica del complejo. Los complejos

con número de coordinación dos tienen configuraciones lineales, ejemplos típicos son:



Los complejos con número de coordinación cuatro pueden tener una geometría tetraédrica o de cuadro plano. Los complejos de Ni(II), Cu(II), Pt(II), Pd(II), Au(III) tienen configuración de cuadro plano. Los complejos tetraédricos de metales de transición son poco comunes y estables sólo bajo ciertas condiciones; por ejemplo, se han mostrado formas tetraédricas en disolventes de bajo poder de coordinación: nitrobenceno, acetona o diclorometano.

La mayoría de los complejos de metales de transición tienen número de coordinación seis y su configuración geométrica es la octaédrica. Aunque se han encontrado algunas formas distorsionadas de esta configuración, como la distorsión trigonal, en la cual el octaedro es alargado o comprimido en la dirección de uno de sus ejes  $C_3$ . Otra forma importante es la distorsión tetragonal, que se produce por alargamiento de uno de los ejes  $C_4$ . (figura 2-1).

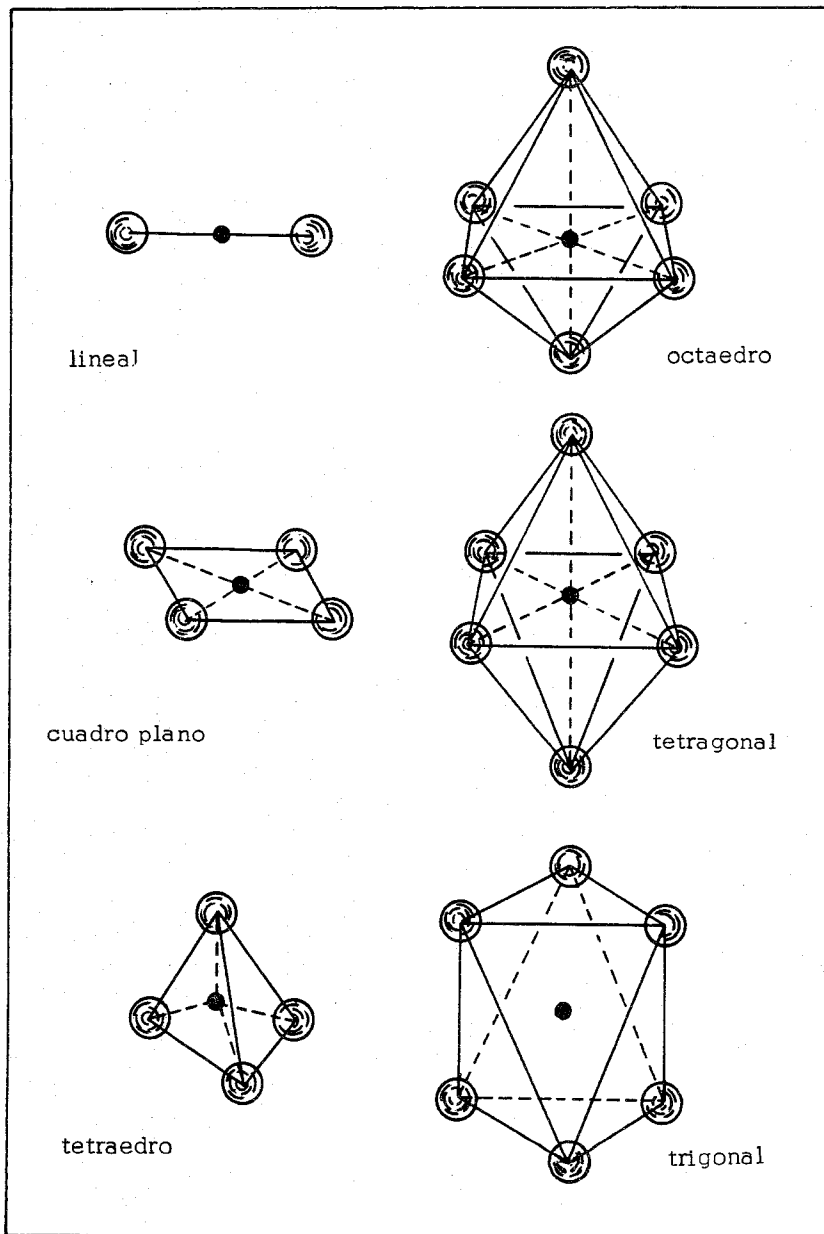


Fig. 2-1 Formas geométricas más comunes observadas en los complejos.



## 2.2 NUMEROS DE COORDINACION POCO COMUNES

Debido a su abundancia se consideran como comunes a los números de coordinación cuatro y seis, no obstante que no hay factores de importancia que favorezcan estas coordinaciones.

El número de coordinación que adopta un átomo o ion unido a ligandos, depende principalmente de:

- a) Tamaño y efectos estéricos
- b) La configuración electrónica y el estado de oxidación del ion metálico central
- c) Efectos electrostáticos
- d) Influencia del tamaño y efectos estéricos.

La ordenación de un compuesto está determinada fundamentalmente por su composición y por la razón de radios, la cual impone el valor más bajo para la razón de radio del ion metálico al radio de los ligandos, para cada tipo de poliedro de coordinación. Por el contrario, se observa muy a menudo que cationes pequeños tienen número de coordinación alto, aunque la razón de los radios no corresponda a los límites geométricos determinados.

El tamaño de los ligandos, también, contribuye a -

producir una coordinación poco común alrededor del ion central. De este efecto, se conocen muchos ejemplos, uno de ellos es el complejo di-*t*-butil berilio (2), -cuya espectroscopía en el infrarrojo indica la existencia de un monómero lineal  $\text{Be}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$ , con alto grado de simetría y un número de coordinación igual a dos. En cambio, los ligandos polidentados dan origen a geometrías menos rigurosas en su coordinación. Por ejemplo,  $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_4\text{EDTA}$  (EDTA = ácido etilen diamino - tetraacético) tiene un número de coordinación igual a diez (3); en este número de coordinación influye el tamaño del ion central y las características estereoquímicas del ligando, que imponen la coordinación indicada.

b) Naturaleza de átomo central.

La capacidad aceptora de electrones del átomo central es función de su estado de oxidación, de la configuración electrónica y del número de orbitales que pueden generar enlaces.

Para la teoría del enlace valencia el número de coordinación es igual al número de orbitales de enlace. Si aumenta la energía que separa a dichos orbitales,

se hace más difícil alcanzar el número máximo de coordinación, siendo éste el caso de los átomos que tienen su orbital "d" completo o casi completo.

### c) Efectos electrostáticos.

Si los agregados son del tipo iónico, el grado de coordinación debe de considerarse fundamentalmente en función de los efectos electrostáticos. En un compuesto donde  $M^{Z+}$  está rodeado por  $n$  iones  $X^-$ , la atracción culómbica entre el ion  $M^{Z+}$  y los ligandos debe, por lo menos, igualarse con la repulsión entre los ligandos. Cuando crece el número de coordinación  $n$ , se aumenta la repulsión entre los ligandos; para igualar esta repulsión y mantener la estabilidad se requiere un valor más alto del número de oxidación  $z$ . De acuerdo a esto, los números de coordinación altos se verían favorecidos por estados de oxidación relativamente altos. Sin embargo, los iones de alto estado de oxidación son más polarizantes y no se favorece la coordinación alta.

## 2.3 NATURALEZA DE LOS ENLACES DE LOS COMPLEJOS

Los iones de los metales de transición poseen orbita-

les  $(n-1)d$  incompletos. Esta característica origina interesantes propiedades magnéticas y espectroscópicas y afecta la estereoquímica y reactividad química de los complejos, que forman los iones. Dado que el ligando tiene una marcada acción sobre los orbitales "d" del ion metálico, es necesario considerar las teorías del enlace metal-ligando.

Una teoría es útil cuando puede servir para explicar hechos experimentales conocidos y para predecir nuevos resultados. Desde 1930 se han desarrollado tres teorías que satisfacen las exigencias señaladas: la del enlace valencia, la del campo cristalino y la de los orbitales moleculares.

### 2.3.1 TEORIA DEL ENLACE VALENCIA

Del método enlace valencia que fue desarrollado por Pauling conviene destacar dos ideas importantes:

a) El número de orbitales que usa el átomo central para formar enlaces covalentes, es igual a su número de coordinación.

b) Los enlaces más fuertes se obtienen cuando se logra una máxima sobreposición de los orbitales implicados en el enlace. Esta máxima interpenetración se

consigue cuando los orbitales atómicos se han hibridado para formar un nuevo conjunto de orbitales enlazantes, de propiedades direccionales definidas y equivalentes en energía. Cada orbital híbrido acepta un par de electrones del ligando, formando un enlace sigma ( $\sigma$ ), dado que la distribución de la densidad de carga es simétrica a lo largo del eje de unión.

Pauling postuló que se forman enlaces  $\pi$  cuando el ligando tiene orbitales vacíos, al menos en una de sus formas resonantes y el átomo central tiene electrones "d" que pueden superponerse con los orbitales vacíos del ligando. Este enlace fortalece al enlace coordinado y tiende a reducir la carga negativa formada sobre el átomo central por la adición de los ligandos. En la figura 2.2 se muestra la distribución electrónica de algunos iones de metales de transición, observándose que los orbitales implicados en la hibridación son los:  $(n-1)d$ ,  $ns$  y  $np$ .

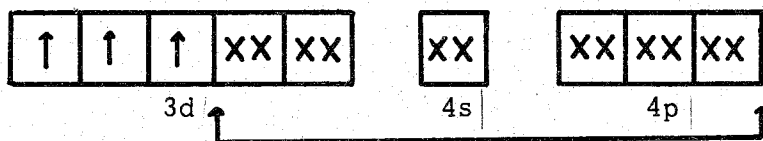
La formación de un complejo octaédrico se puede explicar considerando que cada ligando dona un par de electrones al ion metálico. Para aceptar estos seis

pares electrónicos, el ion metálico debe tener seis -

|         | 3d   | 4s | 4p |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|---------|--|----|----|---|---|---|----|---|---|---|---|----|---|---|---|---|----|---|---|---|---|---|--|--|--|--|---|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| Cr(III) | <table border="1"> <tr><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td><td></td></tr> <tr><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td></tr> <tr><td>↑↓</td><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td></tr> </table>      | ↑  | ↑  | ↑ |   |   | ↑  | ↑ | ↑ | ↑ |   | ↑  | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑↓ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | <table border="1"> <tr><td></td></tr> <tr><td></td></tr> <tr><td></td></tr> <tr><td></td></tr> </table> |  |  |  |  | <table border="1"> <tr><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td></td><td></td><td></td></tr> </table> |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| ↑       | ↑  | ↑  |    |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| ↑       | ↑  | ↑  | ↑  |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| ↑       | ↑  | ↑  | ↑  | ↑ |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| ↑↓      | ↑  | ↑  | ↑  | ↑ |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|         |  |    |    |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|         |  |    |    |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|         |  |    |    |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|         |  |    |    |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|         |  |    |    |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|         |  |    |    |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|         |  |    |    |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|         |  |    |    |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Mn(III) | <table border="1"> <tr><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td><td></td></tr> <tr><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td></tr> <tr><td>↑↓</td><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td></tr> <tr><td>↑↓</td><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td></tr> </table>   | ↑  | ↑  | ↑ | ↑ |   | ↑  | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑↓ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑↓ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | <table border="1"> <tr><td></td></tr> <tr><td></td></tr> <tr><td></td></tr> <tr><td></td></tr> </table> |  |  |  |  | <table border="1"> <tr><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td></td><td></td><td></td></tr> </table> |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| ↑       | ↑  | ↑  | ↑  |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| ↑       | ↑  | ↑  | ↑  | ↑ |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| ↑↓      | ↑  | ↑  | ↑  | ↑ |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| ↑↓      | ↑  | ↑  | ↑  | ↑ |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|         |  |    |    |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|         |  |    |    |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|         |  |    |    |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|         |  |    |    |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|         |  |    |    |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|         |  |    |    |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|         |  |    |    |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|         |  |    |    |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Fe(III) | <table border="1"> <tr><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td></tr> <tr><td>↑↓</td><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td></tr> <tr><td>↑↓</td><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td></tr> <tr><td>↑↓</td><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td></tr> </table> | ↑  | ↑  | ↑ | ↑ | ↑ | ↑↓ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑↓ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑↓ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | <table border="1"> <tr><td></td></tr> <tr><td></td></tr> <tr><td></td></tr> <tr><td></td></tr> </table> |  |  |  |  | <table border="1"> <tr><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td></td><td></td><td></td></tr> </table> |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| ↑       | ↑  | ↑  | ↑  | ↑ |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| ↑↓      | ↑  | ↑  | ↑  | ↑ |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| ↑↓      | ↑  | ↑  | ↑  | ↑ |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| ↑↓      | ↑  | ↑  | ↑  | ↑ |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|         |  |    |    |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|         |  |    |    |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|         |  |    |    |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|         |  |    |    |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|         |  |    |    |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|         |  |    |    |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|         |  |    |    |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|         |  |    |    |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Co(III) | <table border="1"> <tr><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td><td></td></tr> <tr><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td></tr> <tr><td>↑↓</td><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td></tr> </table>      | ↑  | ↑  | ↑ |   |   | ↑  | ↑ | ↑ | ↑ |   | ↑  | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑↓ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | <table border="1"> <tr><td></td></tr> <tr><td></td></tr> <tr><td></td></tr> <tr><td></td></tr> </table> |  |  |  |  | <table border="1"> <tr><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td></td><td></td><td></td></tr> </table> |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| ↑       | ↑  | ↑  |    |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| ↑       | ↑  | ↑  | ↑  |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| ↑       | ↑  | ↑  | ↑  | ↑ |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| ↑↓      | ↑  | ↑  | ↑  | ↑ |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|         |  |    |    |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|         |  |    |    |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|         |  |    |    |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|         |  |    |    |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|         |  |    |    |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|         |  |    |    |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|         |  |    |    |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|         |  |    |    |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Ni(II)  | <table border="1"> <tr><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td><td></td></tr> <tr><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td></tr> <tr><td>↑↓</td><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td></tr> </table>      | ↑  | ↑  | ↑ |   |   | ↑  | ↑ | ↑ | ↑ |   | ↑  | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑↓ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | <table border="1"> <tr><td></td></tr> <tr><td></td></tr> <tr><td></td></tr> <tr><td></td></tr> </table> |  |  |  |  | <table border="1"> <tr><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td></td><td></td><td></td></tr> </table> |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| ↑       | ↑  | ↑  |    |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| ↑       | ↑  | ↑  | ↑  |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| ↑       | ↑  | ↑  | ↑  | ↑ |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| ↑↓      | ↑  | ↑  | ↑  | ↑ |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|         |  |    |    |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|         |  |    |    |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|         |  |    |    |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|         |  |    |    |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|         |  |    |    |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|         |  |    |    |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|         |  |    |    |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|         |  |    |    |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Cu(II)  | <table border="1"> <tr><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td><td></td></tr> <tr><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td></tr> <tr><td>↑↓</td><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td></tr> </table>      | ↑  | ↑  | ↑ |   |   | ↑  | ↑ | ↑ | ↑ |   | ↑  | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑↓ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | <table border="1"> <tr><td></td></tr> <tr><td></td></tr> <tr><td></td></tr> <tr><td></td></tr> </table> |  |  |  |  | <table border="1"> <tr><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td></td><td></td><td></td></tr> </table> |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| ↑       | ↑  | ↑  |    |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| ↑       | ↑  | ↑  | ↑  |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| ↑       | ↑  | ↑  | ↑  | ↑ |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| ↑↓      | ↑  | ↑  | ↑  | ↑ |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|         |  |    |    |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|         |  |    |    |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|         |  |    |    |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|         |  |    |    |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|         |  |    |    |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|         |  |    |    |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|         |  |    |    |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|         |  |    |    |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Zn(II)  | <table border="1"> <tr><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td><td></td></tr> <tr><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td></tr> <tr><td>↑↓</td><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td></tr> </table>      | ↑  | ↑  | ↑ |   |   | ↑  | ↑ | ↑ | ↑ |   | ↑  | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑↓ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | <table border="1"> <tr><td></td></tr> <tr><td></td></tr> <tr><td></td></tr> <tr><td></td></tr> </table> |  |  |  |  | <table border="1"> <tr><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td></td><td></td><td></td></tr> </table> |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| ↑       | ↑  | ↑  |    |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| ↑       | ↑  | ↑  | ↑  |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| ↑       | ↑  | ↑  | ↑  | ↑ |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| ↑↓      | ↑  | ↑  | ↑  | ↑ |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|         |  |    |    |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|         |  |    |    |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|         |  |    |    |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|         |  |    |    |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|         |  |    |    |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|         |  |    |    |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|         |  |    |    |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|         |  |    |    |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |   |  |  |  |  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

Figura 2-2. Distribución electrónica de algunos iones de metales de transición.

orbitales equivalentes y orientados hacia los vértices de un octaedro. Este conjunto de orbitales se puede construir por hibridación de los orbitales "s",  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ . Por ejemplo la formación del complejo octaédrico  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ , puede explicarse mediante el siguiente diagrama:



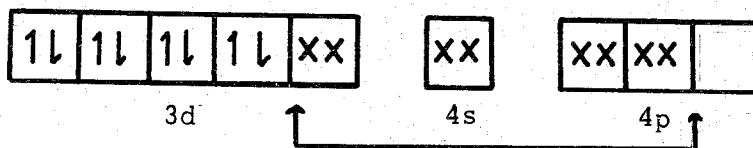
Con este tipo de diagramas se puntualizan los siguientes hechos:

a) de una manera cualitativa, que el orden de las energías de los orbitales es:  $4p > 4s > 3d$ .

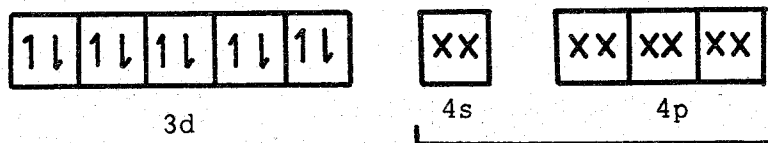
b) que se ha formado un conjunto de orbitales híbridos  $d^2sp^3$  y que están ocupados por los pares de electrones ( $\text{XX}$ ) donados por los seis ligandos,  $\text{NH}_3$ .

c) que tres de los orbitales "d" están ocupados por tres electrones 3d, de acuerdo con la regla de Hund.

La formación del complejo de geometría de cuadro plano  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  se puede explicar mediante el diagrama:



que indica la formación de cuatro orbitales híbridos  $dsp^2$ . Es necesario hacer notar que para la formación de esos orbitales híbridos, dos electrones no apareados del ion  $Ni^{2+}$  se han combinado en un orbital  $3d$ . El complejo tetraédrico  $Zn(NH_3)_4^{2+}$  tiene una hibridación  $sp^3$ , que se indica mediante el diagrama:



La teoría del enlace valencia de Pauling, también, da una explicación de las propiedades magnéticas de muchas sales complejas. Si la esfera de coordinación tiene uno o más electrones no apareados en un orbital, el compuesto será atraído por un campo magnético y se dice que es paramagnético. Si los orbitales no contienen electrones no apareados, el compuesto es diamagnético, es decir, es repelido por el campo magnético. De los compuestos antes tratados son paramagnéticos el complejo  $Cr(NH_3)_6^{3+}$ , en tanto que, los complejos amoniacales de  $Ni(II)$  y de  $Zn(II)$  son-



diamagnéticos. Todos los complejos octaédricos de  $\text{Co(III)}$  deben ser diamagnéticos, a excepción del ion  $\text{CoF}_6^{3-}$ . En este caso, el  $\text{Co(III)}$  tiene cuatro electrones no apareados, exactamente igual como en el estado libre. Para explicar este hecho, se propuso que los enlaces metal-ligando son iónicos y que los orbitales "d" no están necesariamente hibridizados.

De los ejemplos considerados, se ve que la teoría del enlace valencia es bastante útil para explicar algunas propiedades de los complejos, sin embargo, conviene señalar las siguientes limitaciones:

- a) no permite la interpretación o predicción de los espectros.
- b) no da cuenta detallada de las propiedades magnéticas de los complejos.

### 2.3.2 TEORIA DEL CAMPO CRISTALINO

El modelo del campo cristalino centra su atención en la energía de los orbitales "d" del átomo central. Se sabe que, con excepción de los orbitales "s", los restantes orbitales atómicos pueden ser separados por acción de un campo eléctrico o magnético, es decir, dichos orbitales no tendrán la misma energía una vez

que el átomo central se encuentra en presencia de un campo.

¿Cuál es la naturaleza del campo que produce la separación de los orbitales  $(n-1)d$  del metal de transición en un complejo?

En los complejos, el ion central está rodeado por ligandos, los cuales pueden ser iones negativos o moléculas polares neutras. Cuando estas últimas actúan como ligandos, sus extremos negativos están próximos al átomo central; así, en cualquier complejo, el ion metálico está rodeado por cargas negativas, cuya distribución depende de la geometría del complejo. Esta vecindad produce un campo electrostático que modifica la energía de los orbitales "d".

En ausencia de cualquier influencia externa los cinco orbitales  $(n-1)d$  son de igual energía y equivalentes en todo, salvo en sus orientaciones en el espacio.

Los orbitales se describen como  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$ , siendo mutuamente perpendiculares y cada uno con cuatro lóbulos en los planos respectivos del sistema cartesiano. Hay, además, otros tres orbitales designados como  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2-y^2}$  y  $d_{x^2-z^2}$ , que son perpendiculares

entre sí, contando cada uno con cuatro lóbulos a lo largo de los respectivos ejes. De estos tres orbitales equivalentes sólo dos son independientes, pudiendo hibridizarse estos últimos para generar el orbital  $d_{z^2}$ . El orbital  $d_{z^2}$  tiene dos grandes lóbulos a lo largo del eje "z" y un anillo alrededor de este eje y simétrico en el plano xy. Fig. 2-3.

De lo anterior resulta que los orbitales "d" pueden clasificarse en dos grupos:

- a) Orbitales que están dirigidos a lo largo de los ejes, designándoseles orbitales  $d_r$  o  $e_g$ .
- b) Los orbitales que se ubican en los planos, designándoseles orbitales  $d_\epsilon$  o  $t_g$ .

¿Cómo se pueden separar los orbitales "d" en un complejo octaédrico? Si, a un ion metálico se acercan 6 ligandos a lo largo de los tres ejes coordinados, los electrones de los orbitales  $d_{z^2}$  y  $d_{x^2-y^2}$  son repelidos más fuertemente que los electrones ubicados en los otros tres orbitales. En consecuencia, se acostumbra separar los cinco orbitales en dos grupos: uno el de los orbitales  $d_r$ , de alta energía, que es doblemente degenerado y otro, el de los orbitales  $d_\epsilon$ , de

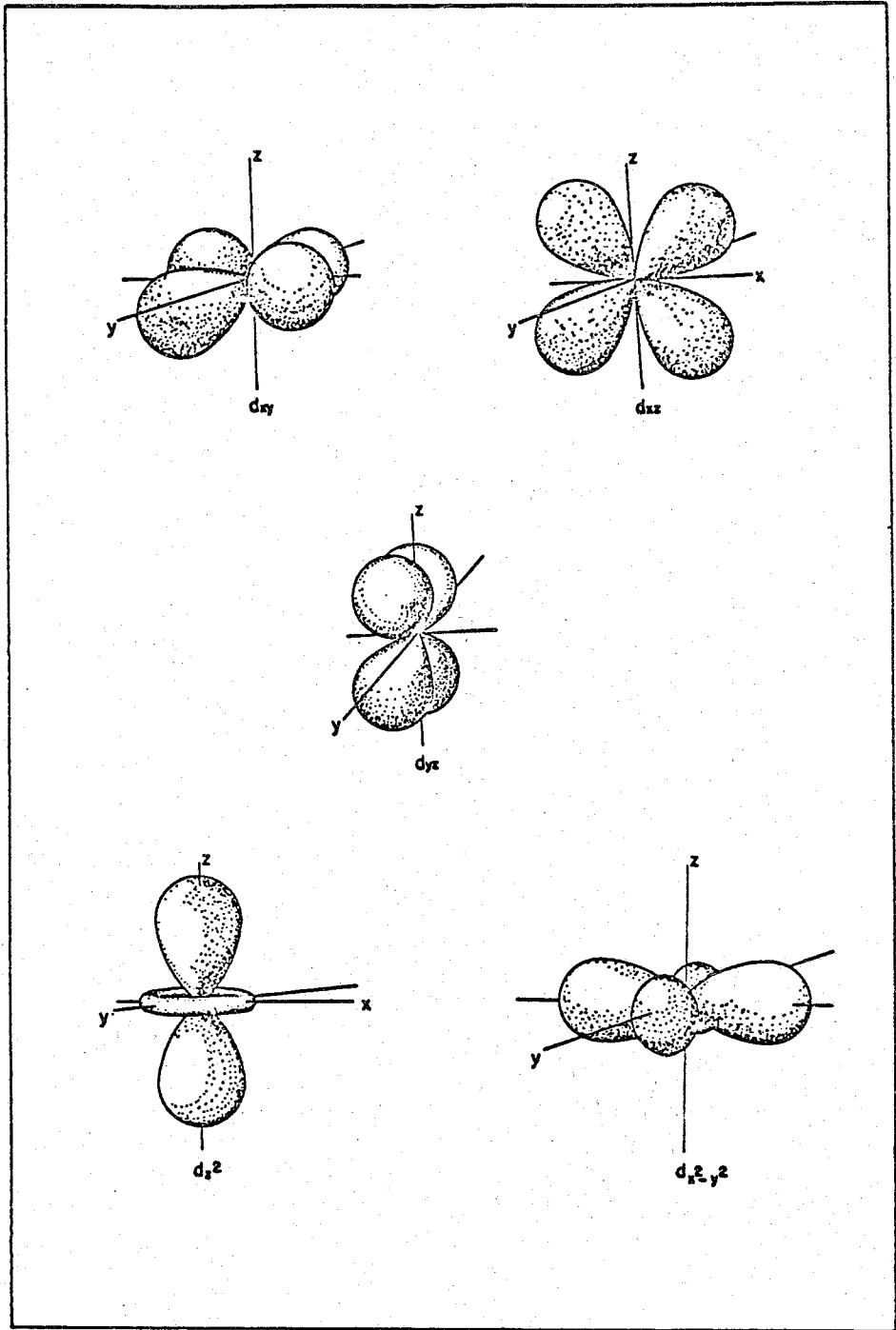
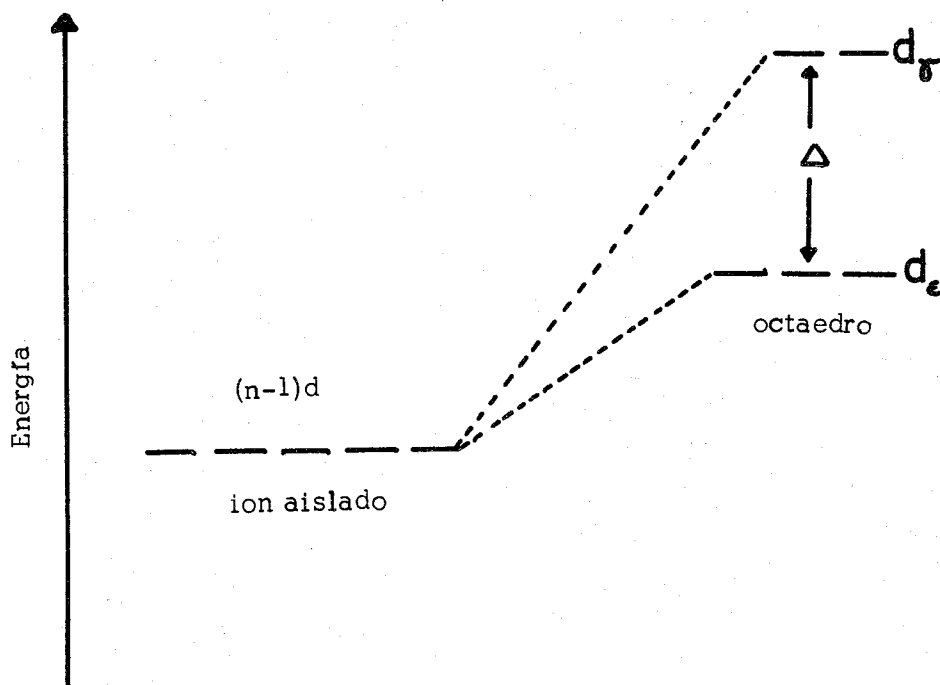


Fig. 2-3 Orientación de los orbitales "d"

más baja energía, que presenta una degeneración tri - ple. Figura 2-4.



La diferencia de energía entre estos dos grupos de - niveles se designa por  $\Delta$ , a veces  $10Dq$  o  $E_1 - E_2$ . La - magnitud de la separación de los orbitales depende de dos factores: de la naturaleza de los ligandos y de - la carga del ion central. Para un ion dado, ligandos con fuerte tendencia donadora de electrones provocan

un campo fuerte y una gran separación, en tanto que, ligandos débilmente donadores producen un campo débil y una pequeña separación de los orbitales.

El valor de  $\Delta$  se puede obtener directamente de los espectros de absorción de los complejos; algunos de los cuales se dan en la tabla 2-1. Esta absorción se produce, generalmente, en la región visible del espectro y da origen a los brillantes colores asociados con los complejos de metales de transición. Por ejemplo, el ion  $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  tiene una banda de absorción en la región visible a  $20,300 \text{ cm}^{-1}$ , la cual explica su color violeta. Tabla 2-1.

La fuerza del campo determina la distribución de los electrones "d" en los orbitales  $d_r$  y  $d_e$ , y en consecuencia se pueden explicar las propiedades magnéticas observadas en los complejos.

¿Cómo se distribuyen los cinco electrones 3d del  $\text{Fe}^{3+}$  en un campo débil?

Si el campo es débil, la pérdida de estabilidad por los dos electrones que se ubican en los orbitales  $d_r$  está ampliamente compensada cuando los electrones ocupan orbitales separados, de acuerdo con la regla -

Tabla 2-1

Valores de  $\nu$  para algunos complejos de metales de transición en  $\text{cm}^{-1}$

| Ion metálico    | Ligando       |                      |               |        |               |
|-----------------|---------------|----------------------|---------------|--------|---------------|
|                 | $\text{Cl}^-$ | $\text{H}_2\text{O}$ | $\text{NH}_3$ | en     | $\text{CN}^-$ |
| $3d^1$ Ti(III)  |               | 20 300               |               |        |               |
| $3d^2$ V (III)  |               | 17 700               |               |        |               |
| $3d^3$ V (II)   |               | 12 600               |               |        |               |
| $3d^3$ Cr (III) | 13,600        | 17 400               | 21 600        | 21 900 | 26 300        |
| $3d^4$ Cr (II)  |               | 13 900               |               |        |               |
| $3d^4$ Mn(III)  |               | 21 000               |               |        |               |
| $3d^5$ Mn(II)   |               | 7 800                |               | 9 100  |               |
| $3d^5$ Fe(III)  |               | 10 400               |               |        |               |
| $3d^6$ Co(III)  |               | 18 600               | 23 000        | 23 300 | 34 000        |
| $3d^6$ Fe(II)   |               | 10 400               |               |        |               |
| $3d^7$ Co(II)   |               | 9 300                | 10 100        | 11 100 |               |
| $3d^8$ Ni(II)   | 7 300         | 8 500                | 10 800        | 11 600 |               |
| $3d^9$ Cu(II)   |               | 12 600               | 15 100        | 16 400 |               |

Tomada de K.B. Harvey y G.B. Porter. Introduction to Physical Inorganic Chemistry. Addison Wesley.

de Hund. Entonces, cada uno de los cinco electrones "d" ocuparon los cinco orbitales "d" y el momento magnético corresponderá a uno que tiene cinco electrones no apareados.

Cuando el  $\text{Fe}^{3+}$  está en un campo fuerte, alcanza una energía más baja posible si sus electrones "d" ocupan el conjunto de orbitales de más baja energía. Los complejos de este tipo, también son paramagnéticos, por presentar un electrón desapareado. La figura 2-5 muestra estos dos casos extremos.

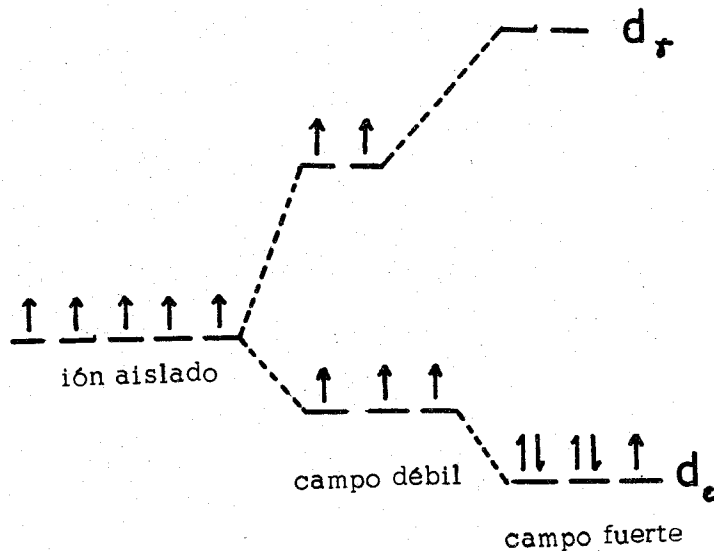


Fig. 2-5. Distribución de electrones  $d^5$  en un campo débil y en uno fuerte.



En la figura 2-6 se ilustra la distribución de los electrones  $d_e$  y  $d_r$  en complejos octaédricos en un campo débil y en uno fuerte.

En la misma, se ve que estos modos de distribución difieren cuando hay cuatro, cinco, seis, o siete electrones "d".

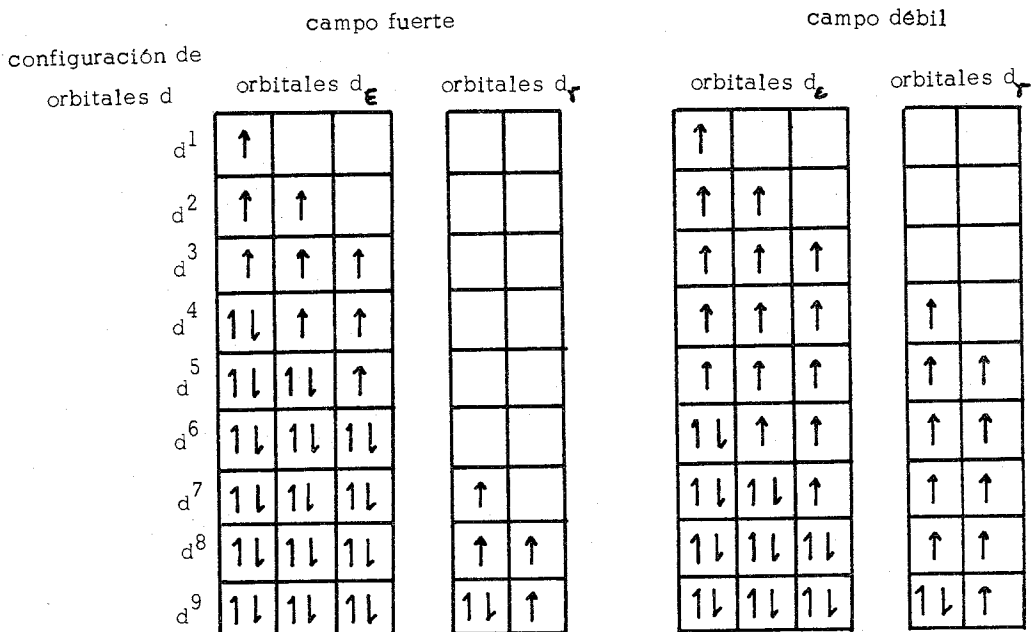


Fig. 2-6 Configuraciones electrónicas de iones centrales en campos octaédricos fuerte y débil.

Cuando se considera la acción del campo cristalino sobre iones

metálicos que forman parte de complejos tetraédricos o de cuadro plano, se encuentra que se elimina parcialmente la degeneración de los orbitales "d"; la separación se muestra en la figura 2-7

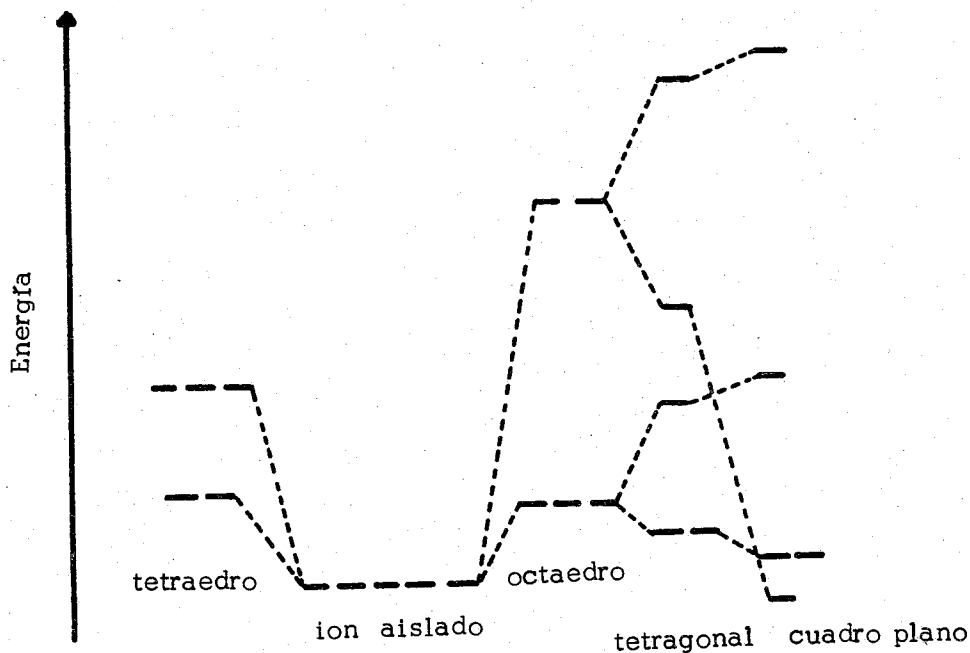


Fig. 2-7. Separación de los orbitales "d" por campos cristalinos de varias formas geométricas.

El campo tetraédrico separa los cinco orbitales en dos grupos: uno de tres orbitales, los  $d_e$  de alta energía, y el otro, los -

orbitales  $d_{xy}$  de más baja energía. En general, el valor de  $\Delta$  es más pequeño que el correspondiente valor para los complejos octaédricos. En un campo de cuadro plano, el orbital  $d_{x^2-y^2}$  ubicado en la dirección de los ligandos experimenta la interacción más fuerte con el campo y su energía es elevada considerablemente.

La teoría del campo cristalino ha sido desarrollada a partir de la suposición que, las interacciones del ión metálico y los ligandos son exclusivamente electrostáticas, en el sentido que los orbitales del ión metálico no se mezclan con los orbitales de los átomos de los ligandos, suposición que no es estrictamente cierta. La teoría que da cuenta de la interpenetración de los orbitales del ión central y de los ligandos es la Teoría de los Orbitales Moleculares.

### 2-3.3 TEORÍA DE LOS ORBITALES MOLECULARES.

En la teoría de los orbitales moleculares se supone que los electrones se mueven en orbitales moleculares, que se extienden por todos los núcleos del sistema. Los orbitales moleculares son una consecuencia de la interpenetración de los orbitales atómicos, cuando la simetría de éstos la permite. La teoría de los orbitales moleculares incluye los casos extremos: la situación electrostática, donde no -

hay interpenetración y la situación de máxima interpenetración de los orbitales.

A continuación se mostrará como se aplica el método de los orbitales moleculares a complejos octaédricos, que contienen sólo orbitales sigma. Generalmente se acostumbra seguir el tratamiento siguiente:

a) Considerar los orbitales de valencia del ión metálico. Un ión de metal de transición tiene nueve orbitales de valencia, que son del tipo  $ns$ ,  $np$  y  $(n-1)d$ . De éstos, seis orbitales tienen sus lóbulos ubicados en las direcciones de los enlaces metal-ligando, es decir son apropiados para formar enlaces sigma. Mientras que, los orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ , y  $d_{xz}$  tienen una orientación conveniente para formar enlaces pi ( $\pi$ ).

b) Se supone que cada uno de los seis ligandos tiene un orbital sigma. Uno de estos orbitales se combina con uno de los seis orbitales del ión metálico central para formar enlaces sigma.

c) Cada una de estas combinaciones da origen a dos orbitales moleculares: uno de unión, de más baja energía, y otro de antiunión, de más alta energía.

De acuerdo con las consideraciones antes señaladas, se puede construir el diagrama de energía, según se indica en la figura 2-8.

Con este tipo de diagrama se presentan dos hechos que no están aclarados, pero que al parecer no son importantes. Uno, es el orden de los orbitales moleculares de unión que resultan de los orbitales atómicos  $ns$  y  $np$ , y el otro, es el orden de los orbitales de antiunión de estos orbitales. Lo importante es que --

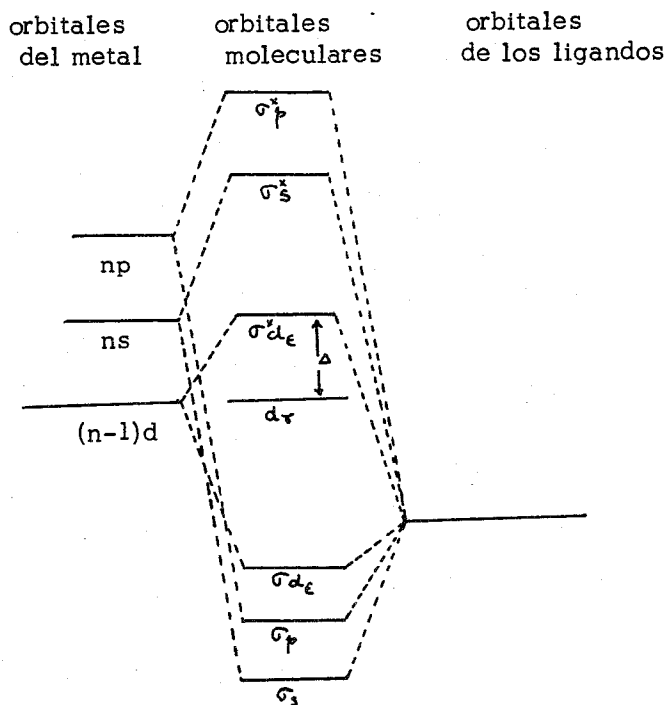


Fig. 2-8 Diagrama de orbitales moleculares de un complejo octaédrico

los orbitales  $d_r$  no son afectados, mientras que los  $d_e$  se combinan con los orbitales de los ligandos para dar un orbital de unión doblemente degenerado y otro de antiunión, también, doblemente degenerado.

En el mismo diagrama se observa que los doce electrones de los ligandos se pueden acomodar en los orbitales de unión y que los  $n$  electrones "d" del metal se deben ubicar en los orbitales de no unión  $d_r$  y en los de antiunión  $\sigma_{d_e}^*$ .

Es de importancia considerar los orbitales de antiunión  $\sigma_{d_e}^*$ , pues cuando se produce una transición electrónica, ésta ocurre desde los orbitales  $d_r$  a los orbitales de antiunión  $\sigma_{d_e}^*$ .

Es decir, la diferencia de energía entre estos orbitales corresponde al valor  $\Delta$  de la separación de los orbitales "d" en la teoría del campo cristalino, en tanto que en el modelo de los orbitales moleculares corresponde a la separación entre los orbitales de no unión y los orbitales de antiunión más próximo.

La figura 2-9 muestra las configuraciones electrónicas del complejo  $\text{CoF}_6^{3-}$  en un campo débil y la del complejo  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  en un campo fuerte. De acuerdo con estos modelos, no es necesario postular la exis-

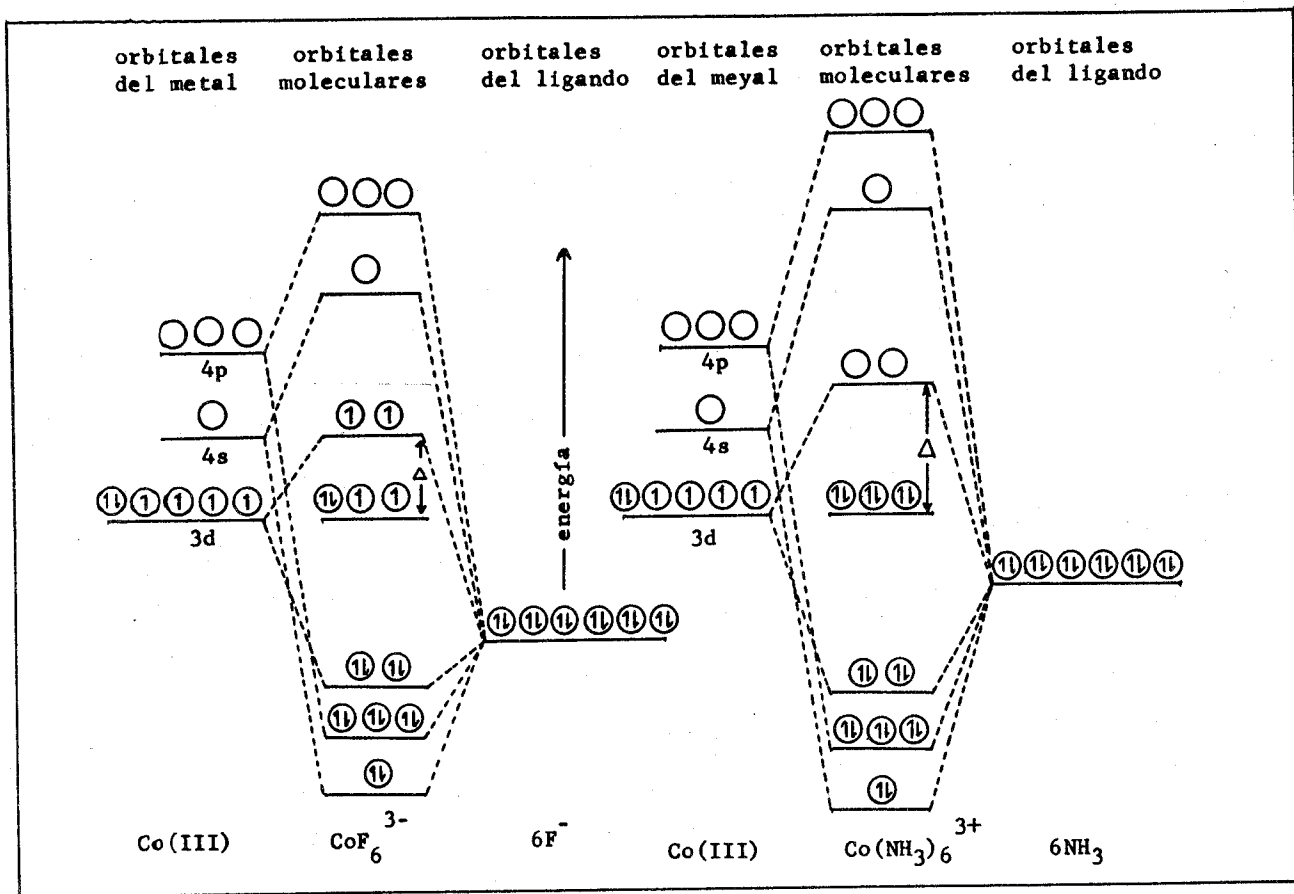


Fig. 2-9 Diagrama de orbitales moleculares para un complejo de campo débil  $\text{CoF}_6^{3-}$  y para uno de campo fuerte  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ .

tencia de complejos iónicos para explicar el carácter magnético de algunos complejos.

#### 2-4. PROPIEDADES ESPECTROSCOPICAS DE LOS COMPLEJOS DE METALES DE TRANSICION

La mayoría de los complejos de metales de transición son compuestos que tienen color, lo cual significa que absorben energía en la región visible del espectro. Las bandas pueden interpretarse con ayuda de la teoría del campo cristalino o la teoría del orbital molecular.

Se ha dicho que, los metales de transición se caracterizan por presentar electrones desapareados, es decir, poseen orbitales "d" vacíos o incompletos y que, la degeneración de dichos orbitales se elimina parcialmente por efecto de los ligandos de un complejo. La energía necesaria para excitar un electrón desde un orbital  $d_e$  a uno  $d_r$ , en un campo octaédrico, cae dentro de la energía de la luz visible; entonces, la absorción de luz puede inducir una transición electrónica y el color de muchos complejos proviene de este efecto. Cuando crece el valor de  $\Delta$ , debe crecer el valor de la energía necesaria para provocar la transi



ción y por lo tanto cambia el color de la luz absorbi-  
da.

Otra característica importante es la intensidad de la banda de absorción que presenta un coeficiente de extinción muy bajo, debido al hecho que, por lo menos - en el ion libre, son transiciones prohibidas. Se llaman transiciones electrónicas prohibidas, a aquellas que implican una redistribución de electrones en un nivel dado, cuando la molécula tiene un centro de simetría. Esto significa que muchos complejos octaédricos deberían ser incoloros.

Por último, las bandas de absorción se caracterizan - por su amplitud, es decir, no son bandas delgadas que correspondan a una frecuencia bien precisa. La amplitud de la absorción se debe al hecho que la excitación electrónica está acompañada de muchas excitaciones vibracionales. Este es un fenómeno general de los espectros de todos los sistemas  $d^n$ , aunque hay ciertos casos, por ejemplo los espectros de Mn(II) y Cr(III) en los que se encuentran bandas relativamente definidas.

De los ejemplos que señala la literatura para ilus -

trar estos hechos, se puede escoger como el sistema - más simple, al de los complejos metálicos donde el ion central tiene la configuración  $d^1$ , por ejemplo el ion  $Ti^{3+}$  en un campo octaédrico. Se ha demostrado la utilidad de la teoría del campo cristalino en el estudio de los espectros de absorción de los complejos y se ha sugerido que la banda de absorción del complejo  $Ti(H_2O)_6^{3+}$  es causada por la excitación del electrón desde el nivel  $d_e$  al  $d_r$ , banda que se encuentra en los  $20\ 300\ cm^{-1}$ . Desde el punto de vista de los espectroscopistas, se puede decir que el estado fundamental del ion libre  $Ti^{3+}$  se describe por el término  $2D(^{\circ})$ ; y - que los niveles degenerados "d" se abren en un campo octaédrico en un triplete  ${}^2T_{2g}$  y un doblete  ${}^2E_g$ , pues to que, la transición se produce con absorción del - componente verde de la luz, el color transmitido es el púrpura.

Otro ejemplo, igualmente sencillo, es la configuración  $d^9$ , que corresponde al término  ${}^2D$ . A este sistema pertenecen los complejos de  $Cu^{2+}$ , el nivel más bajo co - rresponde a la configuración  $d_e^6, d_r^3$  y el excitado a  $d_e^5 d_r^4$  y por lo tanto, hay una banda de absorción. Por. -

ejemplo,  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  presenta una absorción máxima en  $16\ 400\ \text{cm}^{-1}$ , estos corrimientos de la banda de absorción indican el efecto de los ligandos en la magnitud de  $\Delta$ .

Cuando hay más de uno y menos de nueve electrones "d", la situación se hace más complicada y aún para el ion libre hay numerosos estados diferentes entre sí, derivados de cada configuración de electrones "d", muchos de los cuales se pueden separar por efecto del campo de ligandos. Sin embargo, varias transiciones son prohibidas y generalmente no se observan. Para predecir el número de transiciones permitidas, Orgel (5) ha ideado diagramas que muestran cómo se separan los términos atómicos para un campo cristalino cuando incrementa su intensidad.

#### (°) Término espectroscópico

El diagrama más simple es el de la separación de un término D, tal como se muestra en la figura 2-10.

Según este diagrama los sistemas octaédricos  $d^1$ ,  $d^6$ ,  $d^4$  y  $d^9$  dan origen a una transición electrónica. La separación de los términos F y P para los sistemas  $d^2$ ,  $d^8$ ,  $d^3$  y  $d^7$  se muestra en la figura 2-11.

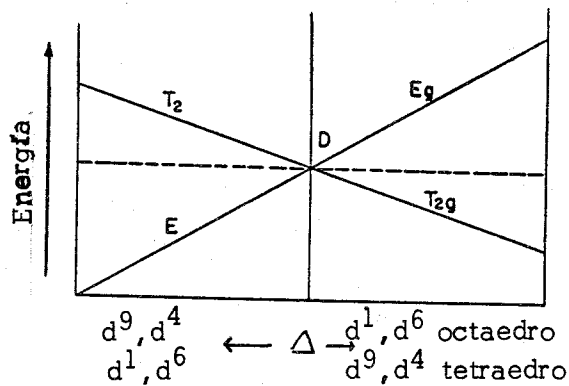


Fig. 2-10. Diagrama de Orgel que ilustra la separación de un término D

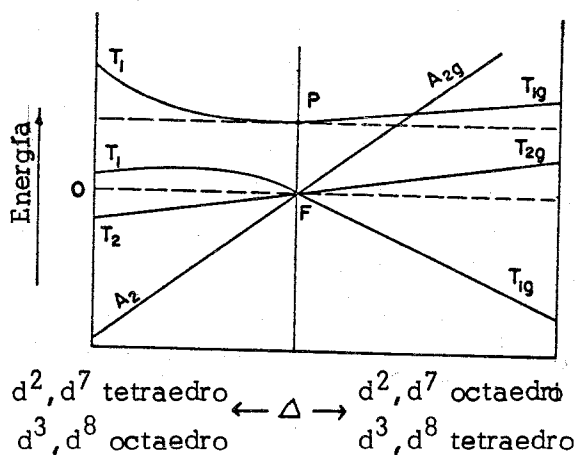


Fig. 2-11. Diagrama de Orgel que ilustra la separación de términos F y P.

Para complejos octaédricos de Ni(II) que corresponden a un sistema  $d^8$ , mediante el diagrama de Orgel se predicen tres transiciones:  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ ,  ${}^3A_{2g} \rightarrow T_{1g}(F)$ ,  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ . Experimentalmente se ha encontrado que el complejo  $Ni(H_2O)_6^{3+}$  tiene bandas en: 8 500, 15 400 y 26 000  $cm^{-1}$ .

¿Qué factores determinan la magnitud de  $\Delta$  ?

El valor de  $\Delta$ , que corresponde a la diferencia de energía entre los orbitales "d" más estables y los menos estables, se puede calcular a partir de las absorciones espectroscópicas. Se ha visto que la magnitud cambia de acuerdo con los siguientes factores (6):

- 1) Para un determinado ligando, el valor de  $\Delta$  varía con la geometría del complejo.
- 2) Para un determinado metálico, el valor de  $\Delta$  varía con los diferentes ligandos.
- 3) Para un determinado ligando, el valor de  $\Delta$  varía con la carga del ion central.

Se considerará separadamente cada uno de los factores aquí señalados:

- 1) Efecto de la geometría del complejo.

Se ha encontrado que para complejos con geometría de cuadro plano, octaedro y tetraedro, el valor de  $\Delta$  para el mismo ligando presenta el siguiente orden:

cuadro plano > octaedro > tetraedro

Por ejemplo: el complejo  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$  con geometría de cuadro plano tiene un  $\Delta = 35\,500\text{ cm}^{-1}$  y el complejo octaédrico  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  tiene un  $\Delta = 33\,800\text{ cm}^{-1}$ ; el octaedro  $\text{MnCl}_6^{4-}$  tiene un  $\Delta = 7\,500\text{ cm}^{-1}$ , mientras que el tetraedro  $\text{CoCl}_4^{2-}$  tiene un  $\Delta = 3\,100\text{ cm}^{-1}$ .

En los complejos de cuadro plano, el orbital  $d_{x^2-y^2}$  está fuertemente influido por los ligandos, mientras que en un complejo octaédrico lo están los orbitales  $d_{x^2-y^2}$  y  $d_{z^2}$ , como consecuencia se produce una diferencia de energía ( $\Delta$ ) bastante grande entre los orbitales estables y los menos estables. En los complejos tetraédricos los orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  y  $d_{zx}$  no interaccionan tan fuertemente con los ligandos y de aquí que la diferencia de energía ( $\Delta$ ) no es grande.

## 2) Efecto de los ligandos.

La variación ordenada de  $\Delta$  con el cambio de ligandos se conoce como serie espectroquímica. La serie en orden decreciente, de los ligandos más importantes, es:

-CO, -CN  $\gg$  NO<sub>2</sub> > orto fenantralina > dipiridilo trietilen-  
tetramina ~ etilendiamina > NH<sub>3</sub> > piridina > H<sub>2</sub>O > C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> > OH<sup>-</sup>  
F<sup>-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup> ~ SCN<sup>-</sup> > Br<sup>-</sup> > I<sup>-</sup>

Una explicación cualitativa de las series espectro -  
químicas, debe incluir consideraciones de capacidad  
aceptora de electrones de los ligandos. Los orbitales  
d<sub>r</sub> del ion metálico central son más estables cuando  
el ligando tiene propiedadesceptoras de electrones;  
en cambio, los orbitales son menos estables con li -  
gandos que son buenos donadores.

3) Efecto de la carga sobre el ion metálico central.

De la tabla 2-2 se ve que el valor de  $\Delta$  incrementa -  
cuando aumenta la carga del ion central. Ejemplo, los  
complejos de V(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>3+</sup> y V(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup> tienen los siguiente  
tes valores de  $\Delta$ : 17 700 y 12 600 cm<sup>-1</sup> respectivamente  
te. H Gray (6) interpreta este hecho como un incremento  
de la fuerza del enlace  $\sigma$  cuando crece la carga positiva  
va del ion central, haciendo que los orbitales d<sub>r</sub> sean  
menos estables que los d<sub>e</sub>

Espectros de Transferencia de Carga.

Las transiciones electrónicas se conocen como transi -  
ciones de transferencia de carga. Las bandas corres -

pendientes a estas transiciones se presentan a una mayor energía que las bandas de transiciones d-d, encontrándose generalmente en la región ultravioleta del espectro.

La transferencia de carga puede ocurrir por:

- a) Un proceso de transferencia de un electrón desde un orbital ubicado en el metal a uno del ligando ( $M \rightarrow L$ ) y
- b) Por una transferencia de un electrón desde un orbital del ligando a uno del metal ( $L \rightarrow M$ ).

Estos procesos de transferencia de carga implican un proceso de oxidación-reducción fotoquímica. Con iones metálicos oxidantes y ligandos oxidables, la transferencia de carga observada corresponde a una transición en la que el metal es reducido. En el caso que, el ion metálico tenga un estado de oxidación bajo y esté coordinado con ligandos de gran afinidad electrónica, se podrá observar el proceso contrario. Un buen ejemplo de este proceso son los complejos de la fenantrolina con  $Cu^+$  y  $Fe^{2+}$ , compuestos que presentan un color intenso, siendo por lo tanto para fines analíticos de gran utilidad.



Diversas transiciones de transferencia de carga son permitidas, por lo que resultan bandas de absorción muy intensas, con valores de  $\epsilon$  comprendidos entre 500 y 15 000. Se puede diferenciar de esta manera una transición d-d de una transición de transferencia de carga.

## 2-5 PROPIEDADES MAGNETICAS DE LOS COMPLEJOS.

Los sistemas atómicos o iónicos que contienen uno o más electrones no apareados tienen un momento magnético permanente. El momento magnético resultante es una consecuencia de la combinación de  $S$ , número cuántico del momento de spin, donde  $S = \sum_i m_{s_i}$  y de  $L$ , el número cuántico angular orbital en que  $L = \sum_i l_i$ .

El paramagnetismo de un ion complejo depende por lo menos de dos factores: (a) del número de electrones desapareados; y (b) de la simetría y fuerza del campo eléctrico de los ligandos presentes en la esfera de coordinación.

Para numerosos complejos de la primera serie de transición, los resultados experimentales indican que la contribución del momento angular orbital es despreciable y que se puede dar la siguiente expresión para el momento magnético,  $\mu (x)$

$$\mu = \sqrt{4S(S+1)} \quad \text{B.M.} \quad (1)$$

la cual se conoce como "fórmula de spin". Si  $S = n/2$ , donde  $n$  es el número de electrones desapareados, se tiene que:

$$\mu = \sqrt{n(n+2)} \quad \text{B.M.} \quad (2)$$

expresión que relaciona directamente el momento magnético con el número de electrones desapareados.

(x) la unidad de momento magnético es el Bohr-magneton (B.M.) que está dado por constantes fundamentales:

$$1 \text{ B.M.} = \frac{he}{4mc}$$

donde: h = cte. de Planck

e = carga del electrón

m = masa del electrón

c = velocidad de la luz

El acuerdo de la fórmula de spin con los momentos magnéticos experimentales se puede ver en la tabla 2-3.

Para predecir o explicar las propiedades magnéticas de un ion de metal de transición en sus complejos, es necesario conocer el número de electrones apareados que tiene o puede tener. Este número estará determinado por la separación de los orbitales "d" y por la regla de Hund, que postula que el apareamiento de electrones es un proceso poco favorable y que para que se produzca es necesario gastar energía. Así, el número de electrones desapareados depende del valor de  $\Delta$  y de la energía de apareamiento P (7). Por ejemplo, la configuración  $d^4$  en un complejo octaédrico tiene dos posibilidades

Tabla No. 2-3

Momentos magnéticos calculados y medidos para algunos iones de metales de transición

| Ion              | Configuración    | $\mu_s$ (B.M.) | Momento medido (B.M.) |
|------------------|------------------|----------------|-----------------------|
| Ti <sup>3+</sup> | 3 d <sup>1</sup> | 1.73           | 1.7                   |
| V <sup>4+</sup>  | 3 d <sup>1</sup> | 1.73           | 1.7 - 1.78            |
| V <sup>3+</sup>  | 3 d <sup>2</sup> | 2.83           | 2.6 - 2.8             |
| -----            |                  |                |                       |
| V <sup>2+</sup>  | 3 d <sup>3</sup> |                | 3.80 - 3.90           |
| Cr <sup>3+</sup> | 3 d <sup>3</sup> | 3.83           | 3.70 - 3.90           |
| Mn <sup>4+</sup> | 3 d <sup>3</sup> |                | 3.8 - 4.0             |
| -----            |                  |                |                       |
| Cr <sup>2+</sup> |                  |                | 4.75 - 4.90           |
| Mn <sup>3+</sup> | 3 d <sup>4</sup> | 4.90           | 4.90 - 5.00           |
| -----            |                  |                |                       |
| Mn <sup>2+</sup> |                  |                | 5.65 - 6.10           |
| Fe <sup>3+</sup> | 3 d <sup>5</sup> | 5.92           | 5.70 - 6.0            |
| -----            |                  |                |                       |
| Fe <sup>2+</sup> | 3 d <sup>6</sup> | 4.90           | 5.10 - 5.70           |
| -----            |                  |                |                       |
| Co <sup>2+</sup> | 3 d <sup>7</sup> |                | 4.30 - 5.20           |
| Ni <sup>3+</sup> |                  | 3.88           |                       |
| -----            |                  |                |                       |
| Ni <sup>2+</sup> | 3 d <sup>8</sup> | 2.83           | 2.80 - 3.50           |
| -----            |                  |                |                       |
| Cu <sup>2+</sup> | 3 d <sup>9</sup> | 1.73           | 1.70 - 2.20           |
| -----            |                  |                |                       |

Tomada de M.C. Day y J. Selbin. Theoretical Inorganic Chemistry. Reinhold Publishing Co. (1962)

des de distribución:

a)  $d_{\epsilon}^4$ , entonces uno de los orbitales está doblemente ocupado y la estabilidad de la configuración está perturbada por la energía de apareamiento P.

b)  $d_{\epsilon}^3 d_r$ , que no requiere de la energía P y sólo depende de  $\Delta$  para promover uno de los electrones al nivel menos estable d.

La configuración que adopte depende de cuál de estas energías es la inferior. Si  $\Delta < P$ , se tiene la configuración  $d_{\epsilon}^3 d_r$  con cuatro electrones desapareados y si  $\Delta > P$ , se tiene  $d_{\epsilon}^4$  con dos electrones desapareados. Se ha encontrado que las predicciones que se pueden hacer, si se usan los valores de  $\Delta$  y P, son correctas. Por ejemplo, para la configuración  $d^6$  del  $\text{Co}^{3+}$ , los datos espectroscópicos del ion en estado gaseoso dan para P un valor de 50 Kcal/mol; para el complejo  $\text{CoF}_6^{3-}$  el valor de  $\Delta$  es de 37 Kcal/mol, en consecuencia este complejo debe tener cuatro electrones desapareados y el ion  $\text{F}^-$  generar un campo bajo.

Mediciones del momento magnético confirman esta predicción, ya que a 300°K el complejo  $\text{CoF}_6^{3-}$  tiene un momento magnético que va desde 5.25 a 5.66 BM. (8)

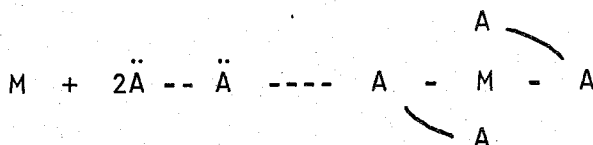
Las propiedades que interesan desde el punto de vista de los complejos son: la susceptibilidad magnética y la resonancia de spin electrónico. La primera se usa para determinar el número de electrones no apareados de un complejo, información que es de gran utilidad para determinar la estructura de los mismos. La resonancia de spin electrónico proporciona información acerca de los electrones no apareados en el estado fundamental.

## Capítulo 3

## COMPLEJOS DERIVADOS DE BASES DE SCHIFF

## 3-1 GENERALIDADES

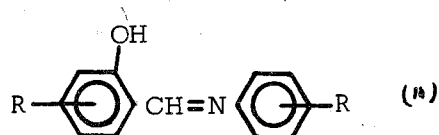
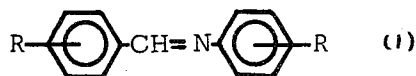
Cuando la substancia que se combina con el metal con tiene dos o más grupos donadores, de manera que se puedan formar uno o más anillos, la estructura que resulta se conoce como quelato y al grupo donador como agente quelatante. Sin considerar la naturaleza de los enlaces que resultan, la formación de quelatos se puede representar por la siguiente ecuación:



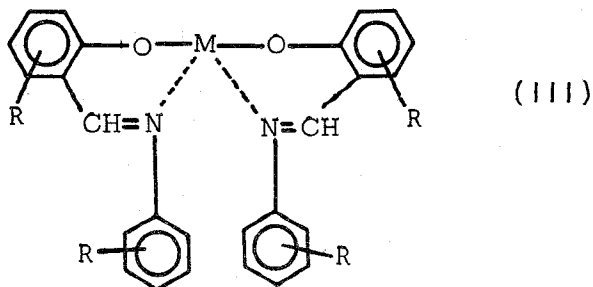
donde M representa a un ion metálico y A--A a un agente quelatante.

Los complejos metálicos derivados de las bases de Schiff corresponden a esta clase de compuestos. En la mayoría de los casos, se ha encontrado que se produce una rápida quelatación entre la base de Schiff y los iones metálicos que se estudian. Sin embargo, si las bases tienen una estructura general como la

mostrada en (I), no forman quelatos con los iones metálicos; en cambio, si presenta una estructura (II), los quelatos se forman rápidamente. Es decir, las bases de Schiff son efectivas como ligandos cuando llevan un grupo ácido, como los hidroxilos fenólicos, u otro grupo donador de electrones, suficientemente cerca



del sitio de condensación; de manera que pueda formar un anillo de 5 o 6 miembros por reacción con el ion metálico. El quelato que resulta de la reacción de (II) con un ion metálico divalente tiene una estructura como la que se muestra en (III)





### 3-2 Preparación

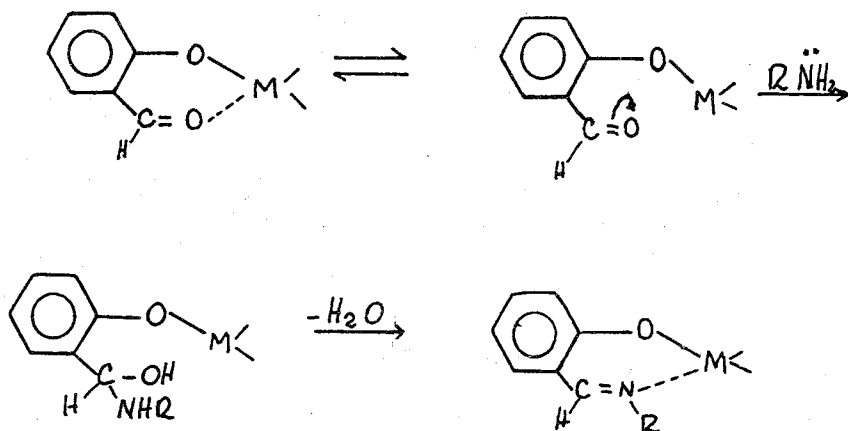
Los complejos metálicos derivados de bases de Schiff se pueden preparar por uno de los siguientes métodos (9, 10):

1.- Por reacción de una sal metálica con una base de Schiff previamente formada en solución acuosa de etanol o disolventes similares. A menudo, se agrega una base para ayudar a eliminar el protón ácido del ligando. Este método no es adecuado cuando la base de Schiff se hidroliza rápidamente.

2.- Por reacción directa de una amina primaria con el complejo metálico de un hidroxialdehído obtenido previamente. Los reactivos se mantienen a ebullición en reflujo, con un ligero exceso de la amina presente utilizando como disolventes alcohol, en el cual es soluble el agua y cristalizando el producto formado.

El mecanismo de la reacción no ha sido bien establecido, pero se piensa que sigue un curso semejante a la formación de las bases de Schiff. Se produce primero, un ataque nucleofílico del carbono carbonílico por la amina, seguida de una etapa lenta de deshidra

tación del intermediario para dar el complejo:



Probablemente el ion metálico favorece la polarización del grupo carbonílico facilitando el ataque nucleofílico.

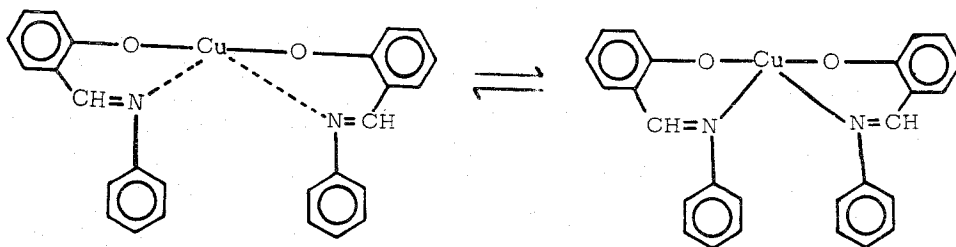
3.- Por reacción de complejos metálicos derivados de aminos con una hidroxicetona o un hidroxialdehído. Este método ha sido utilizado para sintetizar complejos planos tetradentados.

### 3-3 PROPIEDADES ESPECTROSCÓPICAS DE LOS COMPLEJOS DE BASES DE SCHIFF

El espectro de infrarrojo de los complejos de las bases de Schiff pueden proporcionar una información bastante amplia acerca de estos compuestos y la literatura muestra abundantes ejemplos. El espectro de in -

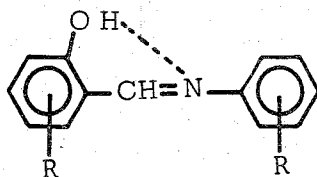
frarrojo de las bases de Schiff libres y en forma de quelatos presenta dos absorciones características, que corresponden a los enlaces C=N y C-O fenólicos. Kovacic (9) ha estudiado estas absorciones en quelatos de Cu(II) derivados de la base (II). De este estudio ha concluido que:

a) La banda de absorción del enlace -C=N- presenta un corrimiento a una frecuencia más baja, respecto de su ubicación en la base libre. Este corrimiento puede ser interpretado como una pérdida del carácter de doble enlace que existe en la unión azometino y que se ha representado por el siguiente equilibrio:



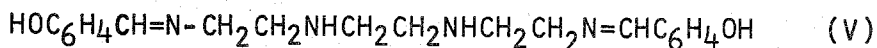
b) La banda de absorción del enlace -C-O- fenólico, también muestra un corrimiento, sólo que esta vez se

produce a una mayor frecuencia que cuando se observa en la base libre. Al formarse el quelato desaparece el puente de hidrógeno, señalado en la estructura - (IV).



(IV)

Basándose en la información que se obtiene por espectroscopía en el infrarrojo, es posible predecir si un grupo electrodonador está o no coordinado al ion metálico. Por ejemplo, el agente quelatante bis salicialdehído trietilentetraminato:



es un ligando hexadentado que puede ocupar posiciones octaédricas alrededor del ion metálico. Se puede predecir si el ligando (V) actúa como tetra o como

hexadentado, comparando los espectros en el infrarrojo. Das Sar y Bailar (10, 11) proponen que, cuando los grupos amino secundarios (3) y (4) de V están coordinados se produce una multiplicidad de bandas correspondientes a dicho grupo, debido al carácter salino que adquieren las aminas secundarias.

#### 3-4 ESTABILIDAD EN LOS COMPLEJOS DE LAS BASES DE SCHIFF

En el estudio de la estabilidad de los complejos de las bases de Schiff, intervienen: las constantes de estabilidad y la reducción de la unión azometino.

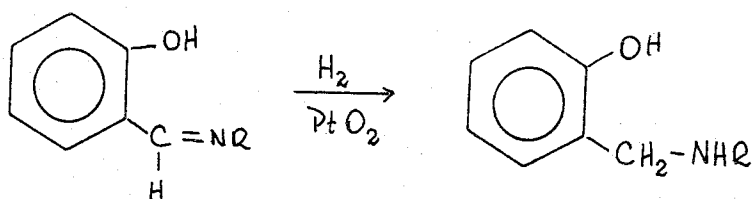
##### a) Constante de estabilidad.

Se ha medido la constante de estabilidad de algunos complejos. En particular, se ha estudiado la constante de los complejos de cobre, níquel y cadmio de la N-arilsalicildimina y de la cetoamina. Del estudio comparativo de estos quelatos con los obtenidos de la acetilcetona, se ha concluido que los derivados de la N-fenilcetoaminas son más estables que los complejos derivados de la acetilcetona.

##### b) Reducción de la unión azometino.

La unión C=N de las salicilaldiminas N-sustituídas

es reducida por hidrógeno en etanol y en presencia de catalizador para dar el correspondiente o-hidroxibencilidenamina:



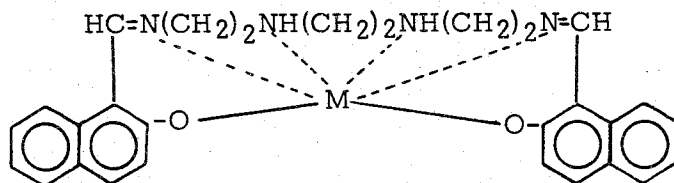
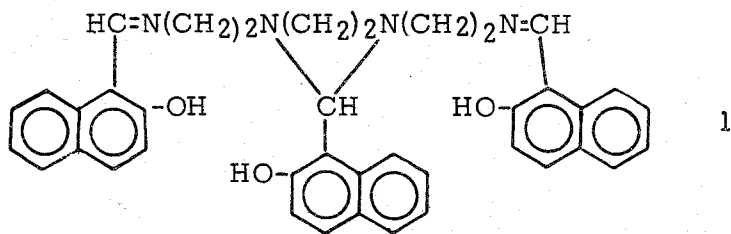
Los complejos de este ligando con Cu(II), Co(II), y Co(III) (°) son muy resistentes a esta reducción. Con cantidades de catalizador mayores que las necesarias para reducir la base de Schiff libre se consigue reducir los complejos indicados a las formas de metal libre y a la o-hidroxibencilidenamina correspondiente.

P A R T E    E X P E R I M E N T A LSíntesis de la base de SchiffTris (2-hidroxi-1-naftiliden) trietilentetra amina.

Se sintetizó la base de Schiff (1) de la siguiente manera:

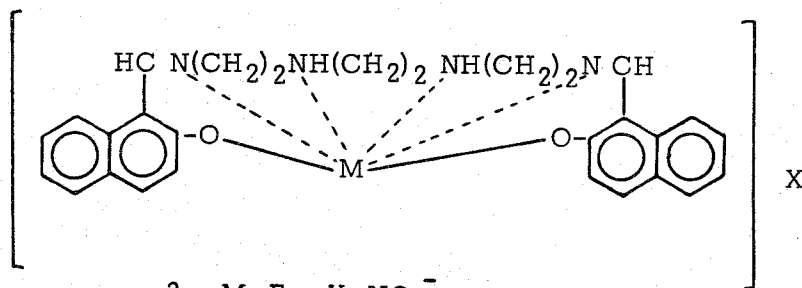
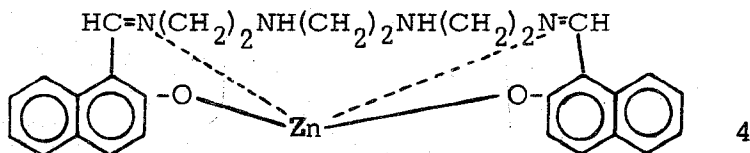
Una solución de 5.16 g de 2-hidroxi-1-naftaldehído en 50 ml de etanol, se vertió lentamente sobre 60 ml de una solución acuosa al 7.3% de trietilentetra amina a pH 6. Después de agitar la mezcla durante cinco o diez minutos a temperatura ambiente, se separó el compuesto 1 como un polvo amarillo. El polvo se lavó con agua, posteriormente con etanol y finalmente se secó al aire. Los cristales, ligeramente solubles en etanol e insolubles en agua, mostraron un punto de fusión de 232.7°C. El análisis cuantitativo elemental, realizado por el Dr. Franz Pascher, Mikroanalytisches Laboratorium, Bonn, Alemania, arrojó el siguiente resultado:

|    | Anal. calc. para $C_{39}H_{36}N_4O_3$ | Encontrado |
|----|---------------------------------------|------------|
| C: | 76.95                                 | 77.22      |
| H: | 5.95                                  | 6.12       |
| N: | 9.21                                  | 9.31       |



2a, M = Cu

2b, M = Ni

3a, M = Fe, X = NO<sub>3</sub><sup>-</sup>3b, M = Mn, X = Cl<sup>-</sup>3c, M = Co, X = I<sup>-</sup>



0:

7.89

7.90

Síntesis de los derivados metálicosBis (2-hidroxi-1-naftiliden) trietilentetra amina de -  
Cu(II), (2a).

La técnica consistió en mezclar las soluciones siguientes:

0.02 moles de 2-hidroxi-1-naftaldehído disueltas en 20 ml de etanol.

0.01 moles de trietilentetra amina disueltas en 10 ml de agua.

0.01 moles de cloruro de cobre (II) dihidratado disueltas en 10 ml de agua.

La mezcla se aciduló hasta alcanzar un pH 6, se calentó en baño de vapor por unos diez minutos y se neutralizó con solución acuosa de NaOH. Después de evaporar parte del disolvente, se dejó enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente. Los cristales obtenidos se separaron por filtración, se lavaron con una mezcla de etanol-agua y se secaron al aire primero y finalmente en estufa.

El complejo 2a de color verde oscuro fue ligeramente soluble en etanol e insoluble en agua, mostrando un punto de fusión de 197°C (d).

El análisis cuantitativo de la parte metálica, que se describe más adelante, mostró el siguiente resultado:

|                               |       |
|-------------------------------|-------|
| Contenido de cobre calculado: | 12.30 |
| Encontrado:                   | 11.90 |

Bis (2-hidroxi-1-naftiliden) trietilentetra amina de Ni (II), 2b. Se utilizó la misma técnica que para 2a, usando cloruro de níquel (II) hexahidratado.

El complejo 2b, de color amarillo, fue ligeramente soluble en etanol e insoluble en agua y mostró un punto de fusión de 240°C (d).

|                                |       |
|--------------------------------|-------|
| Contenido de níquel calculado: | 11.48 |
| Encontrado:                    | 11.60 |

Nitrato de bis (2-hidroxi-1-naftiliden) trietilentetra amina de Fe(III), (3a). Se usó la técnica empleada para obtener 2a, con nitrato de fierro(III) nonahidratado.

Los cristales de color verde oscuro se recrystalizaron en etanol, mostrando un punto de fusión mayor de 300°C.

|                                |      |
|--------------------------------|------|
| Contenido de fierro calculado: | 9.79 |
| Encontrado:                    | 9.96 |

Cloruro de bis (2-hidroxi-1-naftiliden) trietilentetra  
amina de Mn(III), (3b). Se utilizó la misma técnica  
que para 2a, con cloruro de manganeso(II) tetrahidra -  
tado. La reacción se completó haciendo pasar a través  
de la solución una corriente de aire durante unas doce  
horas. Al cabo de este tiempo, se evaporó parte del -  
disolvente, dejándose enfriar hasta alcanzar la tempe-  
ratura ambiente. Los cristales obtenidos, de color ca-  
fé oscuro y en forma de pequeñas láminas, se separa -  
ron por filtración, se recrystalizaron en etanol, se  
secaron primero con aire y finalmente en la estufa.  
Los cristales de 3b mostraron un punto de fusión de -  
230°C.

Contenido de manganeso calculado: 10.11

Encontrado: 10.30

Yoduro de bis (2-hidroxi-1-naftiliden) trietilentetra  
amina de Co(III), (3c). Se empleó el cloruro de cobal-  
to(II) hexahidratado y se utilizó la misma técnica de  
3b. Después de hacer pasar la corriente de aire, se -  
filtró la solución y al líquido filtrado se agregó una  
solución saturada de yoduro de potasio, separándose -  
entonces un precipitado de color café claro. El preci-  
pitado se filtró y recrystalizó en etanol. El producto

final de un color café rojizo, mostró un punto de fusión mayor de 300°C.

Contenido calculado para cobalto: 9.23

Encontrado: 9.07

Bis (2-hidroxi-1-naftiliden) trietilentetra amina de Zn(II), (4). Se empleó la técnica utilizada para obtener el compuesto 2a y se usó cloruro de zinc(II). El compuesto 4, de color amarillo, fue ligeramente soluble en etanol e insoluble en agua y presentó un punto de fusión de 208°C.

Contenido de zinc calculado: 12.62

Encontrado: 12.90

#### Análisis Cuantitativo

La parte metálica de los complejos preparados fue analizada por complejometría, contando como solución patrón una de EDTA. 0.01 M. Las muestras de cada uno de los complejos se disolvieron en una mezcla de HNO<sub>3</sub> y HClO<sub>4</sub>. Después de evaporar la solución casi a sequedad, se agregaron 50 ml de agua. De cada una de las soluciones se tomaron alícuotas de 10 ml que se titularon de acuerdo con las técnicas apropiadas para cada catión. (15 y 16)

### Espectroscopía

Se determinó la espectroscopía de masas de la base 1, en un espectrómetro de masas Hitachi-Perkin Elmer modelo RMU-6D a 75 eV.

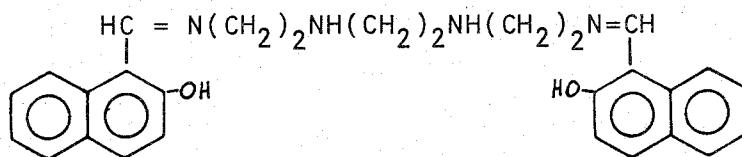
Se corrieron los espectros en el infrarrojo de la base 1 y de los derivados metálicos en pastilla de KBr. Para la región comprendida entre los 3500 y 3000  $\text{cm}^{-1}$  se utilizó la técnica de mull en hexaclorobutadieno. El espectrofotómetro utilizado es un aparato Perkin - Elmer modelo 337.

Se determinaron además, los espectros en el visible y en el infrarrojo cercano de los derivados metálicos, utilizando la técnica del mull en nujol impregnado en papel Watman No. 1. (17)

El espectrofotómetro utilizado es un aparato Perkin - Elmer modelo 450.

DISCUSION

Los resultados del análisis cuantitativo de la parte metálica de los derivados del compuesto 1, sugieren que, a semejanza del tris(2-hidroxi-1-benciliden) tri-etilentetra amina descrito en la literatura (12), la base de Schiff preparada se coordina con los cationes metálicos con pérdida de un mol de 2-hidroxi-1-naftaldehído. Con lo que resulta un ligando que tiene un máximo de seis puntos de coordinación y cuya estructura sería:



Tal estructura parece comprobarse por espectroscopía en el infrarrojo, la cual muestra bandas que corresponden a vibraciones N-H, como se discute más adelante.

Espectroscopía en el Infrarrojo.

La figura 1 muestra el espectro en el infrarrojo del compuesto 1. Dada la complejidad del mismo no se pudieron asignar todas las bandas, tan solo las más im-

portantes y que son las que se señalan en la tabla 1.

Tabla No. 1

Absorciones en el Infrarrojo de Tris(2-hidroxi-1-naftiliden trietilentetra amina.

| Frecuencia en $\text{cm}^{-1}$ | Grupo asignado  |
|--------------------------------|---|
| 3425                           | OH  |
| 3050                           | CH aromático  |
| 2935                           | $\text{CH}_2$   |
| 2840                           | $\text{CH}_2$   |
| 1650                           | C=N   |
| 830                            | CH para dos hidrógenos aromáticos adyacentes en el anillo A.    |
| 750                            | CH para cuatro hidrógenos aromáticos adyacentes en el anillo B. |

El espectro mostró con bastante claridad que una de las bandas características de las bases de Schiff se encuentra en  $1650 \text{ cm}^{-1}$ . No se pudo asignar la banda que corresponde a la unión C-O del naftol, pues en la zona donde debe aparecer esta absorción, 1200 a  $1300 \text{ cm}^{-1}$ , hay varias bandas, debidas posiblemente a los núcleos aromáticos de la base de Schiff.

En los espectros de los derivados metálicos, se esperaba encontrar las mismas bandas del compuesto 1 y algunas nuevas absorciones, ocasionadas por la forma en que se coordina el ligando. En la tabla 2, así como en las figuras 2 a 6 se observan las absorciones de los derivados estudiados.

Dada la complejidad del espectro, conviene reducir un estudio comparativo a tres regiones. La primera comprende las señales debidas a las absorciones de las uniones N-H, que se presentan para este tipo de complejos entre  $3500$  y  $3000\text{ cm}^{-1}$ . La posición y multiplicidad de estas bandas puede proporcionar información respecto a la coordinación de los nitrógenos de amina secundaria que se encuentran en la cadena alquílica entre los dos núcleos naftalénicos. El ligando puede coordinarse de dos maneras, la primera, usando los 2 oxígenos naftólicos y los 2 nitrógenos de las funciones azometino, es decir, como tetradentado, La segunda, usando además los 2 nitrógenos de amina secundaria, es decir, como hexadentado. La vibración N-H en el primer caso se verá menos afectada que en el segundo. Además, debido a las diferentes posibilidades geométricas en la coordinación octaédrica, se producirán



Tabla No. 2

Absorciones en el Infrarrojo de derivados metálicos de bis (2-hidroxi-1-naftiliden trietilentetra amina, en  $\text{cm}^{-1}$ )

| Grupo asignado  | Cu(II)     | Zn(II)       | Ni(II)       | Fe(III)      | Mn(III)           | Co(III)      |
|---|------------|--------------|--------------|--------------|-------------------|--------------|
| NH  | 3400, 3250 | 3400         | 3410, 3320   | 3480, 3270   | 3400<br>3250      | 3450<br>3270 |
| C=N   | 1620       | 1620         | 1620         | 1615         | 1620              | 1620         |
| C=C<br>aromático  | 1545, 1500 | 1550<br>1510 | 1550<br>1500 | 1550<br>1510 | 1545<br>1500      | 1540<br>1500 |
| CH para 2 hi -<br>drógenos aromá-<br>ticos en el<br>anillo A  | 825        | 825          | 825          | 825          | 835               | 825          |
| CH para 4 hi -<br>drógenos aromá-<br>ticos en el<br>anillo B. | 740        | 740          | 745          | 745          | 750               | 745          |
| Unión Metal-<br>Oxígeno                                       | 570        |              | 670          | 610          | 580               | 605          |
| Unión Metal-<br>Nitrógeno                                     | 490        | 420          | 608<br>435   | 565<br>420   | 570<br>530<br>420 | 580<br>525   |

en algunos casos, tensiones en los ángulos de unión de los nitrógenos amínicos. Este efecto produciría una multiplicidad de la señal. Por otro lado, el número de coordinación depende casi exclusivamente de la naturaleza del catión. De los cationes estudiados, los de Ni(II), Fe(III), Mn(III) y Co(III) tienen tendencia al número de coordinación 6, los de Zn(II) al número de coordinación 4 y los de Cu(II) tienen un carácter casi intermedio, aunque preferentemente presentan el número de coordinación 4. Los resultados sugieren número de coordinación 6 para los derivados de Fe(III), Mn(III), Co(III), Ni(II) e inclusive Cu(II) y 4 para Zn(II). Con el objeto de analizar con más propiedad la zona de las vibraciones N-H, se estudiaron las bandas que aparecen en los espectros hechos con la técnica de mull - de hexaclorobutadieno, lo que permitió confirmar la presencia de las bandas referidas en la tabla 3 y que se pueden asignar únicamente a vibraciones N-H coordinado, excepto en el caso de Zn(II).

La segunda región que se consideró para el estudio comparativo, corresponde a las bandas debidas a las uniones C=N y C=C alrededor de  $1600\text{ cm}^{-1}$ . La posición de estas bandas se ve afectada por la presencia del metal,

ya que en el derivado metálico, la unión C=N formará parte de un anillo quelatado con cierto carácter de deslocalización electrónica, es decir, reduciéndose el carácter de doble unión, lo cual conduce a una reducción en la energía de vibración C=N. De la misma manera, en la unión C=C, que ya de por sí se encuentra deslocalizada, se reduce la energía de vibración. La forma de la banda de absorción es ancha y a veces resulta en un doblete, como en el caso del derivado de Fe(III); solamente en el caso del compuesto de Co(III) la banda se hace mucho más resuelta, casi no se insinuaría siquiera hombros. Es probable que las diferencias de forma se puedan deber a que las vibraciones C=N se conjuguen en mayor o menor grado con las vibraciones del anillo quelatado. Si esta suposición es correcta, entonces se puede pensar que el Co(III) forma un sistema más deslocalizado que los otros cationes, y que el Fe(III), que da definitivamente un doblete es el que menor capacidad tiene para deslocalizar el sistema electrónico. Esta situación está de acuerdo con el hecho de que el ion Co(III) forma sistemas hexacoordinados más estables, ya que al rodearse de 12 electro

nes resulta un número atómico efectivo de 36, o sea, - el número atómico de Kr. En cambio, el Fe(III) no ad - quiere una configuración tan estable.

La tercera región que da información está comprendida entre 650 y 400  $\text{cm}^{-1}$ , que es donde se localizan las - absorciones debidas a las uniones M-N y M-O. No es po - sible asignar con bastante confianza, que las bandas enlistadas en la tabla 2 para las vibraciones M-N y M-O, son debidas exclusivamente a la influencia del - metal en el sistema. En algunos casos serán absorcio - nes combinadas de M-O o M-N con otras vibraciones pro - pias de la parte orgánica, pero, de todos modos, se manifiestan específicamente en cada uno de los deriva - dos.

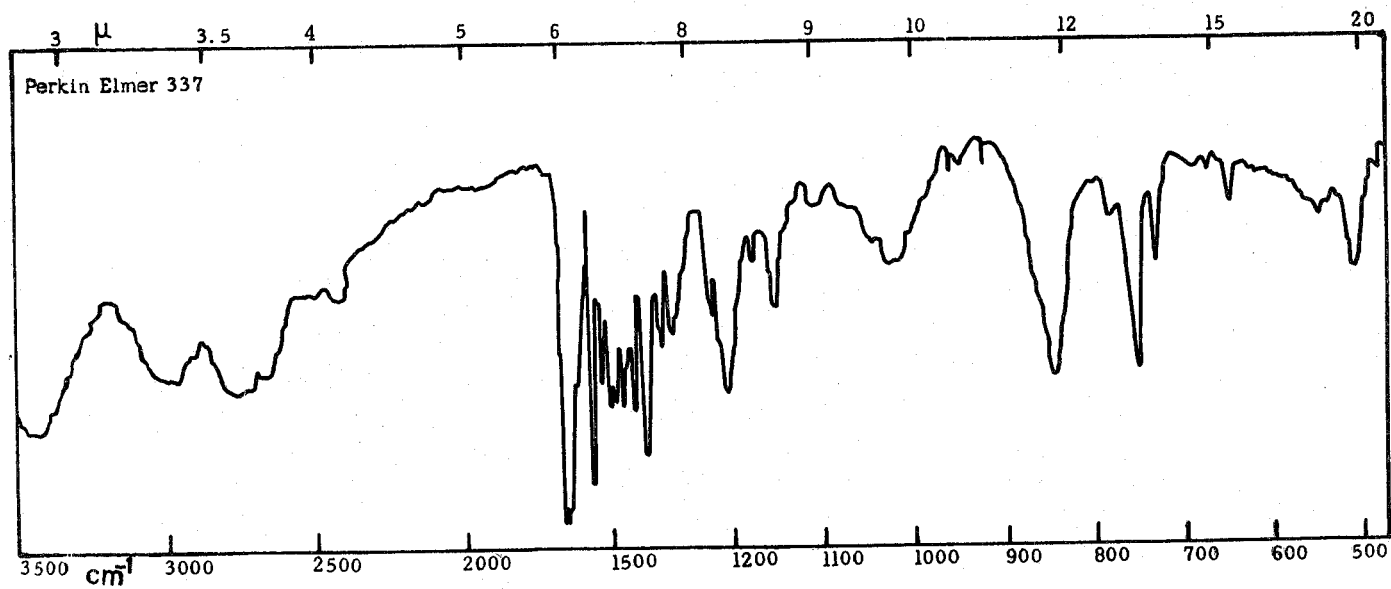


Fig. 1 Espectro en el infrarrojo en pastilla de bromuro de potasio del compuesto 1.

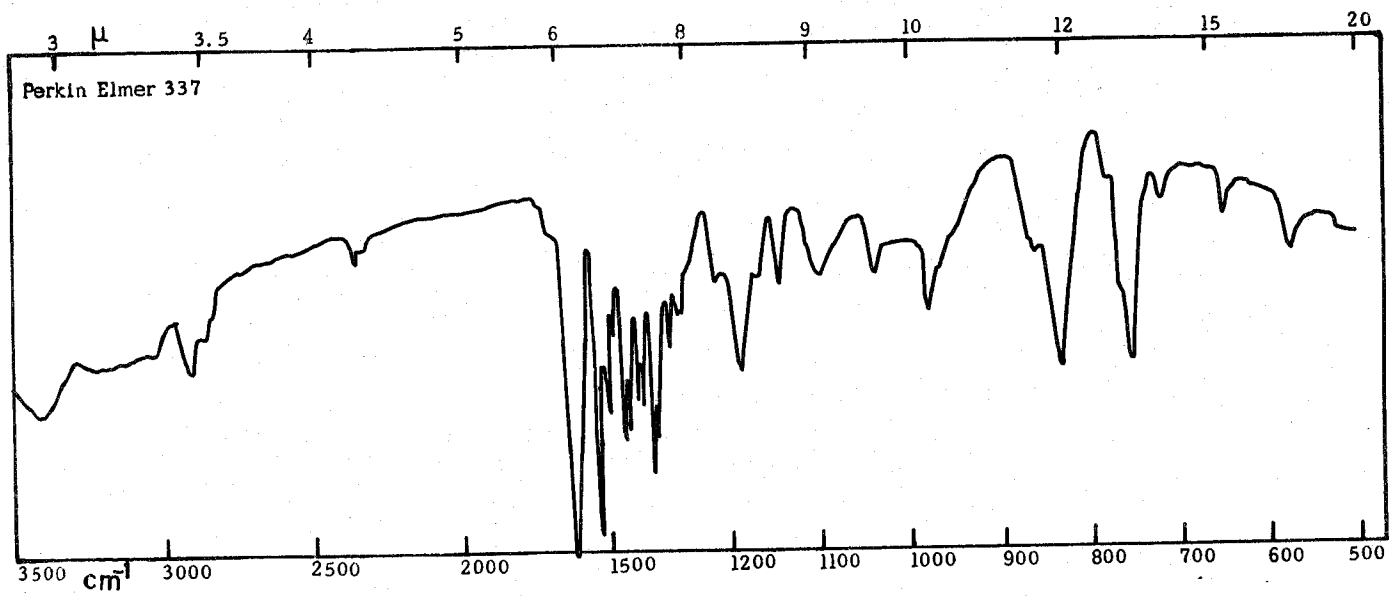


Fig. 2 Espectro en el infrarrojo en pastilla de KBr del compuesto 2a.

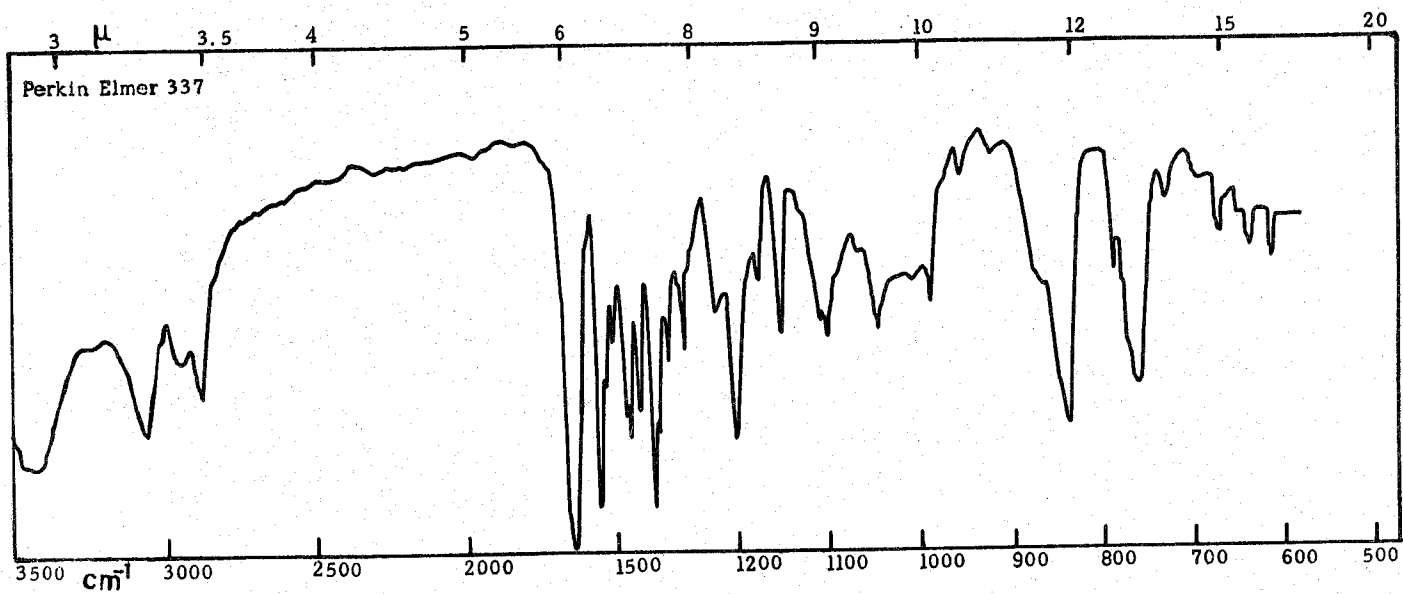


Fig. 3 Espectro en el infrarrojo en pastilla de KBr del compuesto 2b.

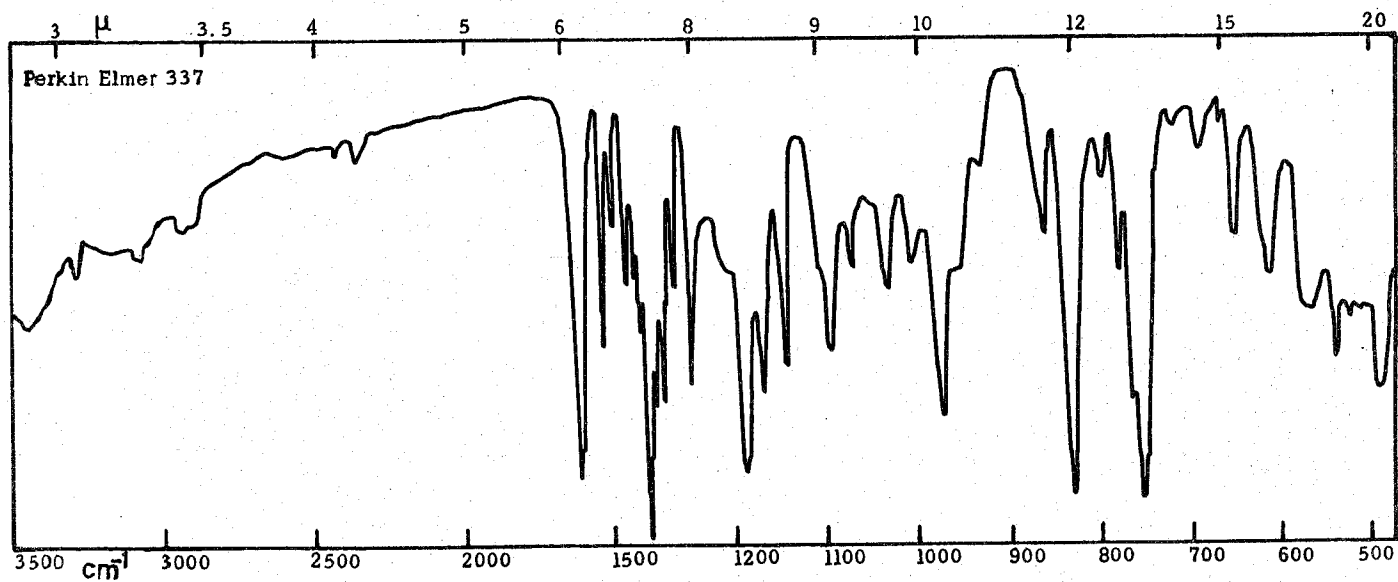


Fig. 4 Espectro en el infrarrojo en pastilla de KBr del compuesto 3a.



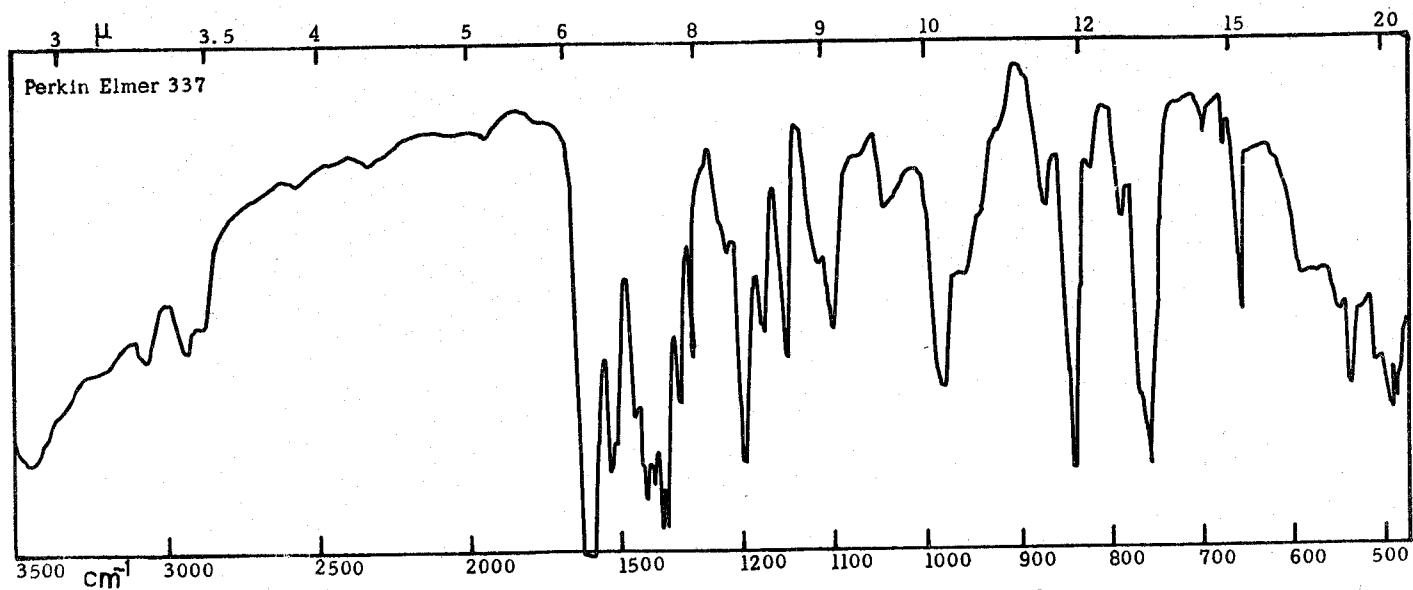


Fig. 5 Espectro en el infrarrojo en pastilla de KBr del compuesto 3b.

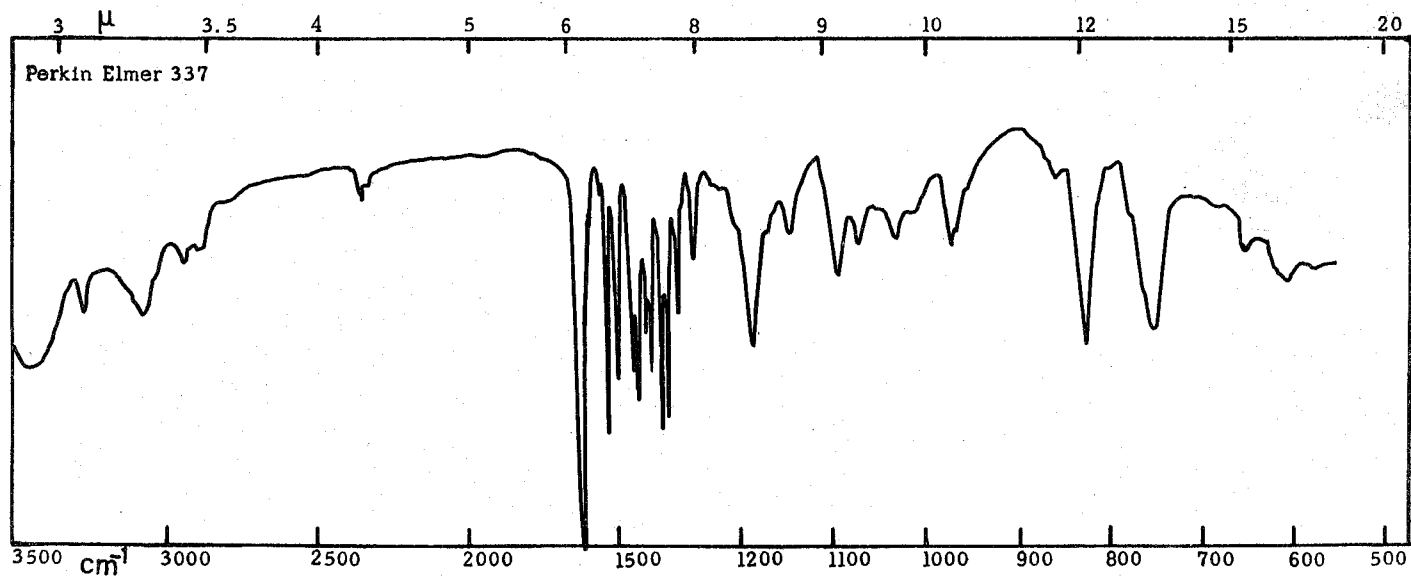


Fig. 6 Espectro en el infrarrojo en pastilla de KBr del compuesto 3c.

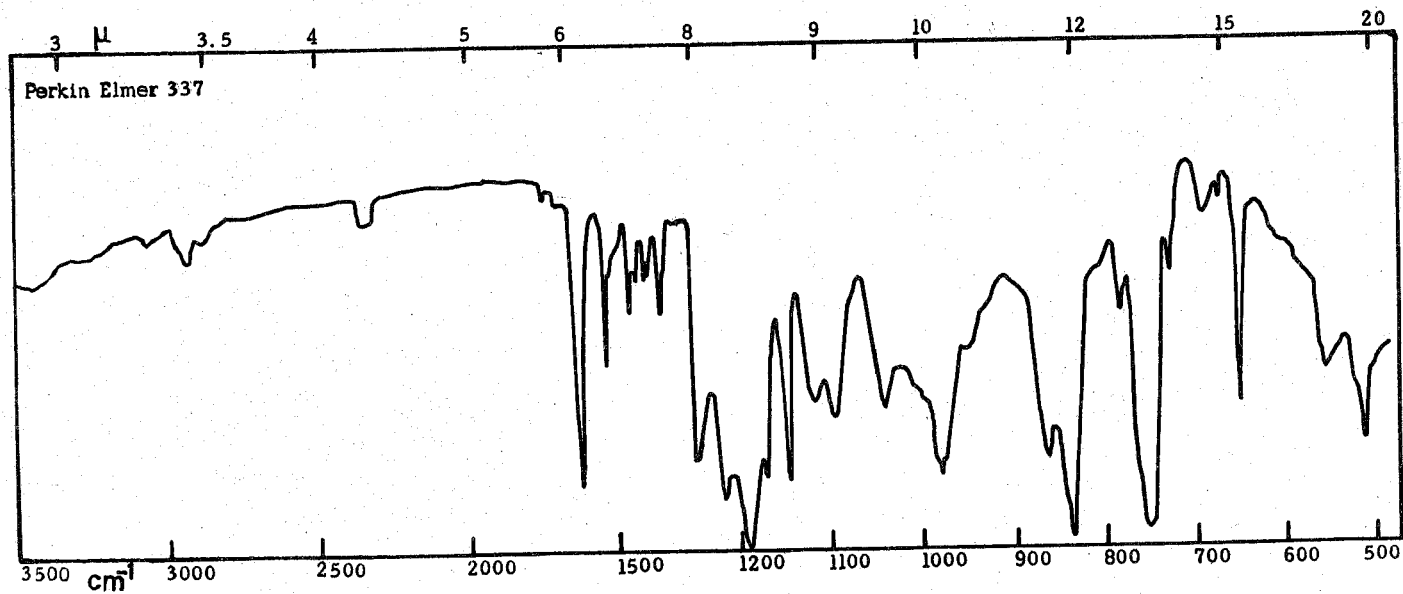


Fig. 7 Espectro en el infrarrojo en pastilla de KBr del compuesto 4.

## Espectroscopía en el Visible e Infrarrojo Cercano

Con el objeto de confirmar la geometría de coordinación de los derivados obtenidos, se obtuvieron sus espectros en el visible y en el infrarrojo cercano. Se intentó obtener los espectros en solución etanólica, lográndose tan sólo absorciones de alta intensidad en la región visible del espectro. Puesto que el disolvente usado no era el más conveniente para la región del cercano infrarrojo y debido a la insolubilidad de los complejos en disolventes apropiados para esta región, se usó la técnica de mull de nujol impregnado en papel Watman No. 1. De nuevo se observan las absorciones obtenidas en solución etanólica y sólo el complejo de  $\text{Cu(III)}$  presenta absorciones en la región del cercano infrarrojo. En la tabla No. 3 se ve una lista de las absorciones obtenidas. Las absorciones observadas corresponden, por su alto coeficiente de extinción molar, a transferencia de carga. No es posible confirmar la geometría de coordinación de los complejos preparados puesto que no se observan bandas en el cercano infrarrojo.

Tabla No. 3

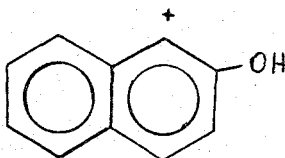
Absorciones de los derivados en Mu. El coeficiente de extinción molar se indica entre paréntesis.

| Cu                        | Ni          | Zu          | Fe          | Co          | Mu           |
|---------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|
| 396 ( $9.4 \times 10^3$ ) | 410 (nujol) | 390 (nujol) | 375 (6.700) | 424 (10000) | 380 (2240)   |
| 415 (nujol)               | 430 (nujol) |             |             |             | 400 (2260)   |
| 565 (270)                 |             |             | 655 (470)   | 554 (1750)  | 425 (2149)   |
| 725 (64.3)                |             |             |             | 620 (201)   | 500 (930)    |
|                           |             |             |             |             | 1000 (nujol) |

### Espectrometría de masas

Se trató de caracterizar el compuesto I por espectrometría de masas. Su espectro (fig. 7) no presenta el ion molecular, debido probablemente a que el compuesto sufre una ruptura térmica previa al bombardeo electrónico, de este modo es muy probable que sólo una fracción muy pequeña de moléculas llegue sin alterarse a la cámara de ionización. Sería conveniente utilizar un introductor directo mediante el cual se logra que las moléculas entren casi directamente a la fuente de bombardeo de electrones.

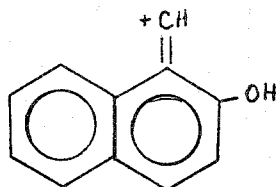
El espectro presenta como fragmento de mayor relación m/e el de 144, correspondiendo también al pico 100%, y cuya estructura es



Después de este fragmento no aparece ninguno otro de mayor masa en proporción apreciable.

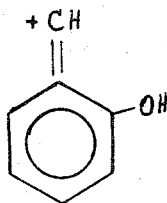
Por comparación del sistema con patrones de fragmentación de compuestos parecidos, se esperaría un fragmento suficientemente estable de relación m/e = 157, que

correspondería al fragmento:



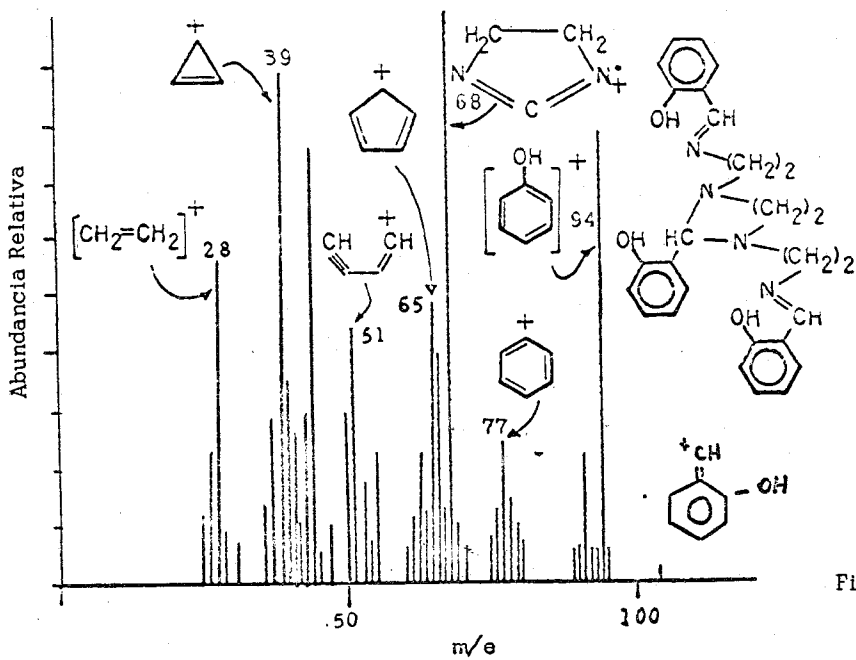
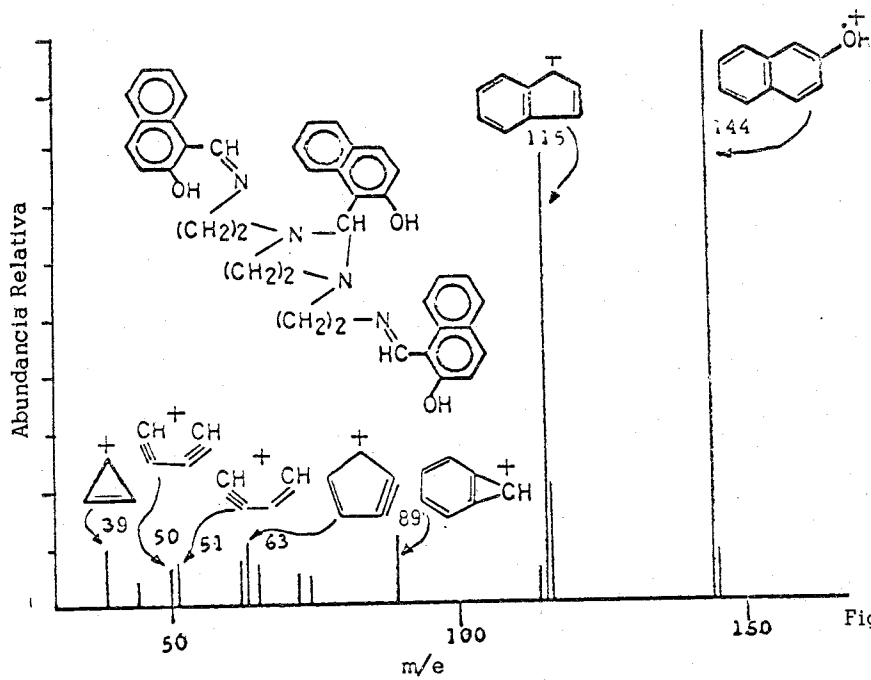
Sin embargo, este fragmento no se encuentra presente en el espectro obtenido.

El espectro de masas de la base tris(saliciden) trietilentetra amina (fig. 8) presenta un fragmento de relación m/e 107 que alcanza el 5% y que corresponde a:



En este caso, el fragmento de masa correspondiente al fenol, también es importante, pero no es el de 100% y además, se presentan otros de mayor masa, aunque de baja estabilidad.

Como último punto de la discusión cabe señalar que, además, de los complejos preparados de los cationes de metales de la primera serie de transición, se intentó obtener los complejos de Cr(III) y de Al(III). Los resultados que se obtuvieron no fueron satisfac -





torios, puesto que los análisis cuantitativos de la parte metálica no correspondieron con los valores calculados, aunque el espectro en el infrarrojo del posible complejo de aluminio era muy semejante con los espectros de los otros complejos obtenidos.

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

- 1.- Se sintetizó una nueva base de Schiff: tris(2-hidroxi-1-naftiliden) trietilentetra amina<sup>(1)</sup>, la cual da origen a un nuevo ligando hexadentado bis(2-hidroxi-1-naftiliden) trietilentetra amina.
- 2.- Se sintetizaron los derivados de Cu(II), Ni(II), Zn(II), Fe(III), Co(III) y Mn(III) del ligando 1. Los análisis cuantitativos del contenido metálico de los complejos preparados, mostraron una concordancia adecuada con los valores calculados.
- 3.- Se determinaron los espectros en el infrarrojo de la base y de los complejos metálicos, permite establecer que la coordinación de los derivados, con la sola excepción del derivado de Zn(II), es 6. Este estudio permite confirmar la influencia del metal en el corrimiento observado en las vibraciones C=N y C=C.
- 4.- Se determinó el espectro de masas del ligando para ayudar a verificar su composición.

- 5.- Se trató de determinar la geometría de los complejos por espectroscopía en el visible e infrarrojo cercano, sin llegar a resultados satisfactorios.
- 6.- Para confirmar la geometría de los derivados obtenidos, se sugiere determinar la susceptibilidad magnética de los mismos.

## B I B L I O G R A F I A

- 1.- P. Sollenberger y R.B. Martin (Ed. Patai) The Chemistry of the Amino Group, Cap. 7. Interscience Publishers.
- 2.- P.D. Roberts y A.J. Downs. J.Chem.Soc. 1967 (A), 1805.
- 3.- A.J. Downs (Ed. Ebsworth, Maddock, Sharpe) New Pathways in Inorganic Chemistry, Cap. 2. Cambridge University Press.
- 4.- R.S. Drago Physical Methods in Inorganic Chemistry. Reinhold Publishing Corporation.
- 5.- T.M. Dunn (Ed. Lewis y Wilkins) Modern Coordination Chemistry, Cap. 4. Interscience Publishers Inc.
- 6.- H.Gray J.Chem.Educ. 41, 2, (1964)
- 7.- F.A. Cotton J.Chem.Educ. 41, 466, (1964)
- 8.- F.A. Cotton y M.D. Meyers. J.Am.Chem.Soc. 82, 5023, (1960)
- 9.- B.O. West (Ed. Ebsworth, Maddock y Sharpe) New Pathways in Inorganic Chemistry, Cap. 13. Cambridge University Press.
- 10.- R.H. Holm, G.W. Everett y A. Chakravorty (Ed.

Cotton) Progress in Inorganic Chemistry, Vol. 7  
Pag. 83. Interscience Publishers.

- 11.- J.E. Kovacic. Spectrochim. Acta. 23A (1),  
183, (1967)
- 12.- B. Das Sarma y J.C. Bailar J.Am.Chem. Soc. 77,  
5476, (1955)
- 13.- B. Das Sarma, K.R. Ray y J.C. Bailar. J.Am.Chem.  
Soc. 86, 14, (1966)
- 14.- A.I. Vogel. A Textbook of Quantitative Inorganica  
Analysis. Longmans 1962.
- 15.- F. Welcher. The Analytical Uses of Ethylenediamine-  
tetraacetic Acid. Van Nostrand Company, Inc.  
1958.
- 16.- R.H. Lee, E.Griswold y J.Kleinberg. Inor.Chem. 3;  
1278 (1964)
- 17.- D.A. Buckingham y D.Jones. Inor.Chem. 4; 1387 (1965)