

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



INFLUENCIA DE ALGUNOS ELEMENTOS DE LA
I/a SERIE DE TRANSICION EN LA ABSORCION
DEL GRUPO CARBONILLO EN ESPECTROSCOPIA
DE I. R. PARA LA ACETILACETONA.

T E S I S

Que para obtener el Título de

Q U I M I C O
P r e s e n t a

VICENTE BOLAÑOS CHOMBO

México, D. F.

1977



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.

Jurado asignado originalmente

PRESIDENTE, Prof.	ALICIA BENITES DE ALTAMIRANO
VOCAL: "	VICTOR M. CORONADO BRAVO
SECRETARIO: "	CARLOS ROMO MEDRANO
1er. SUPLENTE "	PEDRO VILLANUEVA GONZALES
2so. SUPLENTE "	ROBERTO CONTRERAS REYES

Sitio donde se desarrolló el tema

FACULTAD DE QUIMICA

Asesor del Tema

Sustentante

Quim. Carlos Romo M.

Bolaños Chombo Vicente

A MIS PADRES

Francisco Bolaños Z.

Esperanza Chombo de Bolaños

A MIS HERMANOS

Francisco Javier

José Manuel

Carlos

Jose Luis

Francisco

Yolanda

Isabel Leticia

Marielena

Beatriz

Dolores

A MIS ABUELOS

Gregorio Bolaños

Marcelina Zepeda de Bolaños

Isaias Chombo

Delfina Garcia de Chombo

A TI VIOLETA

A TODAS LAS PERSONAS QUE HICIERON POSIBLE
LA REALIZACION DE ESTE TRABAJO.

I N D I C E

		PAG.
I	INTRODUCCION.....	1
II	GENERALIDADES SOBRE ESPECTROSCOPIA I.R.....	3
	<i>Historia de la Radiación Infrarroja.....</i>	<i>3</i>
	<i>Tabla de Conversiones.....</i>	<i>5</i>
	<i>Origen del Espectro Infrarrojo.....</i>	<i>5</i>
	<i>Vibraciones y Frecuencias Características.....</i>	<i>12</i>
	<i>Características Ópticas de un Espectrofotómetro Típico.....</i>	<i>16</i>
	<i>Sistema Óptico de un Espectrofotómetro de I.R. de doble haz.....</i>	<i>16</i>
	<i>Técnicas de Preparación de Muestras en el Infrarrojo.....</i>	<i>19</i>
III	GENERALIDADES DE QUIMICA INORGANICA.....	34
	<i>Teoría de Campo Ligando.....</i>	<i>50</i>
	<i>Paramagnetismo y Diamagnetismo.....</i>	<i>51</i>
	<i>Compuestos de Coordinación.....</i>	<i>54</i>
	<i>Compuestos Organometálicos.....</i>	<i>56</i>
	<i>Dicetonas.....</i>	<i>56</i>
IV	TEORIA DE EXTRACCION DE METAL QUELATO POR SOLVENTES ORGANICOS... 58	58
	<i>Acetilacetona.....</i>	<i>65</i>
V	PARTE EXPERIMENTAL.....	67
	<i>Técnicas de Preparación de Acetilacetatonos.....</i>	<i>67</i>
	<i>Interpretación de los Espectros de los Acetilacetatonos.....</i>	<i>72</i>
VI	RESULTADOS Y CONCLUSIONES.....	119
VII	BIBLIOGRAFIA.....	130

I INTRODUCCION

En el presente trabajo se tratara de ver la influencia que sufre el grupo carbonilo $>C=O$ (ν ,) de los acetilacetatos en comparación con el grupo carbonilo de la acetilacetona, aplicando la técnica de espectroscopia infrarroja (I.R.).

Para está comparación se emplearan elementos de la primera serie de transición, los cuales van variando la configuración electrónica del ion central.

Sabiendo que la acetilacetona (Acac) es un ligando de campo fuerte (TCL) que es capaz de modificar la estructura electrónica del ion central, se emplearan los elementos de la primera serie de transición en los estados de oxidación II y III exceptuando el titanio que se trabajo con IV, y comprobandose si existe una relación continua o discontinua al ir variando el estado de oxidación en toda la serie ya que su estructura electrónica se ve afectada en estos cambios al tener algunos electrones desapareados.

Así como también se hara una modificación a los metodos de preparación ya informados de los acetilacetatos.

Con lo que respecta a la espectroscopia (I.R.) conforme a los metodos de preparación de la muestra se usara la técnica de la pastilla de (KBr) en la cual se puede obtener un espectro sin ninguna interferencia por parte del bromo-

ro de potasio que absorbe después de 400 cm^{-1} dejando libre de bandas en la región de 4000 a 400 cm^{-1} , aunque para ver la influencia del grupo carbónico solo se ocupará de la región comprendida entre 1800 a 1500 cm^{-1} que es donde absorbe este grupo en compuestos orgánicos y organo - metálicos.

Para la obtención del espectro se usará un espectrofotómetro de doble haz, con rejilla de difracción de la Perkin Elmer modelo 567.

II GENERALIDADES SOBRE ESPECTROSCÓPIA I.R.

HISTORIA DE LA RADIACIÓN INFRARROJA

La Radiación Infrarroja fue descubierta por Frederic William Herschel's en 1800, en un intento de medir la temperatura de separación de la fuerza de radiación en varias regiones del espectro solar.

Herschel's observó que uno de los termómetros de referencia, colocado en la superficie fuera de la región visible, presentaba una temperatura elevada, en la zona color rojo (Ver la figura No. 1), así de esta forma caracterizó la existencia de la radiación invisible, principalmente por -- otras propiedades térmicas. Estas radiaciones pueden ser llamadas radiaciones térmicas. El nombre de infrarrojo fue dado por Berquerel (1869).

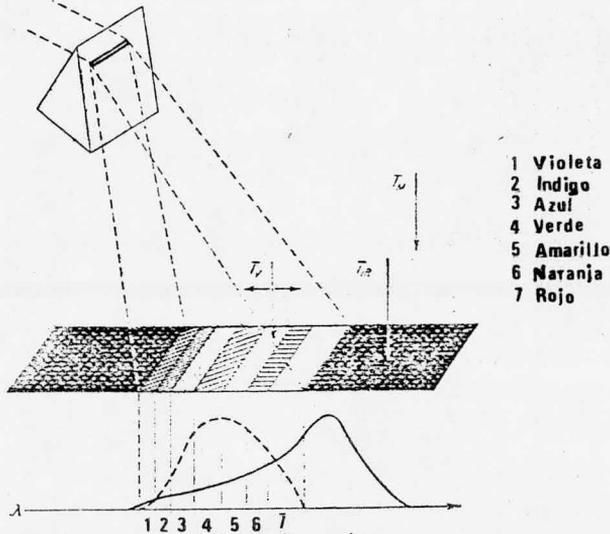


Figura No. 1
Experimento de Herschel's

T_v : Termómetro en la región visible

T_{iR} : Termómetro en el infrarrojo

T_M : Termómetro de referencia.

La curva punteada es aproximadamente la sensibilidad del ojo humano, la curva sólida es la temperatura de evolución relativa.

Haciendo uso del espectro electromagnético se puede localizar la región infrarroja (figura No. 2)

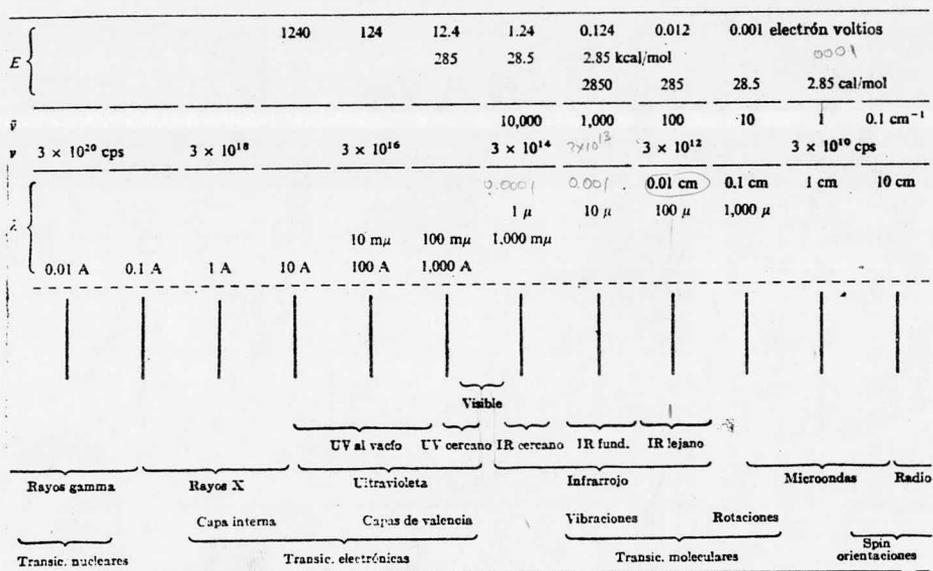


Figura No. 2
Espectro Electromagnético

En el infrarrojo la longitud de onda (λ) puede ser expresada en - Angstroms (Å°), Milimicras ($m\mu$), Micras (μ), nanómetros (nm), aunque actualmente se representa como número de onda en (cm^{-1}), que es el recíproco de la longitud de onda expresada en cm , también se puede expresar en térmi

nos de unidades de energía así: $1 \text{ cm}^{-1} = 1.9855 \times 10^{-16} \text{ erg/molécula}$, ó --
 11.959 erg/mol , o convertirlo en 2.8584 cal/mol .

TABLA DE CONVERSIONES

$$1 \text{ m}\mu = 10^{-7} \text{ cm.}$$

$$1 \text{ M} = 10^{-4} \text{ cm.}$$

$$1 \text{ nm} = 10^{-7} \text{ cm.}$$

Con base en las técnicas experimentales la región infrarroja la se puede subdividir en:

Región	Frecuencia en (cm^{-1})	Longitud de onda en (μm).
Infrarrojo cercano (oventone) (sobretone)	13 300 - 4000	0.75 - 2.5
Infrarrojo normal (rotación-vibración).	4 000 - 400	2.5 - 25
Infrarrojo lejano (vibración esqueletal)	400 - 20	25 - 500

Tabla No. 1

ORIGEN DEL ESPECTRO INFRARROJO.

Como es sabido, una molécula no es una estructura rígida sino que a temperatura ordinaria, los átomos que la componen ejecutan constantemente oscilaciones o vibraciones alrededor de sus posiciones de equilibrio..

La amplitud de estas vibraciones son muy pequeños que van de - - - (0.1 a 0.001 ^{cm}) por lo tanto sus frecuencias son elevadas aproximadamente - 10^{13} a 10^{14} ciclos/seg. Siendo estas frecuencias del mismo orden de magnitud que la radiación infrarroja, por lo que cabe esperar una interacción de ésta con las vibraciones atómicas de una molécula, que son llamadas vibraciones moleculares. En efecto cuando una molécula es iluminada con radiación infrarroja, las vibraciones moleculares, que dan lugar a una variación en el momento dipolar de la molécula, llamadas vibraciones activas que - - absorben radiación infrarroja.

Ya que los espectros de vibración pura no tienen mucho interés para el análisis químico. Generalmente se usan para determinar los momentos de inercia de las moléculas y para calcular las distancias internucleares - en los enlaces. Además, solo las moléculas que tienen un momento dipolar - permanente dan lugar a un espectro de absorción de rotación pura.

Los espectros de vibración - rotación, más complejos que los de - rotación pura, dan lugar a varias aplicaciones en análisis químico, principalmente en la química orgánica, ya que los espectros de absorción en el infrarrojo sus bandas son mucho más estrechas y los máximos de absorción son mejor definidos que los espectros de transición electrónica (U.V. visible).

VIBRACIONES MOLECULARES.

El espectro molecular puede ser dividido en tres categorías:

- a.- Rotacional
- b.- Vibracional
- c.- Electrónico

a). El espectro rotacional es el resultado de la absorción de fotones por moléculas, con la completa conversión de la energía de los fotones en energía de rotación molecular.

b). El espectro vibracional ocurre con la absorción de la energía radiante, produciendo cambios en la energía de vibración molecular. - Ya que solamente pequeñas cantidades de energía son permitidas por las moléculas. Así el espectro vibracional es más bien discreto que continuo.

La energía en el espectro vibracional es 400 veces más grande que el espectro rotacional (I); ya que en el espectro vibracional los cambios son pequeños produciendo el efecto de ensachamiento en la banda vibracional.

Las moléculas pueden absorber fotones cuyas energías son igual a la diferencia entre los dos niveles de energía vibracional (2). Una molécula puede ser estimada con un modelo mecánico como un ensamblamiento de - bolas y resortes, las bolas representan los núcleos y los resortes los enlaces químicos fig. 3 (3).

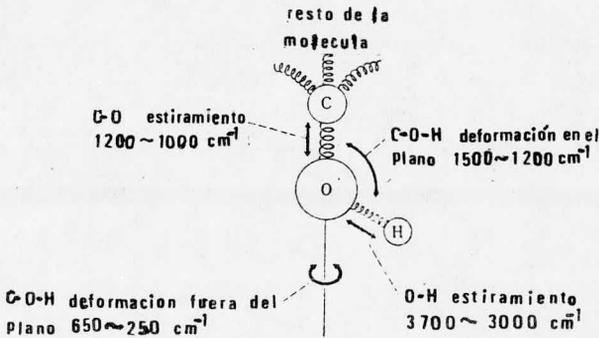


Fig. (3) Absorción y vibración del OH en un alcohol.

Un sistema puede vibrar, produciendo un espectro favorable de absorción puede ser esperado debido a que una molécula contiene n -átomos. -
 Teniendo $(3n-6)$ vibraciones normales para una molécula no-línea ($3n-5$) para una molécula lineal, cuya característica fundamental cuando la frecuencia queda asociada con cada una de estas vibraciones normales.

La cantidad $(3n-6)$ se obtiene de la siguiente forma:

Para describir completamente en orden el movimiento del núcleo de una molécula se necesitan 3 coordenadas que pueden ser especificadas para cada núcleo, que son coordenadas cartesianas $\{X, Y, Z\}$, Así para una molécula de (n) átomos se requieren un total de $3n$ coordenadas y se dice que la molécula tiene $3n$ grados de libertad. No todos estos son grados vibracionales, como quiera que sea los 3 describen la traslación de una molécula como unidad rígida. Esto puede ser caracterizado por el uso de tres coordenadas y el centro de masa; Similarmente la rotación de una molécula está dada por 3 coordenadas:

Por ejemplo; 2 ángulos describen la orientación de una línea fija en la molécula, con estimación de un sistema de coordenadas fijas en el espacio y un tercer ángulo de rotación que describe la rotación sobre la línea. Quedando $(3n-6)$ grados de libertad, deben entonces describir el movimiento del núcleo relativo unos a otros, como sistema todo fijo en el espacio, ellos describen los movimientos vibracionales, por esto hay un total de $(3n-6)$ vibraciones fundamentales. Para una molécula lineal (hay solo una posición para el núcleo en el equilibrio, para una línea recta), hay $(3n-5)$ vibraciones fundamentales. Esto se debe a que se necesita 2 ángulos para describir la rotación, porque la rotación de una molécula sobre los ejes no tiene componentes.

Una combinación de frecuencias es la suma de 2 o más frecuencias diferentes tal como ν_1 y ν_2 (es decir los fotones absorbidos excitan las vibraciones 1 y 2 simultáneamente).

En donde armónico es una cantidad grande de frecuencias dadas como 2ν (primero armónico) y 3ν (segundo armónico) etc., cuya diferencia de ellos es la diferencia aproximada de dos frecuencias tal como $\nu_1 - \nu_2$.

Las moléculas se encuentran ya en un estado de vibración que absorben bastante energía radiante adicional para estar en otro estado de vibracional ν_1 .

Algunas frecuencias vibracionales están prohibidas para aparecer en el infrarrojo, por acción de las reglas de selección, estas reglas de selección son restrictivas para moléculas altamente simétricas.

Los requerimientos generales para la activación de infrarrojo de una vibración, es que la vibración produzca un cambio periódico en el momento dipolar, si no ocurre este cambio la vibración es prohibida en el infrarrojo.

El curso de las moléculas puede aplicarse llevando acabo la vibración, pero no son activados por la absorción de la radiación infrarroja y por lo tanto no son detectadas por los espectrofotómetros.

Es una molécula diatómica sólo es posible una forma de vibración, es decir sólo tiene una vibración normal, en donde los dos átomos se separan y se acercan periódicamente.

La frecuencia de esta única vibración puede calcularse suponiendo que es un armónico por medio de la ecuación del oscilador armónico simple, aplicando la ley de Hookes.

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \left(\frac{K}{\frac{M_X M_Y}{M_X + M_Y}} \right)^{1/2} \dots \dots \text{ec. 1}$$

Donde ν es la frecuencia de vibración (cm^{-1}).

K = constante de fuerza de enlace en dinas/cm. aprox. 5×10^5 dinas / cm.

$M_X M_Y / M_X + M_Y$ es la masa reducida, siendo M_X y M_Y la mas en gramos de los átomos, de esta ecuación se deduce que:

La Frecuencia de vibración crece al aumentar la " K " y disminuye - al aumentar la masa de cualquiera de los átomos.

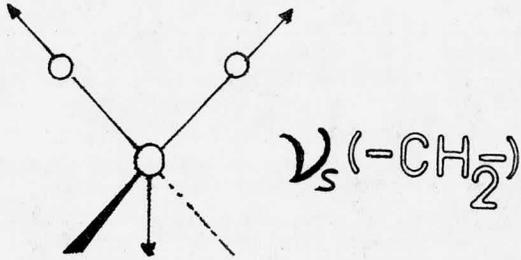
La forma de una vibración normal nos indica dirección y amplitud- relativa de los desplazamientos de cada uno de los átomos componentes.

Los movimientos de las moléculas puede ser de dos tipos:

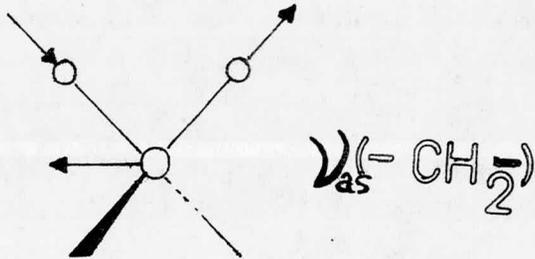
- 1.- *Stretching*. Son vibraciones que se llevan acabo a lo largo - del eje internuclear, es decir vibraciones de -- alargamiento y acortamiento.
- 2.- *Bending*. Son vibraciones de deformación o flexión de los -- ejes internucleares.

Las vibraciones stretching son de dos tipos:

a.- Simétricas

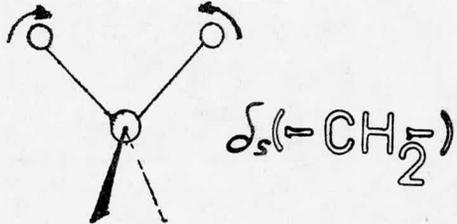


b.- Asimétricas

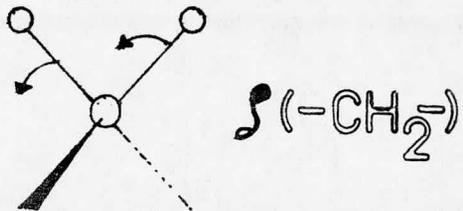


Las vibraciones bending se pueden dividir en:

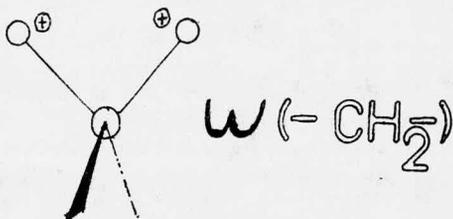
a.- Scissoring. (tijera).



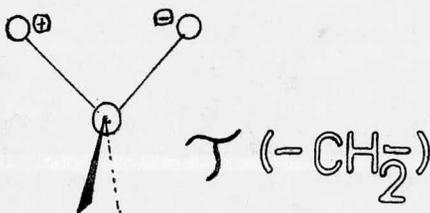
b.- Rocking. (mecedora)



c.- Wagging (sacudir, balancear)



d.- Twisting (enrosacar, retorcer)



Las dos primeras vibraciones de deformación se encuentran en el plano, y las dos últimas se encuentran fuera del plano.

VIBRACIONES Y FRECUENCIAS CARACTERÍSTICAS.

Cuando una molécula vibra lo hace como un todo unitario, por esto es incorrecto hablar de un enlace individual o de un determinado grupo atómico o una molécula.

Pero algunos enlaces y grupos atómicos mantienen cierta individualidad dentro de la molécula, en el sentido de que poseen vibraciones características que afectan al enlace o grupo considerado y varían muy poco al pasar de unos compuestos a otros.

La existencia de vibraciones características se debe a las constan

tes de fuerza de ciertos enlaces se mantienen casi iguales al pasar de --
unas moléculas a otras. Esto es así, sólo cuando el enlace considerado --
tiene análogos "alrededores" en las diferentes moléculas con lo que varía
muy poco su configuración electrónica.

Así por ejemplo: La constante de fuerza de tensión del enlace --
C-H depende principalmente del tipo de hibridación del átomo de carbono.

Cuando el enlace C-H es adyacente a un triple enlace (hibridación
 sp), la constante de fuerza vale 5.9×10^5 dinas/cm., como en el HCN y --
 C_2H_2 , si es un doble enlace (hibridación sp^2) la constante de fuerza vale--
 5.3×10^5 dinas/cm., por ejem. en H_2CO_3 y C_2H_4 y si es adyacente a un enla
ce simple (hibridación sp^3) la constante de fuerza vale 4.8×10^5 dinas/cm.
Pero para la constante de flexión de enlaces, la condición de analogo de -
"alrededores" es más crítica, puesto que en la flexión de un enlace inter
viene además la estructura electrónica del enlace adyacente.

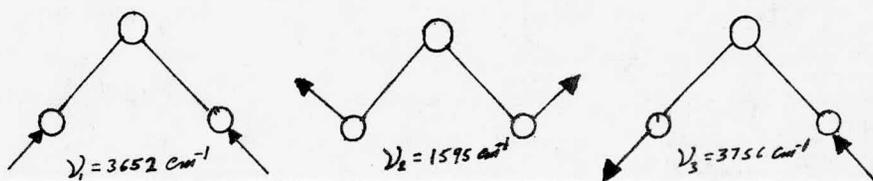
Como consecuencia de estas invariaciones las constantes de fuerza,
resulta la constancia de fuerzas caracterisitcas de enlaces o grupos atómi
cos, debido a que a una molécula le corresponde una vibración de tensión y
otra de flexión.

Por ejemplo pueden calcularse las frecuencias características de-
O-H, =C-H, por medio de la ecuación 2.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \dots\dots ee. 2$$

donde se obtiene $3610, 3170 \text{ cm}^{-1}$. En un enlace de diacetileno los dos enlaces de diacetileno C-H están mucho más separados porque la interacción entre ambas es muy pequeña y las dos frecuencias coinciden.

En el grupo $-\text{CH}_2$ considerado aislado, hay tres vibraciones internas, semejantes a la molécula de agua.



Forma de vibraciones normales de la molécula de agua.

En el grupo $-\text{CH}_2$ aparecen dos tensiones del enlace C-H que aparecen a 2925 y 2850 cm^{-1} y una deformación en 1450 cm^{-1} aproximadamente.

De una forma análoga el grupo $-\text{CH}_3$ posee 4 vibraciones internas, dos de la tensión de los enlaces C-H, una antisimétrica (doblemente degenerada) y otra simétrica que dan lugar a bandas en 2960 y 2870 cm^{-1} respectivamente y otras dos vibraciones de deformación, una antisimétrica (doblemente degenerada) y una simétrica en 1460 y 1375 cm^{-1} , la última banda se usa para identificar el grupo $-\text{CH}_3$.

En las moléculas que contengan grupos $-\text{C}-\text{C}-\text{O}-$, $-\text{C}-\text{C}-\text{N}-$ no habrá frecuencia características de cada enlace, mientras que en grupos como $-\text{C}-\text{C}=\text{C}-$, $-\text{C}-\text{C}=\text{O}$, $-\text{C}-\text{C}=\text{N}-$, $-\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}-$ etc., aparecen bandas características de los grupos C-C, C=C, C=O, C=N, C≡C, etc., cuyas frecuencias --

pueden calcularse por la ecuación 2, poniendo la constante de fuerza del correspondiente enlace y la masa reducida de los dos átomos que la forman.

Si una molécula contiene 2 o más enlaces equivalentes, la vibración característica se desdoblará en dos o más vibraciones de frecuencia muy parecida. ejm. el cianógeno ($N \equiv C - C \equiv N$), en la frecuencia de tensión -- del $C \equiv N$ (a 2090 cm^{-1}) en el HCN, se desdoblan dos a 2322 y 2150 cm^{-1} , cuando hay varios enlaces equivalentes las frecuencias desdobradas se van separando cada vez más, partiendo de estos razonamientos se puede hacer una tabla de frecuencias características de algunos grupos atómicos:

GRUPO	VIBRACION DE TENSION EN cm^{-1}	GRUPO	VIBRACION DE TENSION EN cm^{-1}
-OH	3600	>C=C<	1650
>NH	3400	->C-F<-	1100
$\equiv\text{CH}$	3300	->C-C<-	900
$=\text{CH}$	3000	->C-Cl	650
$\equiv\text{CH}$	2950	-NH_2	1600
-SH	2550	-CH_2	1450
-C=N	2100	-CH_3	1375
-C=C-	2000	OH	1400
>C=O	1700	>C=O	1250
>C=N-	1650	$\equiv\text{CH}$	700
		-NO_2	625

TABLA #2

CARACTERISTICAS OPTICAS DE UN ESPECTROFOTOMETRO TIPICO

Generalmente todo espectrofotómetro moderno consta de tres componentes básicos.

1.- Una fuente de radiación infrarroja, la cual suministra la radiación incidente sobre la muestra.

2.- Un sistema monocromador, el cual dispersa la energía radiante en sus distintas frecuencias y por una serie de ranuras que selecciona la banda que va a ser examinada por el detector.

3.- Detector. (la señal generalmente se interpreta gráficamente)

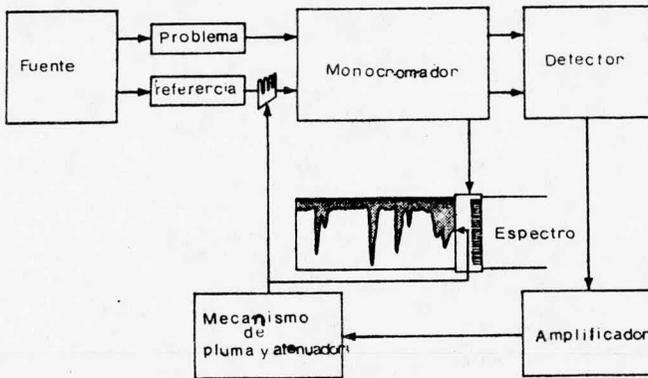


Fig. 4. Diagrama de componentes de un espectrofotómetro de doble haz.

En la práctica actual, los componentes de un espectrofotómetro -- son mucho más detallados y se puede ilustrar de una manera simplificada -- como lo muestra la figura No. 5.

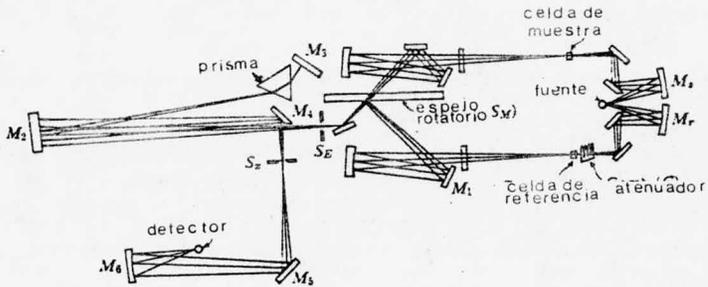


Figura No. 5

SISTEMA ÓPTICO DE UN ESPECTROFOTOMETRO DE IR DE DOBLE HAZ

La radiación infrarroja de la fuente se refleja desde los espejos M_5 y M_6 para formar 2 haces idénticos que son enfocados sobre la muestra - y en la celda de referencia.

La radiación transmitida por la celda se dirige al chopper que es un espejo giratorio S_m , el cual pasa energía radiante de la muestra a la entrada de la ranura S_E , está pasa la energía radiante desde la celda de referencia enfocada por el espejo M_7 sobre la mitad posterior del selector del espejo.

En este tipo de sistema se enfoca el rayo desde la muestra y celda de referencia sobre la ranura, la cual pasa al sistema monocromador. - El espejo M_2 colima el rayo y lo refleja a una rejilla de difracción o - -

prisma, en el caso que el instrumento tenga un prisma el rayo pasa a través del prisma P y lo refleja sobre el espejo M_3 , hacia atrás y a través del -- prisma una segunda vez por dispersión creciente del rayo.

El M_3 se monta sobre una base móvil la cual se gira para permitir que varias porciones de radiación se regresa a través del prisma, este prisma es (Littrow).

En una combinación prisma-rejilla este espejo se reemplaza por -- una rejilla de difracción, en esta parte solamente un ancho de banda de -- frecuencia son regresadas al sistema colimador M_2 , otro espejo M_4 enfoca -- el rayo reflejado sobre la ranura de escape S_x y finalmente desde un espejo M_5 a un espejo enfocado M_1 , el cual baña el detector con la banda seleccionada de frecuencia infrarroja, las cuales son transformadas a una señal electrónica que es amplificada y finalmente gráficada.

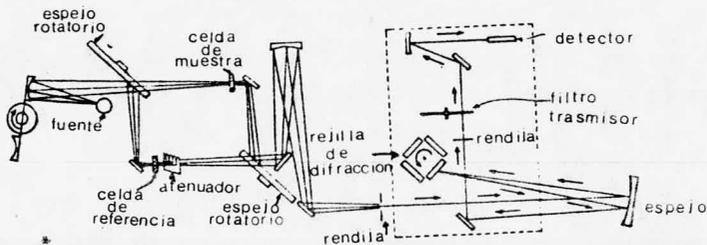


Fig. 6. Sistema óptico de un espectrofotómetro de doble haz con rejilla de difracción.

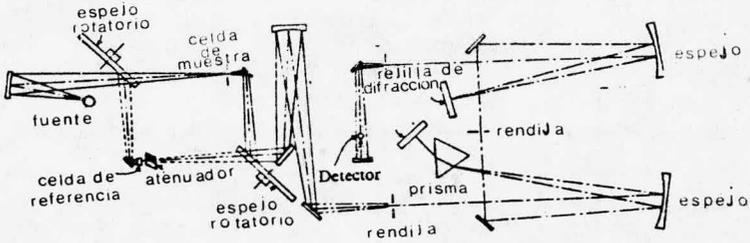


Fig. 7. Sistema óptico de un espectrofotómetro de I.R. de doble haz combinación prisma - rejilla.

TECNICAS DE PREPARACION DE MUESTRAS EN EL INFRARROJO.

La preparación de las muestras en el I.R. toma un papel muy importante en la obtención del espectro; los cuales pueden ser clasificadas:

- | | | | |
|-------------------------|-------------|---|--|
| MUESTRAS | 1. Gases | { | |
| | | | |
| | 2. Líquidos | { | a.- De baja presión de Vapor (no volátiles). |
| | | | b. De alta presión de Vapor (más volátiles) |
| | | | c. Soluciones |
| | 3. Sólidos | { | a. Pastillas |
| b. Discos y minidiscos. | | | |
| c. Mulls. | | | |
| d. Película depositada | | | |

1.- El espectro de gases o líquidos en ebullición baja puede ser obtenido por expansión de la muestra dentro de una celda evacuada. Las celdas equipadas con congelación en los extremos son usadas para concentración de muestras así como la evacuación de la celda anterior a la expansión de la muestra dentro de la celda. Las celdas para gases están permitidas en longitudes desde unos cuantos centímetros hasta 40 metros. En el área de muestra de un espectrofotómetro no se permiten celdas mayores de 10 cm; el recorrido del curso es archivado por múltiples reflexiones ópticas.

La técnica de fase de vapor es limitada a causa del porcentaje relativamente grande de compuestos que no tienen presiones de vapor suficientemente altas para producir un espectro de absorción útil. Sin embargo la utilidad de la técnica puede ser ampliada por calentamiento de la celda.

La determinación de el espectro al infrarrojo de compuestos volátiles, como los que emergen de un cromatógrafo de gases, es actualmente posible por el uso de un explorador espectrofotómetro infrarrojo rápido. Este instrumento es requerido para una completa exploración del curso de 2.5 a 14.5 milimicras en 4 segundos. El espectro es obtenido sobre 30 microgramos de efluente volátil.

Fig. 8 Celdas para gases, de 10 -
cm. de longitud (cilindro).

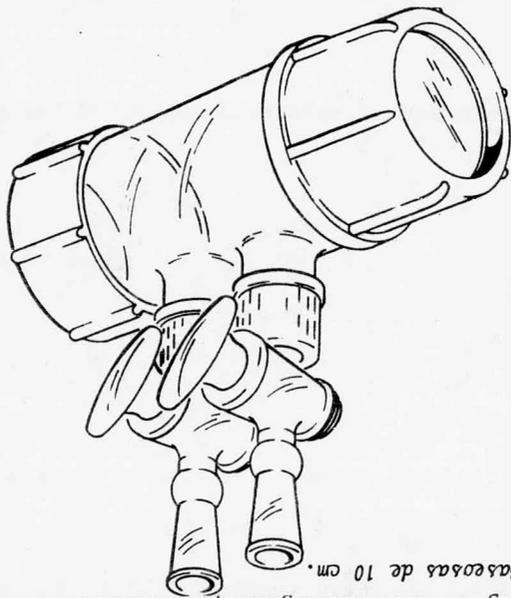
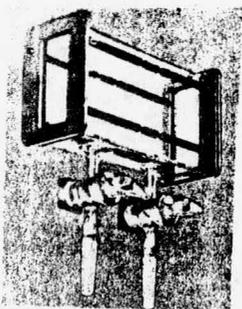


Fig. 8 Celda Rectangular para muestras
gaseosas de 10 cm.



2.- Los líquidos pueden ser examinados puros o en solución.

Los líquidos puros son examinados entre placas de sal sin ningún espacio. Prensando una muestra líquida entre placas planas producen una película de 0.01 mm de espesor o menos, la obtención de placas se tendrán -- juntas por capilaridad. Las muestras requeridas son de 1-10 mg. Las muestras gruesas de líquidos puros usualmente absorben muy fuerte para producir un espectro satisfactorio. Los líquidos volátiles son examinados en celdas selladas con espacios muy finos. El AgCl y las placas KRS 5 pueden ser -- usadas para muestras que disuelven el NaCl. Recientemente el bajo costo -- de los cristales de AgCl los hace más convenientes y disponibles y permiten un análisis por vía del infrarrojo de películas finas de 0.025m, o 0.05m -- de camino recorrido.

Las soluciones son tratadas en celdas de 0.1-1mm de espesor. Son requeridas volúmenes de 0.1-1ml de soluciones al 0.05-10% para celdas desmontables y obtenibles rápidamente.

Una compensación de la celda, conteniendo solvente puro, esta en la luz referida. El espectro así obtenido corresponde al soluto excepto -- en las regiones en las cuales el solvente absorbe muy fuerte. Por ejemplo las muestras gruesas de CCl absorben fuertemente cerca a 800 cm^{-1} (12-50 -- milimicras); la compensación para esta banda es inefectiva ya que la absorción fuerte previene cualquier radiación de reacción del detector.

El solvente seleccionado debe estar seco y razonablemente transparente en la región de interés, deben de ser usados varios solventes. Un --

par común de solventes son CCl_4 y CS_2 . El tetracloruro de carbono está relativamente libre de la absorción en la frecuencia por encima de 1333 cm^{-1} (más corto que 7.5 milimicras). Mientras que el disulfuro de carbono muestra una pequeña absorción abajo de 1333 cm^{-1} (más largo que 7.5 milimi--cras). Las combinaciones de los solventes y los solutos que reaccionen deben de ser anulados. Por ejemplo, el disulfuro de carbono no puede ser --usado como solvente para aminas primarias o secundarias. Los aminoalcoholes reaccionan lentamente con el disulfuro de carbono y el tetracloruro de carbono; cuando solamente se dispone de muy poca muestra, se usan celdas de ultramicrocavidades en conjunto con un condensador de luz.

Las celdas más pequeñas comercialmente disponibles tienen un recorrido de aproximadamente 0.05 mm y una capacidad de cerca de 0.8 microli--tros. Un espectro puede así ser obtenido sobre unos cuantos microgramos -de muestra en solución. Cuando la volatilidad lo permite, el soluto puede ser recobrado para examinación por otras técnicas espectrofotométricas.

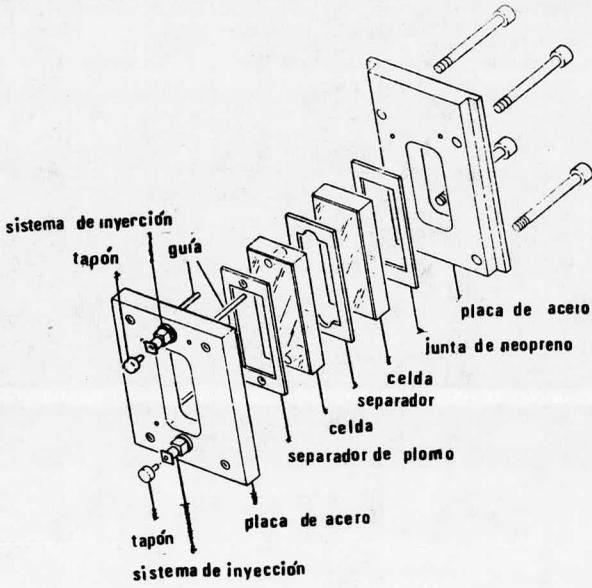


Fig. 10 Montaje de una Celda semi permanente para líquidos ó disoluciones.

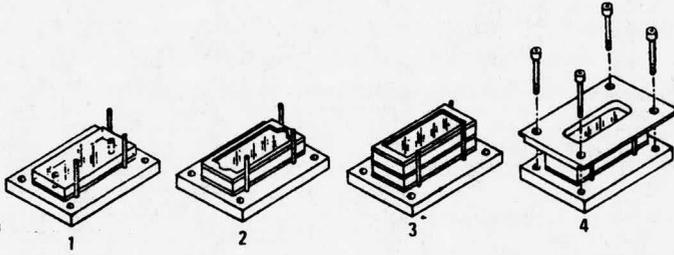


Fig. 11 Montaje por partes de una célula semipermanente para líquidos ó disoluciones.

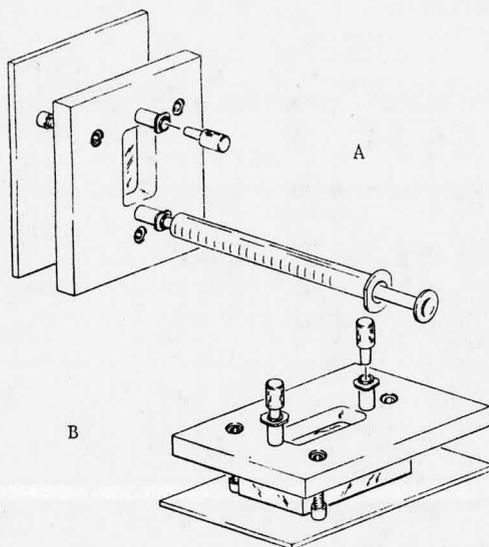


Fig. 12 Celdas de espesor fijo para --
líquidos ó disoluciones.

3.- Los sólidos son usualmente examinados como un polvo, ~~en~~ en un disco prensado o ~~en~~ en una película cristalina depositada.

Los polvos son preparados moliendo completamente de 2-5 mg de un sólido en un mortero liso de agata. El molienda se continúa después de la adición de una o dos gotas de aceite. Las partículas suspendidas deben de ser menores de 2 milimicras para anular la excesiva difusión de radiación. El polvo es examinado como una película fina entre placas finas de sal. El nujol (un aceite del petróleo de ebullición alta) es usa do comunmente como un agente molidor.

Cuando las bandas de hidrocarburos se interfieren con el espectro se usa fluoroluble (un polimero halogenado completamente que contiene flúor y cloro), o hexaclorobutadieno. El uso de ambos agentes moleadores nujol y fluoroluble hace posible una exploración, esencialmente libre de bandas de interferencia, por encima de la región de 1600 cm^{-1} .

La técnica del disco prensado depende sobre todo del factor sequedad, el bromuro de potasio pulverizado (u otros haluros de metales alcalinos) puede ser comprimido bajo presión al vacío para formar discos transparentes. La muestra (0.5-1.0 mg) esta mezclada con 100 mg aproximadamente de secante, el bromuro de potasio. La mezcla puede ser efectuada por completo moliendo un mortero de agata lisa, o más eficientemente, con un pequeño molino vibratorio redondo, o por liofilización.

La mezcla es prensada en un disco transparente, con un troquel -- especial, bajo una presión de 5-7 toneladas por pulgada cuadrada. La calidad del espectro depende sobre todo de la cantidad de la mezcla y la reducción de las partículas suspendidas a 2 milimicras o menos. Los microdiscos, -- 0.5-1.5mm de diámetro, pueden ser usados con un condensador de luz.

La técnica del microdisco permite examinar muestras tan pequeñas como un microgramo. Las bandas próximas a 3448 cm^{-1} y 1639 cm^{-1} debido a la humedad, frecuentemente aparecen en espectros obtenidos por la técnica del disco prensado.

El uso de discos o píldoras de bromuro de potasio han sido fre-

cuentemente anulados a causa de la dificultad que hay para hacer buenas pil-
 doras. En tales técnicas de bromuro de potasio es más conveniente - -
 el mini - disco que produce un procedimiento simple; la mezcla mues-
 tra KBr es colocada en la porción del ensamble de la tuerca con un perno.

El segundo perno se introduce por el otro extremo de la tuerca y-
 se aplica una presión apretando las tuercas con llaves al mismo tiem-
 po. Para la excesiva dispersión de luz. La orientación específica del - -
 cristal puede conducir a un espectro diferente del observado.

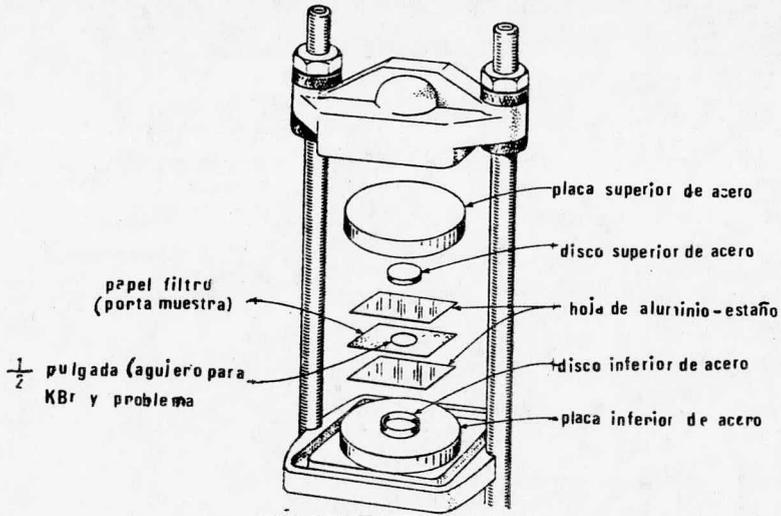


Fig. 13. Papel Filtro Sandwich para
 KBr (Pellets.)

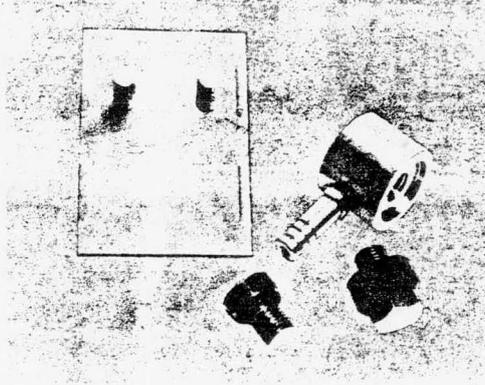


Fig. 14 Celda para KBR.
(Mini discos).



Fig. 15 Celda para KBR (discos)

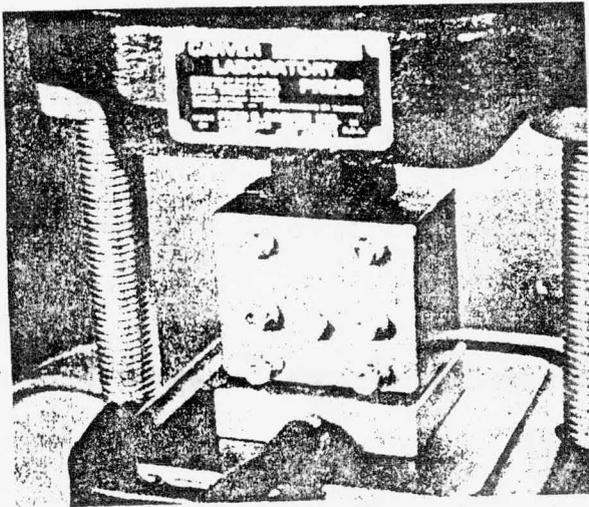
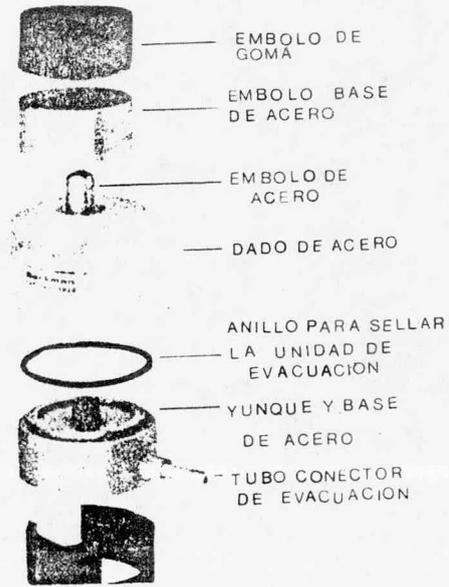


Fig. 16 Celda y Prensa Hidráulica para hacer discos de KBr.

La orientación de un cristal específico puede conducir a la diferenciación de un espectro diferente del observado por partículas orientadoras ocasionalmente tal como existen en un disco de polvo o de haluro.

La técnica de la película depositada es usada particularmente para obtener espectros de resinas y plásticos. Se ha de tener cuidado de tomar la muestra libre del solvente por tratamiento al vacío o por calentamiento moderado.

Una técnica conocida como reflexión total atenuada o reflexión espectroscópica interna es actualmente válida para obtener espectros cualitativos de sólidos no considerables en grosor. La técnica depende sobre todo de el hecho de que una luz que fácilmente es reflejada internamente de la superficie de un medio transmisor pasa a una distancia corta mas allá de la reflexión límite para el medio transmisor, como una parte de el proceso de reflexión. Si un material (ejem. la muestra) de más bajo índice de refracción que el medio transmisor, es puesto en contacto con la superficie de reflexión, la luz pasa a través del material de una poca micras de espesor, produciendo un espectro de absorción. Una extensión de la técnica se suministra durante múltiples reflexiones internas a lo largo de la superficie de la muestra. La técnica de la múltiple reflexión interna resulta en un espectro con intensidades comparables al espectro de transmisión.

En general, una solución diluida en un solvente no polar suministra el mejor espectro (que está menos deformado).

Los compuestos no polares dan esencialmente el mismo espectro en la fase condensada (que es líquido puro, un polvo, un disco de KBr o una película) como lo dan en los solventes no polares.

Los compuestos polares, sin embargo, frecuentemente muestran efectos de enlaces de hidrógeno en la fase insoluble en solventes no polares, y el espectro ha de ser obtenido también en la fase condensada, o en un solvente polar; el más reciente introduce la posibilidad de enlaces de hidrógeno solvente-soluto.

Un cuidado razonable es que debe de ser tomado el tratamiento con celdas de sales y planas. Se usaran muestras libres de humedad. Los dedos no deben tocar las superficies ópticas, se tendrá cuidado de prevenir la contaminación con silicones, los cuales son difíciles de quitar y tienen modelos de absorción fuertes.



Fig. 17 Celdas demontables para (MULL)

TABLAS DE FRECUENCIAS CARACTERISTICAS:

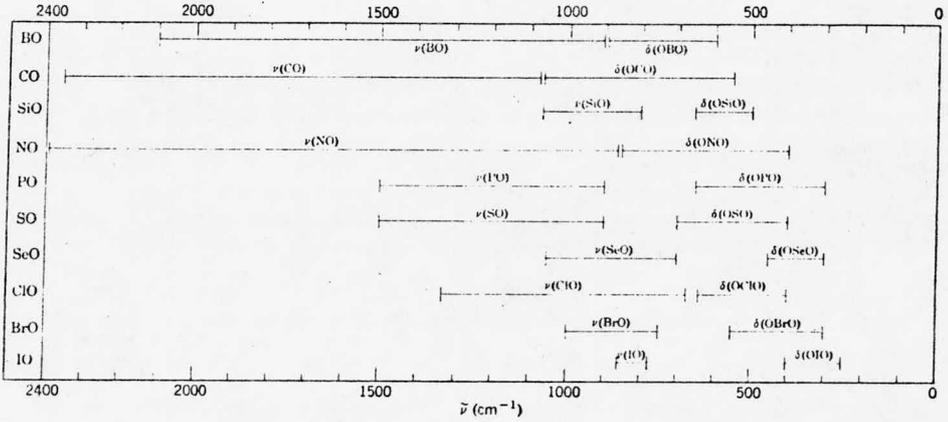


TABLA (3) TABLA DE FRECUENCIAS DE OXIGENO STRETCHING Y BENDING.

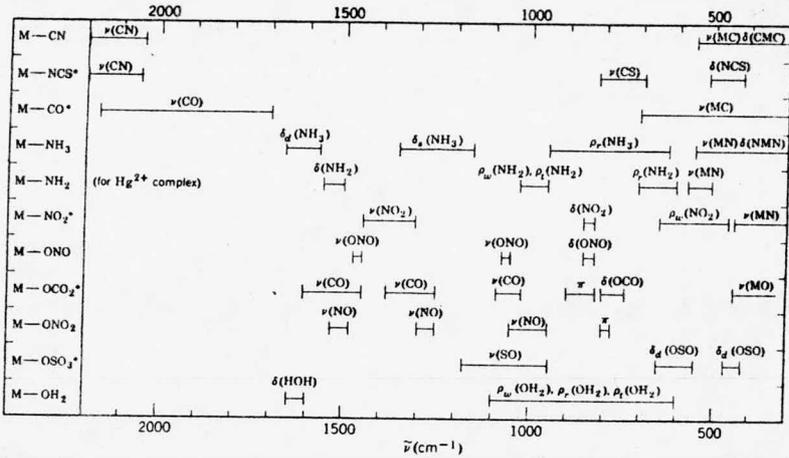


TABLA (4) FRECUENCIAS CARACTERISTICAS DE METAL-COMPLEJOS

III GENERALIDADES DE INORGÁNICA

Debido a que el trabajo trata sobre elementos de transición, es necesario que se de una revisión a la estructura electrónica de ellos. Se sabe que la estructura electrónica se basa en los siguientes principios y reglas básicamente.

- 1.- Principio de incertidumbre de Heisenberg
- 2.- Principio de exclusión de Pauli
- 3.- Principio de Aufbau
- 4.- Regla de Hund.

Para poder entender mejor estos principios y reglas se mencionará el contenido de cada uno de estos:

1.- El principio de incertidumbre de Heisenberg dice: Que no se puede saber la posición y la velocidad del electrón simultáneamente.

2.- El principio de exclusión de Pauli se puede enunciar de la siguiente manera: No es posible tener dos electrones con sus cuatro números cuánticos iguales en el mismo átomo.

3.- El principio de Aufbau: Expresa, que para construir un átomo multielectrónico, se puede colocar sus electrones en un conjunto de orbitales formalmente análogos al del átomo de hidrógeno, siguiendo el orden de energías de-

crecientes y teniendo en cuenta el principio de exclusión de Pauli.

4.- La regla de Hund: Expresa, que un elemento es más estable si sus orbitales están llenos, semillenos o vacíos y además dice que deben entrar de uno en uno, desapareados, hasta llenar todos los orbitales y después empiezan a aparearse.

Ahora bien revisando cada uno de los principios se tiene: Según Heisenberg solo se puede saber la probabilidad de encontrar el electrón, en un determinado punto por medio de la ecuación de onda:

$$P = \Psi (X, Y, Z) \Psi^* (X, Y, Z)$$

Donde P es la probabilidad de encontrar el electrón, Ψ = relacionado con la probabilidad de encontrar el electrón en ese punto. Ψ^* es el complejo conjugado de Ψ ya que puede tomar valores imaginarios, de (X, Y, Z) que son sus coordenadas.

Las propiedades de un electrón situado alrededor de un núcleo con carga positiva puede definirse mediante una ecuación que relaciona la energía del electrón y sus propiedades ondulatorias en función de la amplitud. Función de la amplitud; esta función de onda se denomina orbital atómico suele decirse que el electrón está situado en el orbital. Aparte en todo sistema formado por un solo electrón existe un orbital de energía mínima que constituye el estado fundamental de dicho electrón. Los demás orbitales tendrán valores energéticos superiores y determinados por la ecuación de onda. Para clasificar y describir los orbitales se utilizan tres números o índices, que suelen simbolizarse como-

n , l y m .

El número cuántico principal, n , es siempre un número entero y positivo que toma valores de 1, 2, 3, 4, 5, 6,

El número cuántico azimutal " l " puede tener valores desde cero hasta $(n-1)$ además nos da la forma del orbital " m ": Es el número cuántico magnético, puede adoptar cualquier valor entero entre $(+l, \dots, 0, \dots, -l)$ indicando también el número de orbita en ese átomo.

Una cuarta propiedad, es el espín del electrón o (giro) (s) cuyos valores son, $s = +1/2$ ó $s = -1/2$.

Para poder entender mejor los cuatro números cuánticos se ilustra con algunos ejemplos:

$$n = 1$$

$$l = 0$$

$$m_0 = 0 \quad s$$

$$s = +1/2$$

 1 orbital por lo tanto 2 e⁻.

$$n = 2$$

$$l = 0, 1$$

$$m_0 = 0 \quad s$$

$$m_1 = 1, 0, -1 \quad 3p$$

$$s = +1/2$$

 4 orbitales o sea 8 e⁻

$$n = 3$$

$$l = 0, 1, 2$$

$$m_0 = 0$$

s

$$m_1 = 1, 0, -1$$

3p

$$m_2 = 2, 1, 0, -1, -2$$

5d

$$s = \pm 1/2$$

 9 orbitales por lo tanto $18 e^-$

$$n = 4$$

$$l = 0, 1, 2, 3$$

$$m_0 = 0$$

s

$$m_1 = 1, 0, -1$$

3p

$$m_2 = 2, 1, 0, -1, -2$$

5d

$$m_3 = 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3$$

7f

$$s = \pm 1/2$$

 16 orbitales o sea $32 e^-$

Tabla 5. Disposición de los electrones de los elementos de número átomo del --
1 al 30.

Capa		K		L			M			N			
Subcapa		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f		
No	elem.												
At													
1	H	1											
2	He	2											
3	Li	2	1										
4	Be	2	2										
5	B	2	2	1									
6	C	2	2	2									
7	N	2	2	3									
8	O	2	2	4									
9	F	2	2	5									
10	Ne	2	2	6									
11	Na	2	2	6	1								
12	Mg	2	2	6	2								
13	Al	2	2	6	2	1							
14	Si	2	2	6	2	2							
15	P	2	2	6	2	3							
16	S	2	2	6	2	4							
17	Cl	2	2	6	2	5							
18	Ar	2	2	6	2	6							
19	K	2	2	6	2	6		1					
20	Ca	2	2	6	2	6		2					
21	Sc	2	2	6	2	6	1	2					
22	Ti	2	2	6	2	6	2	2					
23	V	2	2	6	2	6	3	2					
24	Cr	2	2	6	2	6	4	1					
25	Mn	2	2	6	2	6	5	2					
26	Fe	2	2	6	2	6	6	2					
27	Co	2	2	6	2	6	7	2					
28	Ni	2	2	6	2	6	8	2					
29	Cu	2	2	6	2	6	9	1					
30	Zn	2	2	6	2	6	10	2					

Forma de los Orbitales s, p, d, f .

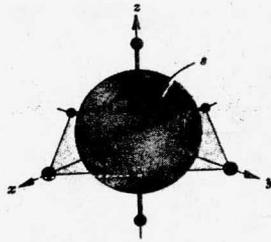


Fig. 5-3

Fig. 17 a Orbitales "s"

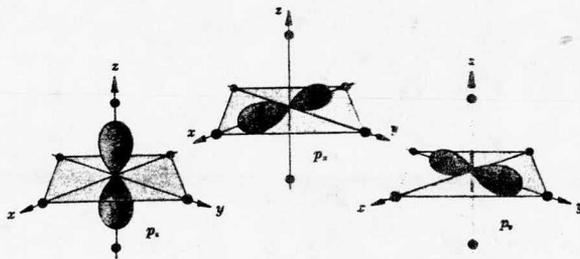


Fig. 17 b Orbitales "p"

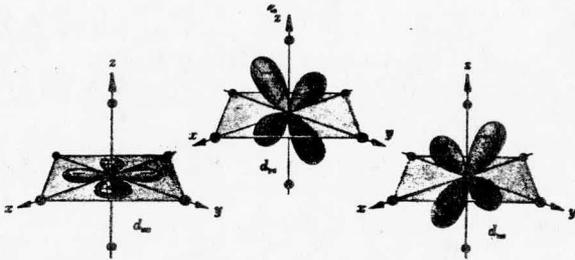
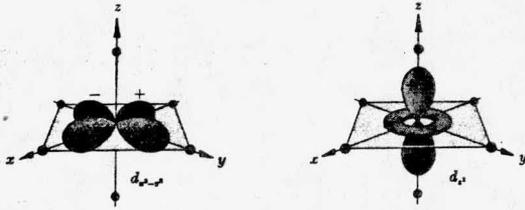


Fig. 17 c Orbitales d

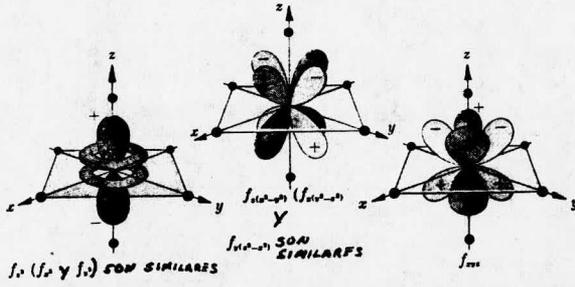


Fig. 17 d Orbitales "f".

Tomando como base la tabla periódica se puede sacar las siguientes conclusiones:

Todos los metales alcalinos tienen una configuración s^1 y en última orbital es esférico. Por lo tanto su valencia es I y sus estados de oxidación de 0 y 1^+ .

En cambio los alcalinos terrosos, tienen una configuración s^2 ya que tienen $2e^-$ en su última orbita o sea que su valencia es (2) y su estado de oxidación de 0 y 2^+ .

En el primer caso pueden trabajar con un electrón que son los de menor energía y la diferencia de potencial no existe aunque teóricamente la valencia I y el edo. I, no puede existir ya que son de menor energía.

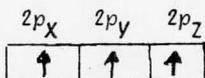
Algunos ejemplos sobre valencias y estados de oxidación:

	Valencia	edo. de oxidación
Mn^{2+}	2	II ó 2^+
MnO_4^-	1	VII ó 1^+
$Cr_2O_7^{=}$	2	VI ó 6^+

Ya con todos estos conceptos se puede saber qué tan estable es un elemento, tomando en cuenta su estructura electrónica y aplicando la regla de Hund.

En este caso solo se mencionará los elementos de la primera serie de transición y su estado de oxidación mas estable. Por lo tanto se estudiarán -- desde un punto de vista cuando estan en un campo débil o sea que no se modifica

Cuando cierto número de electrones ocupan orbitales de energía equivalente, estos se reparten en tal forma, que existe un máximo de dispersión de la nube de la carga total en todo el átomo. Por lo tanto 3 electrones en el nivel 2p podrían distribuirse de la siguiente forma.



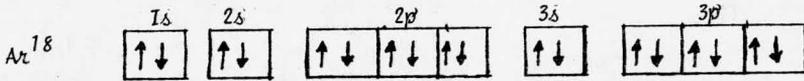
Este principio de mínimo apareamiento de electrones en orbitales de energía equivalente, se conoce como la primera regla de Hund. La energía asociada con el mínimo apareamiento se denomina intercambio energético.

Con estas bases se puede ver que existe una relación directa entre el orden de entrada de electrones a los orbitales atómicos y la tabla periódica.

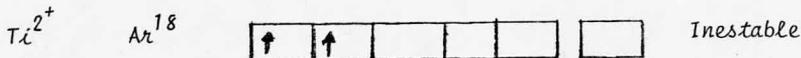
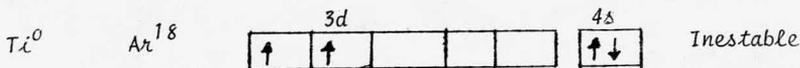
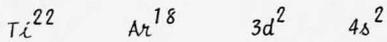
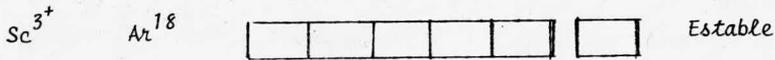
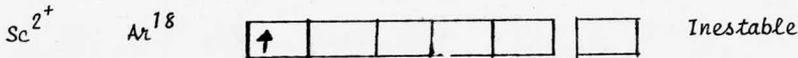
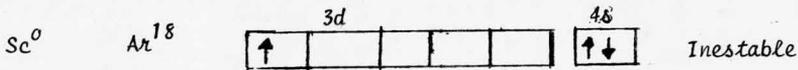
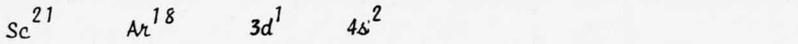
Tabla # 6

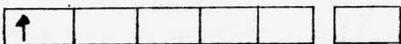
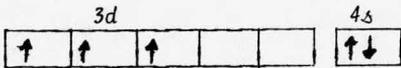
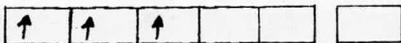
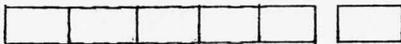
la estructura del ion central.

Estructura electrónica del argón (Ar).

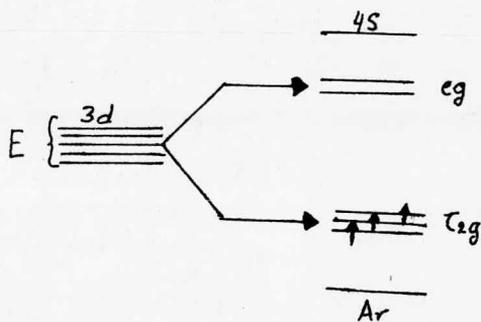


En la estructura electrónica se va a usar el Kernel del elemento, para todos los elementos de la primera serie de transición se ocupará el Ar como Kernel.

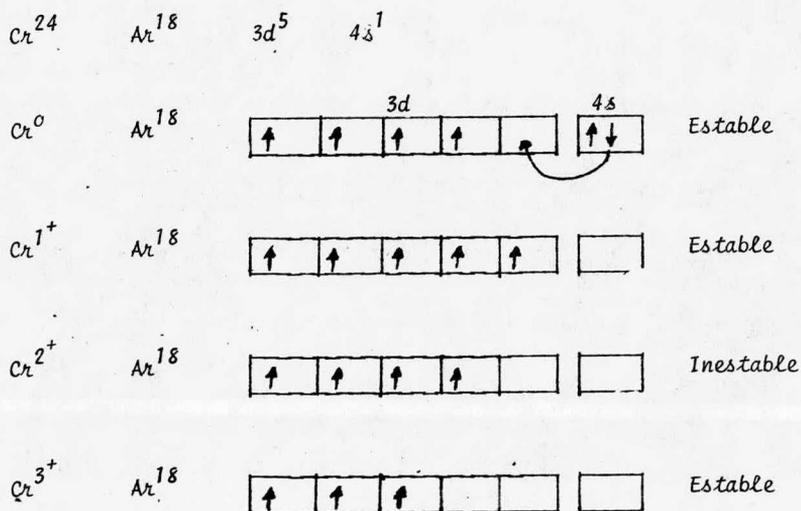


Ti^{3+}	Ar^{18}		Inestable
Ti^{4+}	Ar^{18}		Estable
V^{23}	Ar^{18}	$3d^3 \quad 4s^2$	
V^0	Ar^{18}		Inestable
V^{2+}	Ar^{18}		Estable
V^{5+}	Ar^{18}		Estable

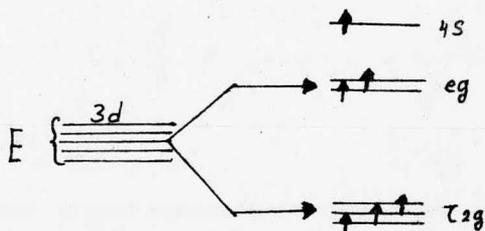
Para poder establecer la estabilidad del V^{2+} se tendra que valer -- del desdoblamiento de los orbitales "d" que son pentadegenerados debido a que el V^{2+} sufre la influencia de la teoría del campo ligando (T.C.L.).



Desdoblamiento de los orbitales d



Para poder establecer la estabilidad del Cr^0 , Cr^{1+} y Cr^{3+} se debe -- estudiarlos en base a la teoría de campo L. y la regla de Hund.



Desdoblamiento de los orbitales "d"

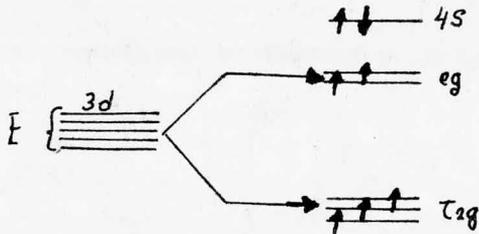
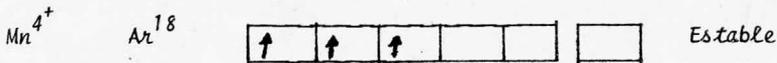
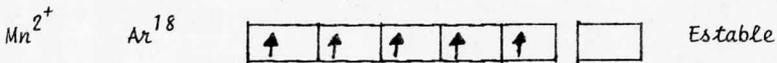
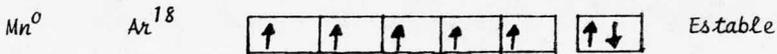
Se puede dar unos ejemplos de estabilidad del cromo:

Cr^{4+} es inestable

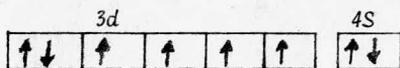
Cr^{6+} es estable, en el cromo existe el estado de oxidación VI pero no la valencia.

De aquí en adelante los elementos con número atómico de 25, 26, 27, - 28, 29 y 30, siguen la regla anterior (Regla de Hund y T.C.L.).

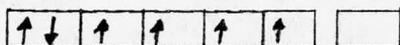
Mn^{25} Ar^{18} $3d^4$ $4s^2$



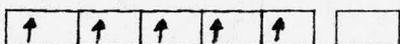
Desdoblamiento de, los orbitales "d"

Fe^{26} Ar^{18} $3d^6$ $4s^2$ Fe^0 Ar^{18} 

Inestable

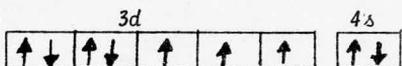
 Fe^{2+} Ar^{18} 

Inestable

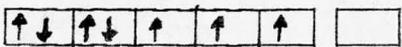
 Fe^{3+} Ar^{18} 

Estable

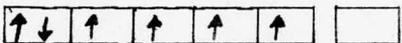
Este elemento presenta doble configuración una de campo ligando fuerte y uno de campo ligando débil. De aquí que el Fe^{2+} en campo ligando fuerte es estable.

 Co^{27} Ar^{18} $3d^7$ $4s^2$ Co^0 Ar^{18} 

Inestable

 Co^{2+} Ar^{18} 

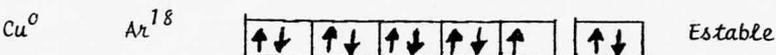
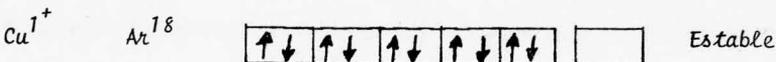
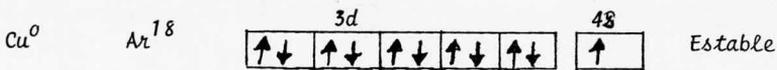
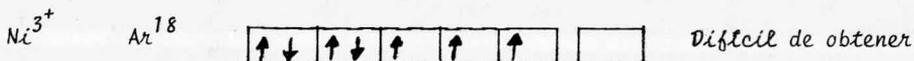
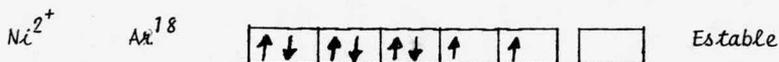
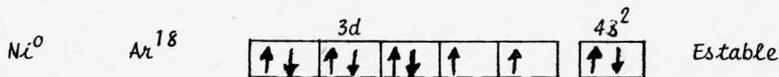
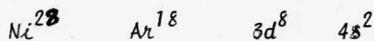
Inestable

 Co^{3+} Ar^{18} 

Inestable

Como se ve en las estructuras electrónicas ninguno de los estados de oxidación del cobalto es estable, pero el cobalto en su estado nativo se usa para cobaltados y no se oxida, debido a que el O_2 no es capaz de oxidarlo. Su es

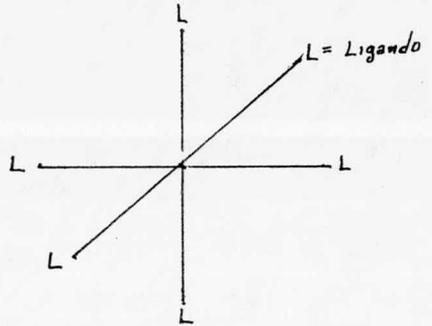
estructura es inestable, en presencia de HNO_3 pasa a Co^{2+} y puede llegar hasta Co^{3+} con H_2O_2 al 30%.



El Cu^{1+} es estable pero es muy raro, y en el Cu^{2+} se explica su estabilidad usando el modelo de la teoría de campo ligando.

- El Cu^0 estable presenta una estructura octaédrica
- El Cu^{1+} estable presenta una estructura tetraédrica
- El Cu^{2+} estable presenta una estructura cuadrado plano

La estructura depende del tamaño del ligando y la electronegatividad de estos.



Zn^{30} Ar^{18} $3d^{10}$ $4s^2$

Zn^0 Ar^{18}

↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
----	----	----	----	----	----

↑↓

 Estable

Zn^{2+} Ar^{18}

↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
----	----	----	----	----	----

 Estable

TEORÍA DEL CAMPO LIGANDO (T.C.L.): Es la influencia que ejerce el ligando con el átomo central.

Dependiendo del tipo del ligando puede modificar o no la estructura electrónica en base a la (T.C.L.).

Cuando un ligando modifica la estructura electrónica es un ligando fuerte, cuando el ligando es débil no es capaz de modificar la estructura electrónica.

Y partiendo de estos conceptos se puede saber la estabilidad del elemento con determinado tipo de ligando que pueden ser de una gran variedad.

Ejemplos de lig. de Campo fuerte y débil.

Campo fuerte

CN^-

X^-

Campo débil

H_2O

PARAMAGNETISMO Y DIAMAGNETISMO

En realidad la mayoría de los elementos de transición son paramagnéticos.

Las sustancias son paramagnéticas cuando son atraídas por un campo magnético. Generalmente se puede definir paramagnetismo como la presencia de electrones no apareados, en iones, átomos o moléculas, ya que cada uno de estos poseen un momento paramagnético definido, que existe en ausencia de todo campo magnético exterior.

Una sustancia es diamagnética cuando es repelida por el campo magnético exterior o sea que posee electrones no apareados.

El comportamiento diamagnético se debe a pequeños momentos magnéticos inducidos por el campo exterior. Por lo tanto no existen en ausencia de campo.

Las propiedades paramagnéticas y diamagnéticas fueron calculadas por la técnica de Guoy (11).

Momentos magnéticos de spin para diversos números de electrones no apareados (12).

Número de electrones no apareados	S	μ_S MB
1	1/2	1.73
2	1	2.83
3	3/2	3.87
4	2	4.90
5	5/2	5.92
6	3	6.93
7	7/2	7.94

TABLA No. 8

Se presentan tablas con valores de momentos magnéticos experimentales-- y teóricos. (13).

MOMENTOS MAGNETICOS DE IONES DE LA 1a. SERIE DE TRANSICION

Ion	e^-	3d	e^- desapareados	Momento magnético calculado (spín)	Momento magnético observado
V^{3+}		2	2	2.83	2.7-2.9
Cr^{3+}		3	3	3.88	3.7-4.0
Mn^{3+}		4	4	4.90	4.8-5.0
Fe^{3+}		5	5	5.92	5.2-6.0
Mn^{2+}		5	5	5.92	5.2-6.0
Co^{2+}		7	3	3.88	4.4-5.2
Ni^{2+}		8	2	2.83	2.9-3.4
Cu^{2+}		9	1	1.73	1.8-2.2
Zn^{2+}		10	0	0.0	0.0
Ti^{4+}		0	0	0.0	0.0

Tabla No. 9

PREDICION DE MOMENTOS MAGNETICOS DE COMPUESTOS DE METALES DE LA PRIMERA SERIE DE TRANSICION

Elemento	Iones	dsp^2 planar	dsp^3 octaédral
Ti^{IV}	0	0	0
V^{III}	2.8	2.8	2.8
Cr^{III}	3.9	3.9	3.9
Mn^{III}	4.9	4.9	4.9
Mn^{II}	5.9	3.9	1.7
Fe^{III}	5.9	3.9	1.7
Co^{III}	4.9	2.8	0
Co^{II}	3.9	1.7	0
Ni^{II}	2.8	0	
Cu^{II}	1.7		
Zn^{II}	0		

Tabla No. 10

COMPUESTOS DE COORDINACION

Se comenzará por definir que es un complejo o compuesto de coordinación: cuando un átomo o ion central M, se une con uno o más ligantes, L, L" etc. para formar una especie química de tipo ML_1L_1, L'', \dots . Tanto M, como los ligantes y el complejo resultante pueden llevar carga.

El número de ligandos unidos o un ion metálico central está determinando por una serie de factores, entre los que se cuentan el tamaño del ion metálico. Este debe ser suficientemente grande para poder acomodar a su alrededor los ligandos a la distancia apropiada de enlace. Para una determinado número de coordinación existe una proporción (radio del ion central): (radio de los ligandos) óptimo, por debajo de la cual los ligandos no pueden situarse debidamente.

Tomando en cuenta estos factores, normalmente los átomos del segundo período, litio a flúor, son lo bastante grandes para acomodar sólo cuatro ligandos en forma tetraédrica. Los elementos pueden presentar número de coordinación seis. Y aún mayor en los últimos períodos. El número de coordinación ocho es perfectamente posible para los elementos 4f, 5f, 3d, 4d, 5d, y 6d.

Número de coordinación y simetría.

El número de coordinación de dos no es muy común, los mejores ejemplos son algunos complejos de Cu^{+1} , Ag^{+1} , Au^{+1} , y Hg^{+1} .

El número de coordinación de tres es muy raro. Sin embargo algunos elementos livianos lo presentan; Ejm. HgI^{-3} .

Número de coordinación cuatro:

Todas las especies tetraédricas son lábiles. Las especies cuadradas del platino (elemento 5d) son muy inertes, lo que significa que la energía de activación del proceso es alta. Como las especies hexacoordinadas, las que tienen número de coordinación cuatro pueden seguir varios mecanismos de sustitución.

La coordinación de cinco es rara.

La coordinación de seis, de configuración geométrica regular, el octaedro, pero frecuentemente se encuentra también con distorciones. Ejm. Complejos de Cr (III) y Co III.

Números de coordinación de más de seis ligandos. De los cuales se conocen números de coordinación de 7, 8, y 9.

A los ligandos se pueden dividir en:

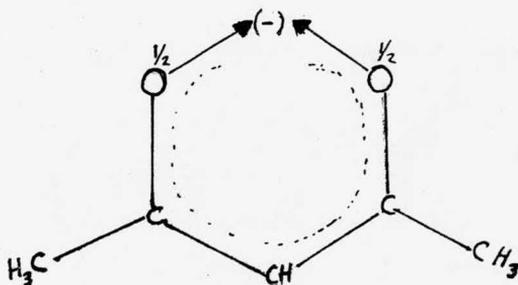
- a.- Monodentados
- b.- Bidentados
- c.- Tridentados
- d.- Más de tres son polidentados

De acuerdo con el número de átomos que pueden servir como donantes.

A los ligantes polidentados cuya estructura permite la combinación de dos o más donantes al mismo ion metálico en forma simultánea, cerrando así uno o más anillos se les denomina ligantes quelatantes los cuales constituyen la clase más importante entre los ligantes polidentados. La

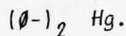
La acetilacetona se encuentra considerado como ligando bidentado.

ión acetilacetono (Acac^-)



Compuestos Organometálicos

Se llaman compuestos organometálicos aquéllos en los cuales existen átomos de carbono pertenecientes a un grupo orgánico directamente ligados a átomos metálicos, por Ejemplo.

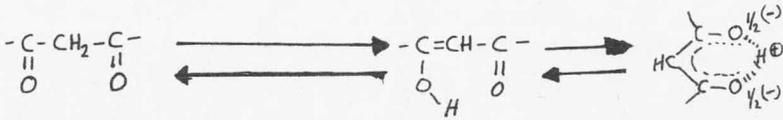


DICETONAS

Existe una gran variedad de compuestos de iones metálicos con las dicetonas, $\{\text{R}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{COR}\}$, cuyas características y propiedades de sus derivados están dados en términos de la teoría de coordinación de Werner (19)

En la forma enólica las β dicetonas tienen un átomo de hidrógeno, --

que puede ser reemplazado por un metal formando el quelato correspondiente con el oxígeno cetónico.

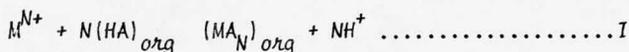


IV TEORIA DE EXTRACCION DEL METAL QUELATO POR SOLVENTES ORGANICOS

La extracción por solventes orgánicos de metal-quelato puede ser - - descrita en forma general tomando en cuenta los siguientes parámetros.

- 1.- Influencia del pH
- 2.- Influencia y concentración del reactivo orgánico
- 3.- Influencia de agentes enmascarantes
- 4.- Influencia de la constante K_{HA} y el coeficiente de partición P_{HA^-} en el reactivo orgánico.
- 5.- La solubilidad del metal-quelato
- 6.- La influencia del solvente orgánico
- 7.- La estabilidad del complejo quelatante

Se toma en cuenta el ion metálico M^{N+} que reacciona con el reactivo orgánico HA dando un quelato MA_N que es distribuido aproximadamente en 2 fases - conforme la ecuación:

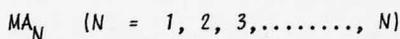


La K de equilibrio esta dada por:

$$K = \frac{[MA_N]_{org}}{[M] [MA]_{org}^N} \frac{[H]^N}{N} \dots\dots\dots 2$$

Donde la extracción a una temperatura específica depende de la fuerza iónica de la fase acuosa (Rara vez de la fuerza iónica de la fase orgánica).

Bajo ciertas condiciones la ecuación 2 puede expresar directamente la distribución proporcional del metal, que es de principal interés en los procedimientos de separación, así mismo la concentración de las especies metal-quelato, donde:



y de los complejos $M(OH)_p$.

Tomando esto en cuenta se puede eliminar de la ec. 2 : concentración del catión e introduciendo (q).

$$K = q \frac{[H^+]^N}{[HA]_{org}^N} \dots\dots\dots 3$$

Donde q es la distribución proporcional del metal aproximadamente de las dos fases miscibles, de esta ecuación se mantiene constante la concentración de reactivo y la distribución del metal en función del pH donde la cte. K se puede calcular y q puede ser evaluada en función de HA_{org} y pH.

Del punto de vista analítico un valor más importante que q es el porcentaje del metal extraído E, el cuál es proporcionalmente relativo conforme la ecuación.

$$E = \frac{100 q}{q + (V/V_{org})} \dots\dots\dots 4$$

Donde V , V_{org} representa el volumen de la fase acuosa y orgánica respectivamente y sacando logaritmos de la ec. 3 y 4.

$$\log q = \log K + N_{pH} + N \log [HA]_{org} = \log E \frac{V}{V_{org}} - \log (100E) \text{ ec. 5.}$$

La ecuación anterior puede quedar:

$$- \frac{\log K}{N} = pH - \frac{(\log q)}{N} + \log [HA]_{org} = (pH)_{1/2} \quad 1.0 \text{ Molar} \dots 6$$

Donde las ecuaciones 5 y 6 representarán las curvas de % de extracción contra pH, tomando en cuenta que:

$$- \frac{\log K}{N} = pH$$

Cuando se ha extraído el 50% el valor de $(q=1)$ a una concentración 1-Molar.

En las curvas calculadas el p^H es evaluado a $p^H (1/2) = 1.0 \text{ Molar}$ según (20,21).

En la tabla 1 se encuentra el % de metal extraído, E , por $V = V_{org}$ y los correspondientes valores de (q) calculados por la ecuación 3 y 4 según (23) para iones metálicos monovalentes $N = 1$, divalentes $N = 2$, trivalentes $N = 3$ y tetravalentes $N = 4$, que en función del pH presenta un incremento proporcional en cada uno de los cuales si es mono, di, tri y tetra del ion metálico. Por lo tanto las curvas de extracción son de verdadera importancia.

Tabla No. 11

		N = 1		N = 2		N = 3		N = 4	
		E	q	E	q	E	q	E	q
pH 1/2	- 1.0	9.1	0.1	1.0	0.01	0.1	0.001	0.01	0.0001
pH 1/2	- 0.5	24.1	0.32	9.1	0.1	3.1	0.032	1.0	0.01
pH 1/2		50.0	1.0	50.0	1.0	50.0	1.0	50.0	1.0
pH 1/2	- 0.5	75.9	3.2	90.0	10.0	96.9	32.0	99.0	100.0
pH 1/2	- 1.0	99.9	10.0	99.0	100.0	99.9	10 ³	99.99	10 ⁴

En la tabla 11 se pueden encontrar las constantes de ionización de --
la acetilacetona (HAA).

Tabla No. 12

pH	Raíz cuadrada de la fuerza iónica	H ⁺ moles /L	H R moles/L	H ₂ R ⁺ moles/L	K
0.0	1.0	1.0	1.23	0.22	5.6
0.5	0.562	3.16 X 10 ⁻¹	1.50	0.103	4.6
1.0	0.316	0	1.65	0.035	4.7
0.3	0.708	5.01 X 10 ⁻¹	1.41	0.137	5.2
				AV.	5.0

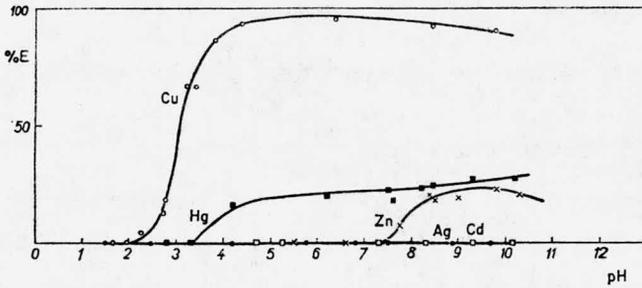


Fig. 18 Efecto del pH en la extracción de Cu (II), Ag (I), Zn (II), Cd (II), y - - Hg (II) por HAA - benceno 0.1 M Co, (○ Cu, ● Ag x Zn, □ Cd).

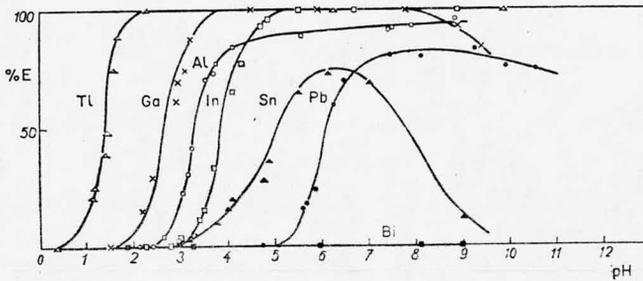


Fig. 19. Efecto del pH en la extracción - de Al (III), Ga (II), In (III) Ti (III) - Sn (II), Pb (II) y Bi (II), por HAA - Ben ceno 0.1M (○ Al, x Ga, □ In, ▲ Ti, △ Sn, ● Pb, ■ Bi.)

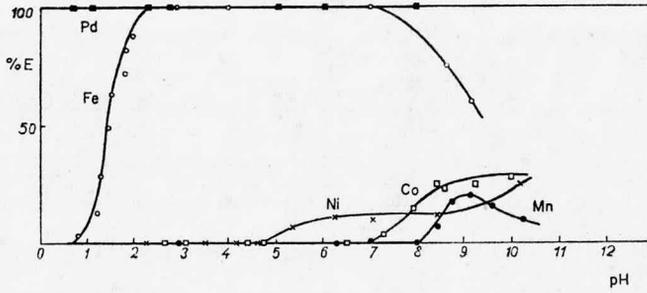


Fig. 20. Efecto del pH en la extracción de Mn (II), Fe (III), Ni (II), y Pd (II) por HAA - Benceno 0.1 M (● Mn, ○ Fe, □ Co, x Ni, ■ Pd).

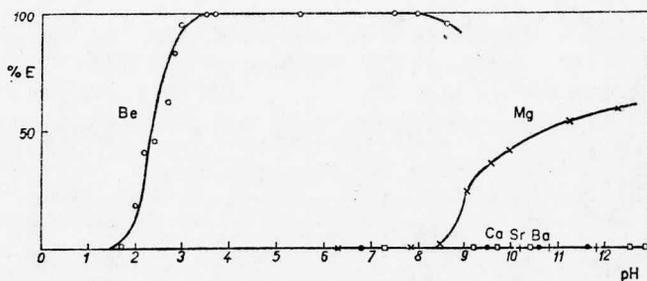


Fig. 21 Efecto del pH en la extracción - de Be (II), Mg (II), Ca (II), Sr (II), y Ba (II) por HAA - Benceno 0.1M (O Be, x Mg, □ Ca, ● Sr, + Ba)

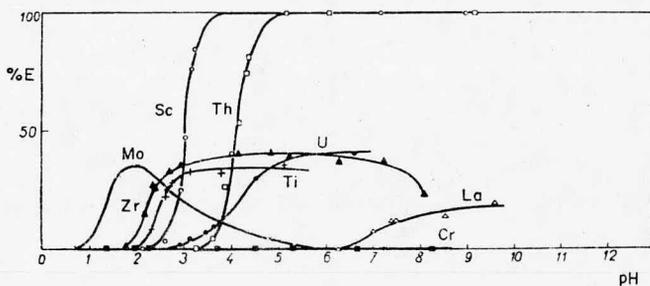


Fig. 22. Efecto del pH en la extracción de Sc (III), La (III), Ti (IV), Zr (IV), Th (IV), Cr (VI), Mo (VI), y V (VI), por HAA - Benceno 0.1M (O Sc, ▲ La, + Ti, ▲ Zr, □ Th, ■ Cr, x Mo, ● U).

ACETILACETONA. (HAA).

La acetilacetona (2, 4 pentadiona, diacetilmetano).- De PM = 100 es un líquido incoloro que tiene un punto de ebullición entre 135 - 137 a (745 mm. de Hg.), que es miscible en cloroformo, benceno y otros solventes orgánicos; - - siendo soluble en agua alrededor de 17.2 g/100 ml. a 20°C.

La acetilacetona comercial contiene de 2 - 15 % de ácido acético que puede ser eliminado agregando NaOH en lentejas colocándola a reflujo precedido de una destilación para obtener la HAA completamente pura. Otro metodo (20).

A continuación se presentan valores de solubilidad en función del pH y temperatura de varios ácidos para la HAA.

Tabla No. 13

SOLUBILIDAD DE LA ACETILACETONA EN FUNCION DEL pH Y TEMPERATURA		
Acido sulfurico ajustado a pHa 25° C		
pH	Absorbancia a 700 nm	Solubulidad de HAA en g/ml.
6.22	0.440	0.173
4.12	0.440	0.173
2.51	0.439	9.173
2.00	0.435	0.170
1.49	0.430	0.168
0.99	0.430	0.168
0.50	0.420	0.160
0.30	0.390	0.145

Acido sulfúrico ajustando el pH a 40° C

4.62	0.470	0.193
3.25	0.469	0.193
2.65	0.470	0.193
2.08	0.472	0.194

pH	Absorbancia a 700 nm	Solubilidad de HAA en g/ml.
1.62	0.470	0.193
1.00	0.465	0.190
0.50	0.469	0.186
0.13	0.443	0.175

Acido perclorhico ajustando el pH a 15°C.

5.55	0.440	0.173
4.91	0.439	0.173
3.00	0.442	0.173
2.53	0.440	0.173
2.21	0.445	0.176
1.87	0.444	0.175
1.55	0.449	0.180
1.00	0.450	0.186
0.45	0.485	0.200

V PARTE EXPERIMENTAL

TECNICA DE PREPARACION DE LOS ACETILACETONATOS

1. ACETILACETONATO DE Ti

Técnica.- Se coloca en un vaso de 250 ml una mezcla de acetilacetona cloroformo 1:1, la cual se pone en agitación constante durante unos minutos con un agitador magnético.

A está mezcla en agitación, se le agregan 5 ml de tetracloruro de titanio con mucho cuidado (se desprende Cl_2), la mezcla toma un color rojizo, pero al ajustar el pH a uno con HCl al 10% la mezcla adquiere un color amarillo naranja.

A la mezcla se le evapora el disolvente con un rotavapor obteniendo cristales amarillo-naranja, los cuales son recristalizados en éter anhidro, obteniendo 3.761g. de acetilacetonalo de titanio IV que corresponde 82.66% rendimiento teórico.

2.- Acetilacetionato de V (III).

Técnica.- Se prepara una solución de 2.5 g. de V_2O_5 en 100 ml. de HCl 1N, en un vaso de 250 ml, se pone a calentamiento y con agitación, con un agitador magnético.

A esta solución se le agrega una mezcla de HAA- cloroformo y con sosa al 10% y se ajusta el pH aproximadamente de 3, formando así un compuesto de co-

lor café, el cual es recristalizado en etanol absoluto obteniendo 3.82g de $V(\text{Acac})_3$ que corresponde al 78.81% del rendimiento teórico. (este producto es colocado en un frasco cerrado con atmósfera de nitrógeno para evitar que se descomponga. El compuesto absorbe 390 nm.

3. Acetilacetonato de Cr (III)

Técnica. Se coloca en un vaso de 250 ml, 2.5 g de nitrato de cromo en 100 ml de agua destilada colocándolo a ebullición y agitación constante durante 3 min, y procediendo a agregar en seguida una mezcla de HAA-cloroformo 1:1 ajustando el pH = 6 con sosa al 10%; a este pH se forma el acetilacetonato de cromo (III) de un color rojo-violeta, el cual es filtrado al vacío y recristalizado en etanol absoluto, obteniendo 3.249g. de $\text{Cr}(\text{Acac})_3$ que corresponde a 99.12% de rendimiento.

4. Acetilacetonato de Mn (II)

Técnica - Se colocan 2.5 g de cloruro de manganeso en 100 ml de agua destilada en un vaso de 250 ml.

Esta solución es puesta a ebullición y agitación etc., en seguida se le agrega una mezcla de HAA-cloroformo 1:1; se ajusta el pH a 10 con una solución de sosa al 10% y se continúa la agitación fuertemente hasta romper la emulsión obteniéndose así el complejo de color amarillo, el cual es filtrado y secado al vacío. Seco el producto es recristalizado en etanol absoluto obteniendo 3.13 g de $\text{Mn}(\text{Acac})_2$ que corresponde el 97.93% del rendimiento teórico.

5. Acetilacetonato de Mn III

Técnica.- Este complejo se obtiene por el mismo procedimiento que el de Mn II, solo que su extracción se hace en presencia de agentes oxidantes como el agua oxigenada, a un pH = 9 obteniéndose cristales de color café pardusco los cuales son recristalizados en etanol absoluto obteniendo 3.51g que corresponde al 78.89% del rendimiento teórico.

6. Acetilacetonato de Fe III

Técnica.- Se pesan 2.5g cloruro ferrico que son disueltos en 100 ml de agua destilada en un vaso de 250 ml. La solución es puesta en agitación constante agregándole una mezcla de cloroformo HAA 1:1 agitando fuertemente y ajustando el pH aproximadamente a 2 con ácido clorhídrico al 10%. La solución es colocada en un embudo de separación para separar el complejo que se encuentra disuelto en la fase orgánica, una vez separado se evapora el disolvente obteniendo cristales de color rojo que son recristalizados en etanol absoluto, con lo cual se obtiene 3.25g de Fe (Acac)₃ que corresponde al 99.5% del rendimiento teórico, este compuesto presenta una absorbancia máxima de 440 cm.

7. Acetilacetonato de Co II

Técnica.- Se prepara una solución con 2.5g de cloruro decobalto en 100 ml de agua destilada se ajusta hasta un pH = 7 con sosa al 10%, si se nota que se forma un precipitado se debe al hidróxido; en este caso se agrega una pequeña cantidad de HCl al 10%

hasta desaparecer el precipitado, todo esto se hace con agitación-cte. A esta solución se le agrega una mezcla de HAA- cloroformo -- 1:1, se agita hasta romper la emulsión, calentando un poco. A esta emulsión se le ajusta el pH = 8 hidróxido de sodio al 10% formando un precipitado de color rosa que es secado y filtrado al vacío en un embudo Buchner y recristalizado en metanol absoluto obteniéndose así 2.69g de agujas de color rosa claro, que corresponde al 96.29% del rendimiento teórico.

8. Acetilacetato de Co (III)

Técnica.- Se preparó una solución de 2.5g de cloruro de cobalto en 100 ml. de agua destilada en un vaso de 250 ml, al cual es puesto a ebullición durante 3 min.

La solución se agita con un agitador magnético y se le -- agrega una mezcla de cloroformo-HAA 1:1 mas 3 ml de agua oxigenada al 30% y se continúa agitando hasta ajustar el pH=7 con hidróxido de sodio al 10%, obteniéndose unos cristales de color verde oscuro, que son filtrados y secados al vacío en un embudo buchner.

El producto seco es recristalizado en etanol absoluto, absoluto, obteniendo 3.658g de $\text{Co}(\text{Acac})_3$ que corresponde a un rendimiento del 97.71%.

NOTA: "Todos los aniones interferentes pueden eliminarse por una simple extracción con HAA a un pH entre 0.3-2 a temperatura ambiente.

9. Acetilacetonato de Ni (II).

Se colocan en un vaso de 250 ml 2.5g de cloruro de níquel en 100 ml de agua destilada esta solución se calienta a ebullición durante 3 min.

Terminado el calentamiento se agita constantemente con un agitador magnético. Y se le agrega una mezcla de cloroformo-HAA 1:1 más sosa al 10% hasta ajustar el pH=6. Si se forma una emulsión, se agrega sal para que ayude a romper la emulsión; Terminada esta operación se decanta y se pone en un embudo de separación para separar el agua del complejo que se encuentra disuelto en el cloroformo, el disolvente es evaporado en un rotavapor y se obtienen cristales de color verde piestache que son recristalizados en metanol absoluto obteniendo 1.622g de Ni (Acac)₂ que corresponde al 60.03%.

10.- Acetilacetonato de Cu II

Se prepara una solución con 2.5g de cloruro cuproso disueltos en 100 ml de agua destilada y es colocada en un vaso de 250 ml y puesta a ebullición durante 3 min con agitación; a esta solución se le agrega una mezcla de cloroformo-HAA 1:1 a la cual se ajusta el pH=4 con ácido aclorhídrico al 10%, obteniéndose agu-

jas de color azul cielo, que son filtradas y secadas al vacío.

Va secas son recristalizadas en etanol absoluto obteniendo 2.653g de $\text{Cu}(\text{Acac})_2$ que corresponde a un 98.3% del rendimiento teórico.

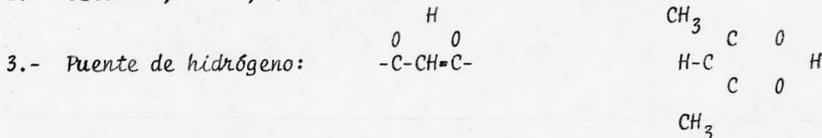
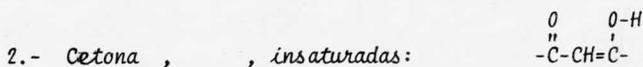
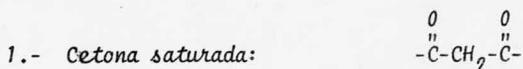
11. Acetilacetato de Zn. II

Se prepara una solución con 2.5g de cloruro de zinc en 100 ml de agua destilada en un vaso de 250 ml, colocándolo en una parrilla eléctrica hasta ebullición y en agitación etc, en seguida se le agrega una mezcla de cloroformo - HAA 1:1 y se le va agregando sosa al 10% hasta ajustar un pH = 8, se deja enfriar y se filtra al vacío, el producto seco es recristalizado en etanol absoluto presentando agujas de color blanco con un rendimiento de 98.35%.

INTERPRETACION DE ESPECTROS DE ACETILACETONATOS

I. ACETILACETONA

Los espectros de las dicetonas pueden ser debido a 3 tipos de bandas en la región del carbonilo según como se presente la cetona:



Estas tres formas se encuentran en resonancia

El aspecto de la acetilacetona es una líquido que presenta un doblete de intensidad media ($1709-1729 \text{ cm}^{-1}$), asignado a la forma cetónica.

La forma enólica presenta una banda muy larga aproximadamente en 1538 y 1630 cm^{-1} , estas bandas incluyen la absorción de grupos funcionales como; $\text{C}=\text{C}$ y $\text{C}=\text{O}$ respectivamente, que son modificadas por el puente de hidrógeno. Esta -

(Acac) Líquido

Número de onda en cm^{-1}	Grupo predominante
3010	$-\text{CH}_2-$ str. (alargamiento y acortamiento)
2922	CH_3- str. (alargamiento y acortamiento)
1729	Asignada a la forma cetónica
1709	
1617	C=O modificado por el puente de hidrógeno, forma enólica.
1538	C=C modificada por el puente de hidrógeno.
1425	C-H bend. (deformación)
1362	CH_3 bend. (deformación)
1252	$\text{CH}_3-\text{C}=\text{O}$
1159	
957	C- CH_3 + C=O
785	C-H fuera del plano bend. bend (deformación)

Para los datos posteriores se tomará el promedio del doblete asignado a la forma cetónica.

$$1729 + 1709 / 2 = 1719 \text{ cm}^{-1} \text{ (para los grupos carbonilos).}$$

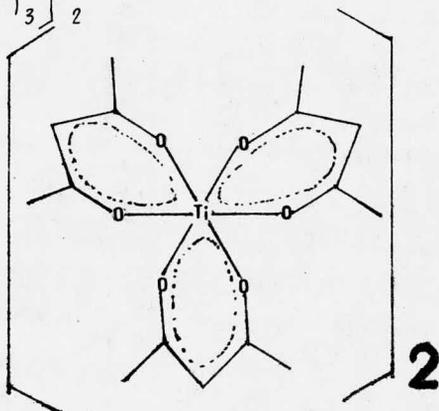


SAMPLE (Acac)	SOLVENT <i>Pyridine</i>	REMARKS	SCALE <i>1000</i>	OPERATOR <i>John Charles Smith</i>
	CONCENTRATION		SET <i>1.0</i>	DATE <i>25 Feb 76</i>
ORIGIN <i>Research Chemical Institute</i>	CELL PATH		PERKIN ELMER	REP NO. <i>765</i>
	WAVENUMBER		PART NO. <i>501 150</i>	

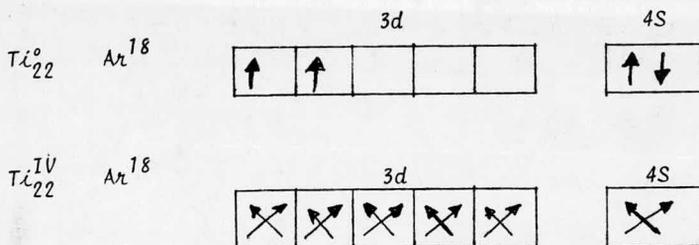
Nombre: Bis (TRIS) ACETILACETONATO DE TITANIO IV

Fórmula: $Ti \left[(Acac)_3 \right]_2$

Fórmula desarrollada:



Estructura electrónica del ion central:



Hibridación d^5_s

Electrones desapareados: Cero

Edo. de oxidación	Número de coordinación	Geometría
Ti^{IV}	5	Piramidal cuadrangular
d^0	6a	Octaédrica

a: estados más comunes

El metal posee una red cristalina completa y tiene un punto de ebullición de --

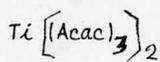
1680 \pm 10.°C

PROPIEDADES FISICAS:

Color: Cristales amarillentos.

Solubilidad: Soluble en cloroformo, metanol, eter caliente y parcial
mente en etanol.

El pH de formación del acetilacetionato de Ti (IV) es del 1.0



Número de onda en cm^{-1}	Grupos predominantes
1575	C=C de estiramiento (str.) V8
1525	C=O de estiramiento (str.) V1
1425	C=O de estiramiento (str.) + CH de deformación (bend). V9
1355	CH ₃ deformación degenerada.
1335	CH ₃ deformación simétrica.
1278	C=C de estiramiento (str.) + C-CH ₃ de estiramiento-str.) V2
1190	C-H deformación en el plano V10
1028	CH ₃ (mecedora) (rocking)
9935	C-CH ₃ de estiramiento (str.) + CO de estiramiento (str.) V3
775	C-H deformación fuera del plano
656	Deformación del anillo + M-O de estiramiento (str.) V4
602	C-CH ₃ de deformación (bend.) + M-O de estiramiento (str.) V2
	"
	"
552	fuera del plano.
448	M-O de estiramiento (str.) V5
	"
417	fuera del plano.

(Acac)	Ti (Acac) ₄	(Acac)-Ti (Acac) ₄	V
C=O 1719 cm^{-1}	C=O 1525 cm^{-1}	194 cm^{-1}	



SOLVENT
 CONCENTRATION
 CELL PATH
 REFERENCE

REMARKS

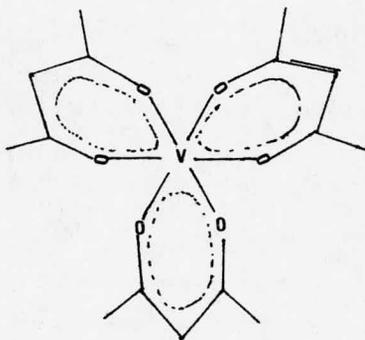
SCAN MODE
 SLIT TIME CONSTANT
 PERKIN ELMER
 PART No. 5100 4357

OPERATOR *Babtes Chade V.*
 DATE *15-XI-76*
 REF No. *1381*



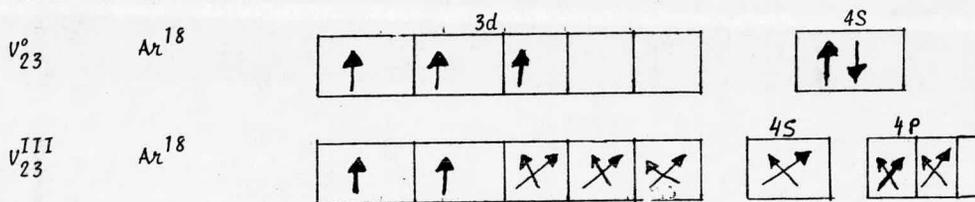
Nombre: TRIS ACETILACETONATO DE VANADIO (III.)

Fórmula: $V(\text{Acac})_3$



Fórmula desarrollada:

Estructura electrónica del ion central



Hibridación $d^3s p^2$

Electrones desapareados: 2

Edo. de oxidación	Número de coordinación	Geometría
	4	Tetraédrico
$V^{III} d^2$	5	Bipiramidal tetragonal
	6a	Octaédrico

a: estados más comunes.

PROPIEDADES FISICAS:

Color: agujas de color café.

Solubilidad: En metanol, cloroformo, parcialmente en acetona y en etanol absoluto caliente.

pH de formación = 3

V (Acac)₃

Número de onda en cm^{-1}	Grupos predominantes
1565	C=C de estiramiento (str.) V8
1531	C=O de estiramiento (str.) V1
1415	C=O de estiramiento (str.) + CH de deformación (bend). V9
1371	CH ₃ deformación degenerada.
1359	CH ₃ deformación simétrica.
1289	C=C de estiramiento (str.) + C-CH ₃ de estiramiento (str.) V2
1193	C-H deformación en el plano V10
1025	CH ₃ (mecedora) (rocking)
991	C-CH ₃ de estiramiento (str.) + CO de estiramiento (str.) V3
795	C-H deformación fuera del plano.
776	C-H deformación fuera del plano.
670	Deformación del anillo + M-O de estiramiento (str.) V4
664	C-CH ₃ de deformación (bend.) + M-O de estiramiento (str.) V2
	"
	"
609	fuera del plano.
456	M-O de estiramiento (str.) V5
	"
425	fuera del plano.

Acac

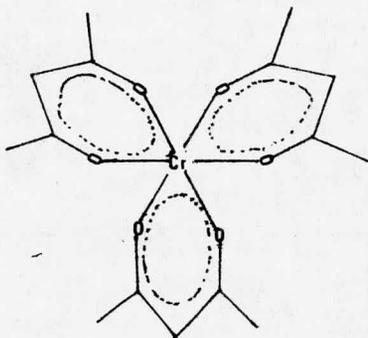
V (Acac)₃Acac - V (Acac)₃C=O 1719 cm^{-1} C=O 1531 cm^{-1} 188 cm^{-1}



SAMPLE	$(Acac)_3V$	CONCENTRATION	REMARKS	SCAN MODE	M	OPERATOR	Polas Chank Visco
ORIGIN	Bahros Chank Visco	REFERENCE		DATE	20-VII-76	REF. NO.	358

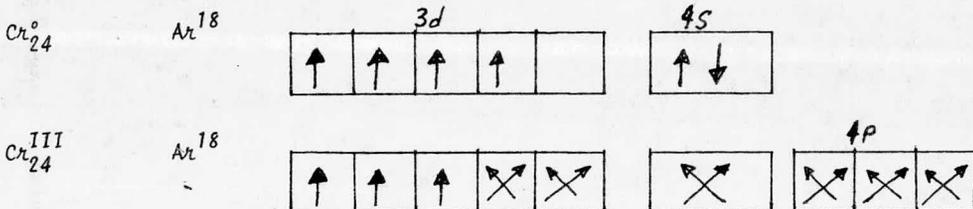
Nombre: TRIS ACETILACETONATO DE CROMO (III)

Fórmula: $\text{Cr}(\text{Acac})_3$



Fórmula desarrollada:

Estructura electrónica del ion central:



Hibridación d^2sp^3

Electrones desapareados: 3

Edo. de oxidación	Número de coordinación	Geometría
III	4	Tetraédrica distorsionada
III, d^3	6a	Octaédrica

a: estados más estables

El estado más estable e importante es el Cr^{III} , (d^3), los complejos octaédricos poseen un electrón en cada uno de los niveles t_{2g} .

PROPIEDADES FISICAS:

Color: El acetilacetonato de Cr (III) son cristales de un color rojo--violeta.

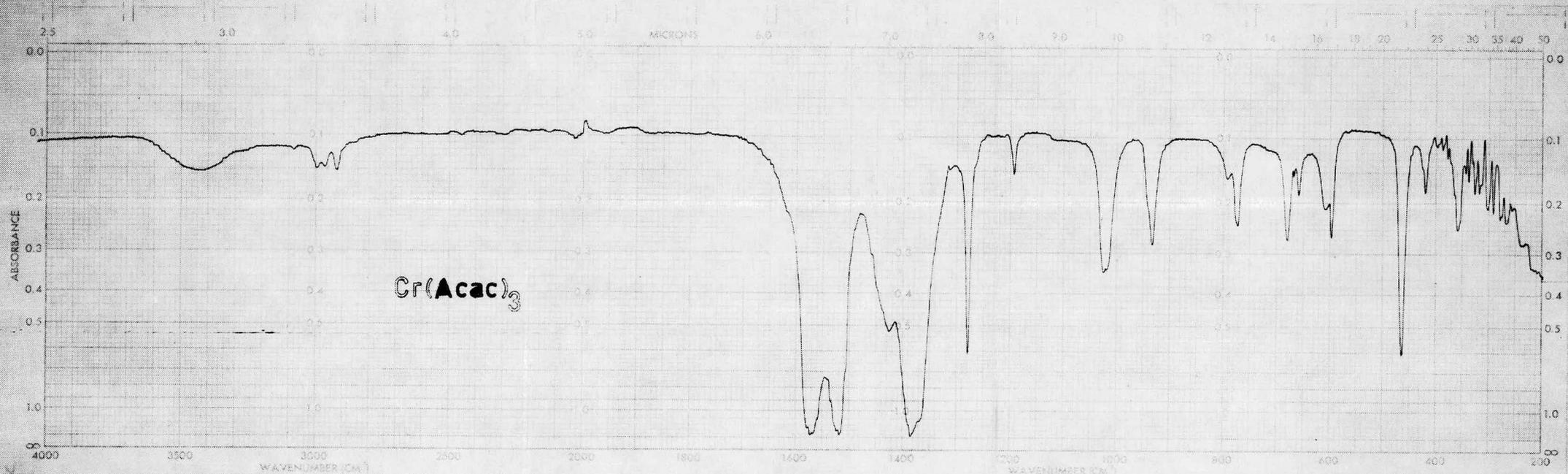
Solubilidad: En cloroformo, benceno, tolueno, eptano, metanol acetona- y etanol absoluto caliente.

Su punto de fusión es de: 215-217° C.

El pH de formación del complejo es de 6.

		$\text{Cr}(\text{Acac})_3$
		Grupos predominantes
1572		C=C de estiramiento (str.) V8
1520		C=O de estiramiento (str.) V1
1427		C=O de estiramiento (str.) + CH de deformación (bend.) V9
1385		CH_3 deformación degenerada.
1368		CH_3 deformación simétrica.
1279		C=C de estiramiento (str.) + C- CH_3 de estiramiento (str.) V2
1193		C-H deformación en el plano V10
1025		CH_3 (meceadora) (rocking)
932		C- CH_3 de estiramiento (str.) + CO de estiramiento (str.) V3
791		C-H deformación fuera del plano
772		C-H deformación fuera del plano
679		Deformación del anillo + M-O de estiramiento (str.) V4
659		C- CH_3 de deformación (bend.) + M-O de estiramiento (str.) V2
		"
		"
609		fuera del plano.
463		M-O de estiramiento (str.) V5
		"
420		fuera del plano.

Acad	$\text{Cr}(\text{Acac})_3$	$\text{Acac} - \text{Cr}(\text{Acac})_3$
C=O 1719 cm^{-1}	C=O 1520 cm^{-1}	199 cm^{-1}

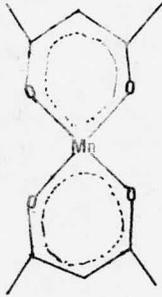


SAMPLE <i>Cr(Acac)₃ Acetyl Acetonate in KBr</i>	SOLVENT <i>KBr</i>	REMARKS	MAN MODE <i>M</i>
ORIGIN <i>Bolton Acetic Acetate</i>	CONCENTRATION	CELL PATH	DATE <i>16-VIII-76</i>
REFERENCE <i>Aire</i>	REF. NO. <i>337</i>	OPERATOR <i>Bolton Acetic Acetate</i>	PART NO.

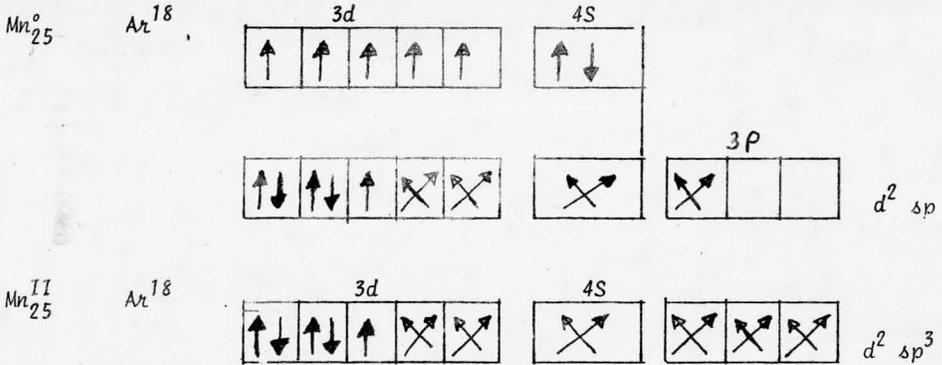
Nombre: BIS ACETILACETONATO DE MANGANESO II.

Fórmula: $Mn (Acac)_2$

Fórmula desarrollada:



Estructura electrónica del ion central:

Hibridación $d^2 sp$ Hibridación $d^2 sp^3$

Electrones desapareado 1

Edo. de oxidación	Número de coordinación	Geometría
	4	Tetraédrico
$Mn^{II} d^5$	4	Cuadrado
	6a	Octaédrico

a: estados más estables.

El acetilacetonato de manganeso II es un trimero³⁰, es probable que logre la coordinación octaédrica compartiendo átomos de oxígeno como ocurre en el Co^{II} y el Ni^{II} pero la estructura no ha sido establecida, reaccionar fácilmente con el agua y otros donadores, L formando especies octaédricas de fórmula $\text{Mn} - (\text{Acac})_2\text{L}$.

PROPIEDADES FÍSICAS

Color: son agujas de color amarillo.

Solubilidad: en metano y etanol absoluto caliente y acetona.

Es un material que no funde a una temperatura de 360°C pero si puede sublimar a un cambio de temperatura de 200°C .

El pH de formación del complejo es de 10.

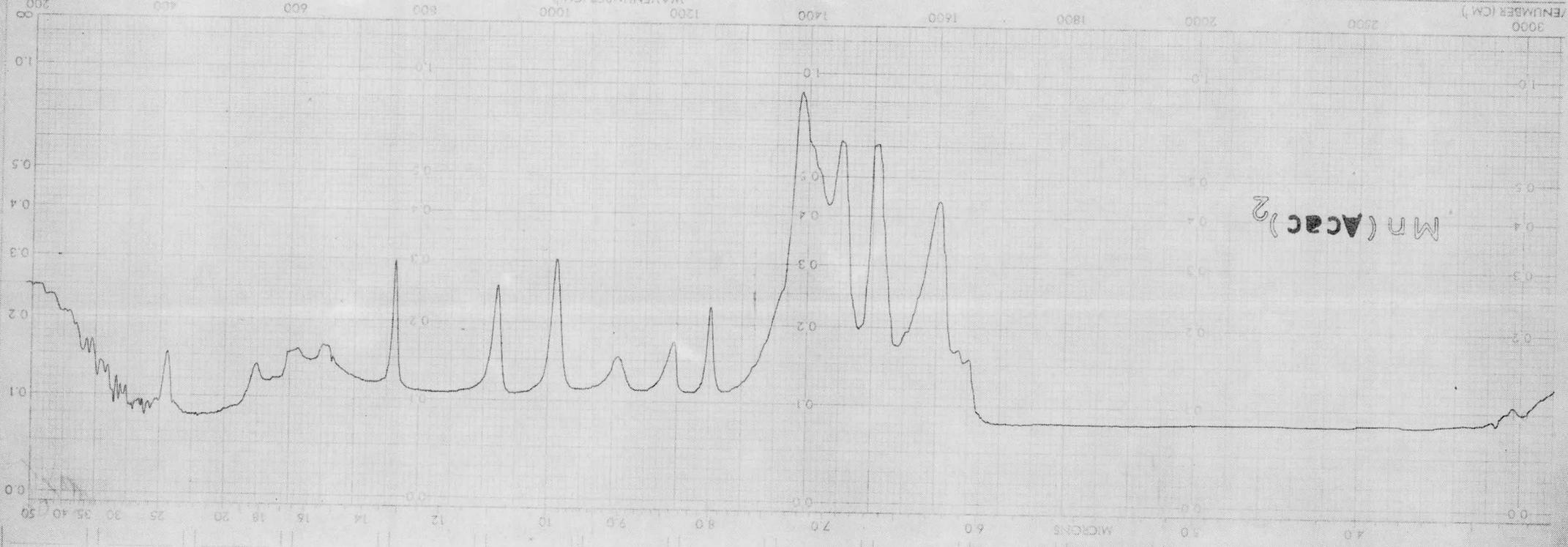
Mn (Acac)₂

Número de onda en cm^{-1}	Grupos predominantes
1610	C=C de estiramiento (str.) V8
1604	C=O de estiramiento (str.) V1
1505	C=O de estiramiento (str.) + CH de deformación (bend.) V9
1450	C=O de estiramiento (str.) + CH de deformación (bend.) V9
1389	CH ₃ deformación degenerada.
1362	CH ₃ deformación simétrica.
1252	C=C de estiramiento (str.) + C-CH ₃ de estiramiento (str.) V2
1195	C-H deformación en el plano V10
1013	CH ₃ (meceadora) (rocking)
922	C-CH ₃ de estiramiento (str.) + CO de estiramiento (str.) V3
763	C-H deformación fuera del plano
655	Deformación del anillo + M-O de estiramiento (str.) V4
615	C-CH ₃ de deformación (bend.) + M-O de estiramiento (str.) V2
	"
	"
550	fuera del plano.
412	N-O de estiramiento (str.) V5
	fuera del plano

Acac

Mn (Acac)₂Acac - Mn (Acac)₂C=O 1719 cm^{-1} C= 1604 cm^{-1} 115 cm^{-1}

REF. NO. 356	PERKIN-ELMER	MARK	REFERENCE
DATE 20-VII-71	SCN N. T. CONSTANT	CELL PATH	CONCENTRATION
OPERATOR <i>John W. W.</i>	SCAN MODE	SOLVENT	REMARKS



PROPIEDADES FISTICAS:

Color: Cristales de color cafe- pardo.

Soluble en: metanol, cloroformo, etanol absoluto en caliente parcialmente soluble en tetra cloruro de carbono.

Se descompone arriba de 150°C.

El pH de formación del complejo es de 9.

Mn (Acac)₃

Número de onda en cm^{-1}	Grupos predominantes
1585	C=C de estiramiento (str.) V8
1510	C=O de estiramiento (str.) V1
1460	C=O de estiramiento (str.) + CH de deformación (bend). V9
1405	CH ₃ deformación degenerada.
1358	CH ₃ deformación simétrica.
1255	C=C de estiramiento (str.) + C-CH ₃ de estiramiento (str.) V2
1193	C-H deformación en el plano V10
1010	CH ₃ (meecedora) (rocking)
918	C-CH ₃ de estiramiento (str.) + CO de estiramiento (str.) V3
785	C-H deformación fuera del plano
789	C-H deformación fuera del plano
645	Deformación del anillo + M-O de estiramiento (str.) V4
599	C-CH ₃ de deformación (bend.) + M-O de estiramiento (str.) V2
	"
	"
545	Fuera del plano.
423	M-O de estiramiento (str.) V5
	"
	fuera del plano.

(Acac)

Mn (Acac)₃(Acac) - Mn (Acac)₃C=O 1719 cm^{-1} C=O 1510 cm^{-1} 209 cm^{-1}

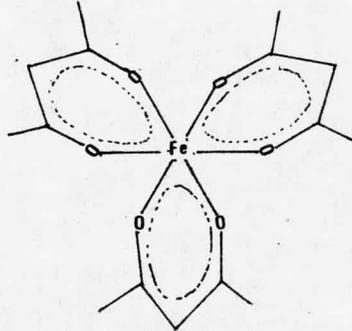
ORION	DATE	355
SAMPLE (Acac) ₃ Mn	DATE	11-VII-76
CONCENTRATION	STANT	
CELL PATH	SCAN MODE	
REFERENCE	REMARKS	
OPERATOR		



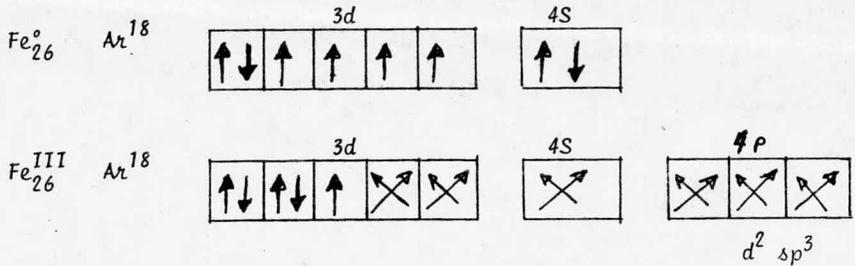
Nombre: TRIS ACETILACETONATO DE FIERRO III

Fórmula: $\text{Fe}(\text{Acac})_3$

Fórmula desarrollada:



Estructura electrónica del ion central:



Hibridación $d^2 sp^3$

Electrones desapareados: 1

Edo. de oxidación	Número de coordinación	Geometría
	4	Tetraédrica
$\text{Fe}^{\text{III}}, d^5$	6a	Octaédrica
	7	Aprox. pentagonal bipyramidal

a: estados más estables.

El Fe^{III} forma una gran variedad de complejos, la mayoría de ellos son -

octaédricos, el octaedro puede considerarse como un poliedro de coordinación característica.

PROPIEDADES FÍSICAS:

El acetilacetonato de Fe^{III} son cristales de un color rojo de forma hexagonal.

Su solubilidad es total en cloroformo, tetracloruro de carbono, metanol, acetona, éter y en etanol absoluto en caliente.

El pH de formación del complejo es de 2 aproximadamente.

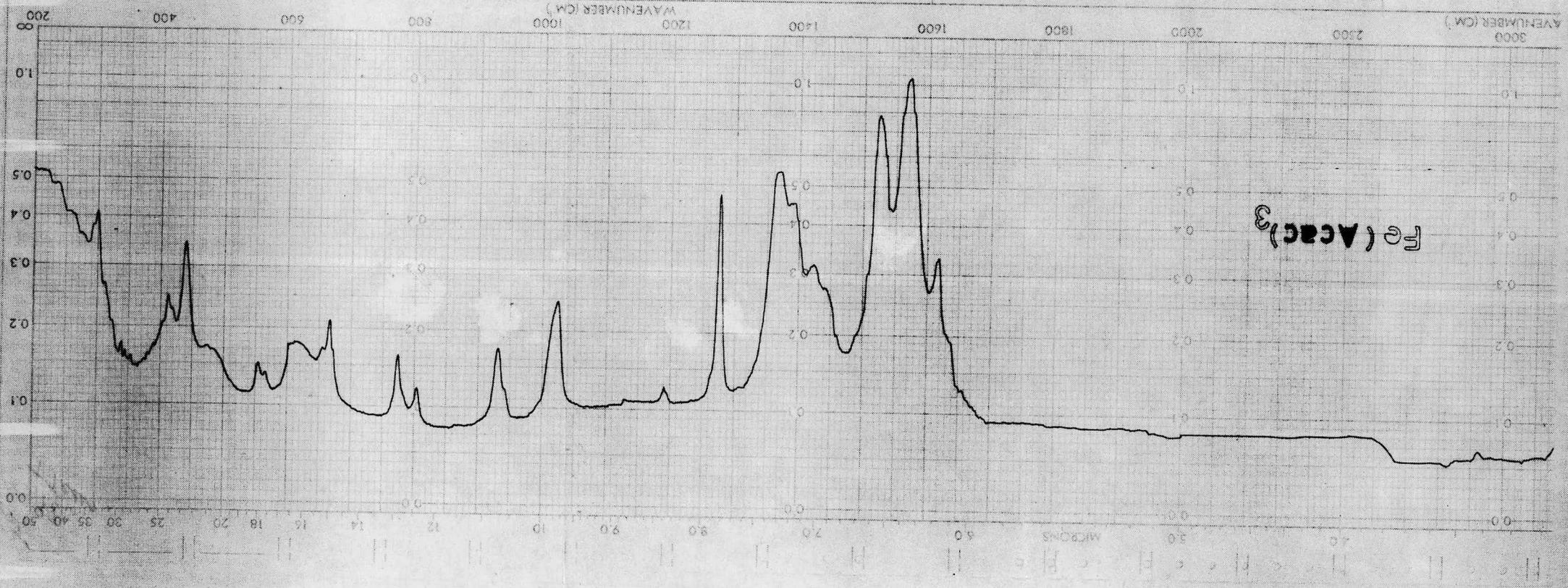
Fe (Acac)₃

Número de onda en cm ⁻¹	Grupos predominantes
1572	C=C de estiramiento (str.) V8
1523	C=O de estiramiento (str.) V1
1425	C=O de estiramiento (str.) + CH de deformación (bend). V9
1391	CH ₃ deformación degenerada.
1368	CH ₃ deformación simétrica.
1276	C=C de estiramiento (str.) + C-CH ₃ de estiramiento (str.) V2
1190	C-H deformación en el plano V10
1022	CH ₃ (meceadora) (rocking)
931	C-CH ₃ de estiramiento (str.) + C-O de estiramiento (str.) V3
802	C-H deformación fuera del plano
772	C-H deformación fuera del plano Deformación del anillo + M-O de estiramiento (str.) V4
654	C-CH ₃ de deformación (bend.) + M-O de estiramiento (str.) V2
	"
	"
600	fuera del plano.
555	fuera del plano.
439	M-O de estiramiento (str.) V5
	"
411	fuera del plano.

(Acac)

Fe (acac)₃(Acac) - Fe (Acac)₃C=O 1719 cm⁻¹C=O 1523 cm⁻¹196 cm⁻¹

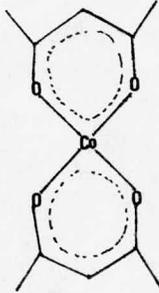
REF. NO. 853	DATE 20-JUL-76	OPERATOR Robert Pharis	SCALE MODE R1	REMARKS	SOVENT KBr	CONCENTRATION	CELL PATH	REFERENCE



Nombre: BIS ACETILACETONATO DE Co II

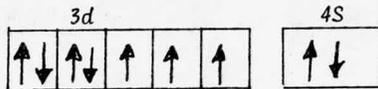
Fórmula: $\text{Co}(\text{acac})_2$

Fórmula desarrollada:

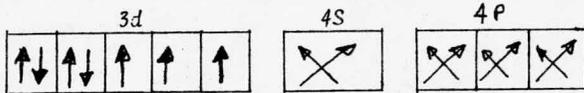


Estructura electrónica del ion central:

Co^0_{27} Ar^{18}



$\text{Co}^{\text{II}}_{27}$ Ar^{18}



Hibridación sp^3

Electrones desapareados = 3

Edo. de oxidación

Número de coordinación

Geometría

$\text{Co}^{\text{II}}, d^7$

4a

tetraédrica

4

Cuadrado

a: estados más comunes.

El acetyl acetato de Co II es un tetrámero, en el cual el átomo de cobalto es exacordinado.

Cordinación octaédrica.- Con su configuración electrónica d^7 puede tener un campo ligante de simetría octaédrica, la configuración $t_{2g}^5 e_g^2$ si el campo es débil y $t_{2g}^6 e_g$ en campo más intenso.

PROPIEDADES FISICAS:

Color: Agujas de color rosa claro.

Solubilidad.- Es soluble en: cloroformo, acetona, etanol absoluto en caliente, parcialmente soluble en clorofomo.

El pH de formación del acetyl acetato de cobalto II es de 8.

Co (Acac)₂

Número de onda en cm^{-1}	Grupos predominantes
1599	C=C de estiramiento (str.) V8
1599	C=O de estiramiento (str.) V1
1519	C=O de estiramiento (str.) + CH de deformación (bend). V9
1461	C=O de estiramiento (str.) + CH de deformación (bend). V9
1405	CH ₃ deformación degenerada.
1365	CH ₃ deformación simétrica.
1264	C=C de estiramiento (str.) + C-CH ₃ de estiramiento (str.) V2
1202	C-H deformación en el plano V10
1022	CH ₃ (meceadora) (rocking)
934	C-CH ₃ de estiramiento (str.) + CO de estiramiento (str.) V3
771	C-H deformación fuera del plano
675	Deformación del anillo + M-O de estiramiento (str.) V4
661	C-CH ₃ de deformación (bend.) + M-O de estiramiento (str.) V2
	"
	"
580	fuera del plano.
427	M-O de estiramiento (str.) V5
	"
	fuera del plano.

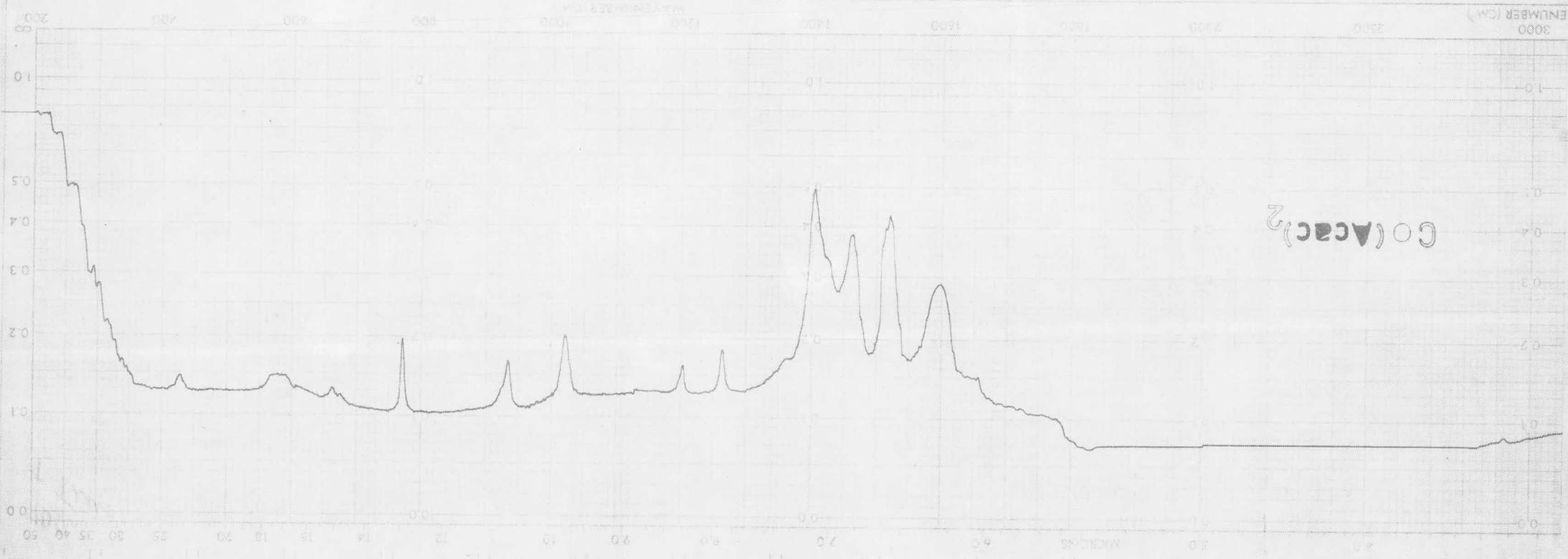
(Acac)

Co (Acac)₂(Acac) - Co (Acac)₂C=O 1719 cm^{-1}

C=O 1599

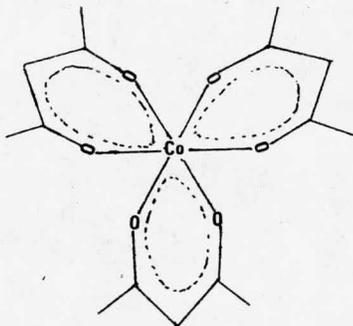
120 cm^{-1}

REF. NO. 377	BASE NO. 510 4318	REMARKS	REMARKS
DATE 12-11-76	SCANNING METHOD	CONCENTRATION	CONCENTRATION
OPERATOR B. J. ...	SCANNING METHOD	CELL PATH	CELL PATH



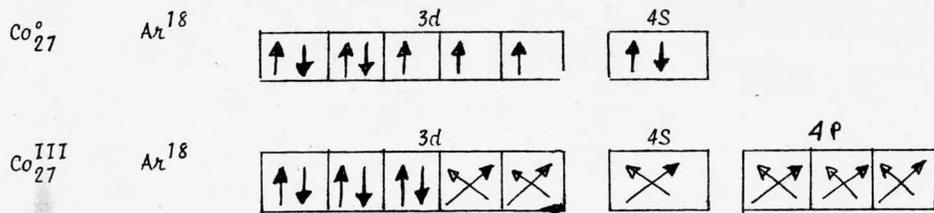
Nombre: TRIS ACETILACETONATO DE COBALTO

Fórmula: $\text{Co}(\text{Acac})_3$



Fórmula desarrollada:

Estructura electrónica del ion central:



Hibridación $d^2 sp^3$

Electrones desapareados: 0

Edo. de oxidación	Número de coordinación	Geometría
	4	Tetraédrica
$\text{Co}^{\text{III}}, d^6$	6a	Octaédrica

a: estados más estables

El Co^{III} libre, d^6 posee el mismo diagrama de niveles de energía que el Fe^{II} , sin embargo el Co^{III} el estado ${}^1\text{A}_{1g}$ que se origina en uno de los estados de singulete de alta energía del ión libre, cae muy rápido y acorta el estado ${}^5\text{T}_{2g}$.

PROPIEDADES FISICAS:

El acetilacetonato de Co^{III} son cristales de color verde.

Su solubilidad total es de cloroformo, tetracloruro de carbono, acetona, metanol absoluto en caliente y etanol absoluto.

Su punto de fusión es de 240°C , el reportado por ⁽³¹⁾ es de 241.

El pH de formación del complejo es de 7.

Co (Acac)₃

Número de onda en cm^{-1}	Grupos predominantes
1575	C=C de estiramiento (str.) V8
1518	C=O de estiramiento (str.) V1
1425	C=O de estiramiento (str.) + CH de deformación (bend). V9
1387	CH ₃ deformación degenerada.
1369	CH ₃ deformación simétrica.
1283	C=C de estiramiento (str.) + C-CH ₃ de estiramiento (str.) V2
1195	C-H deformación en el plano V10
1022	CH ₃ (mecedora) (rocking)
940	C-CH ₃ de estiramiento (str.) + CO de estiramiento (str.) V3
785	C-H deformación fuera del plano
775	C-H deformación fuera del plano
769	C-H deformación fuera del plano
696	Deformación del anillo + M-O de estiramiento (str.) V4
679	C-CH ₃ de deformación (bend.) + M-O de estiramiento (str.) V2
668	C-CH ₃ de deformación (bend.) + M-O de estiramiento (str.) V2
	"
	"
636	fuera del plano.
472	M-O de estiramiento (str.) V5
435	Fuera del plano.

(Acac)

Co (Acac)₃(Acac) - Co (Acac)₃C=O 1719 cm^{-1} C=O 1518 cm^{-1} 201 cm^{-1}

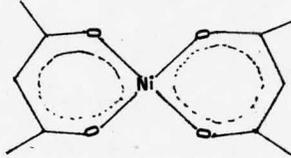
REF NO. 277	PART NO. 510 4166	REMARKS	SOLVENT KBr
DATE 10-10-67	SCAN MODE	CONCENTRATION	CELL PATH
OPERATOR G. L. L.	SIT N	REFERENCE	



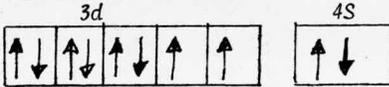
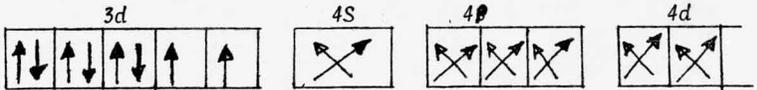
Nombre: BIS ACETILACETONATO DE NIQUEL

Fórmula: $Ni(Acac)_2$

Fórmula desarrollada:



Estructura electrónica del ion central:

 Ni^{0}_{28} Ar^{18}  Ni^{II}_{28} Ar^{18} Hibridación sp^3 Hibridación sp^3d^2

Electrones desapareados: 2

Edo. de oxidación	Número de coordinación	Geometría
	4a	Cuadrada
	4a	Tetraédrica
Ni^{II}, d^8	5	Piramidal cuadra
	5	da. TBP
	6a	Octaédrica
	6	Prisma triang.

El acetilacetonato de Ni^{II} es un trímero como resultado de compartir unos átomos de oxígeno, cada átomo de Ni alcanza una coordinación octaédrica.

PROPIEDADES FÍSICAS:

El complejo es de color verde pistache (cristales).

Es soluble en: cloroformo, etanol y metanol en caliente, en acetona y tetracloruro de carbono es poco soluble.

El pH de formación del complejo es de 6.

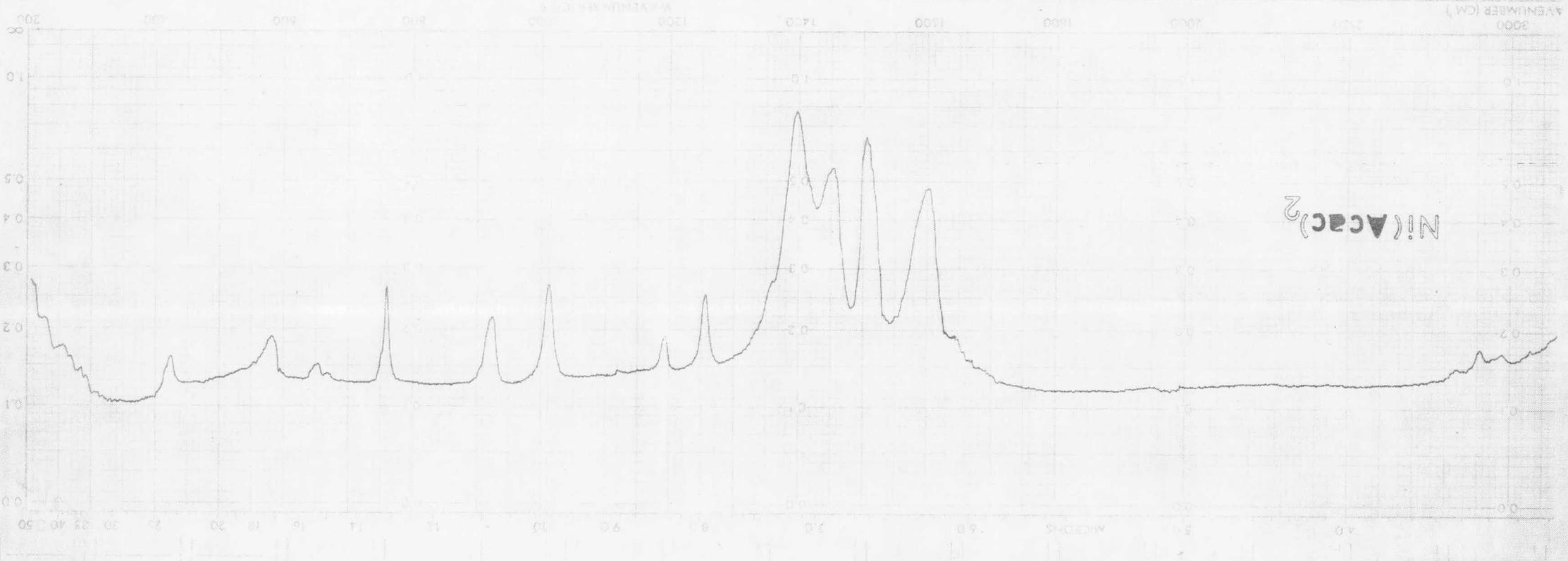
Ni (Acac)₂

Número de onda en cm ⁻¹	Grupos predominantes
1601	C=C de estiramiento (str.) V8
1601	C=O de estiramiento (str.) V1
1505	C=O de estiramiento (str.) + CH de deformación (bend). V9
1455	C=O de estiramiento (str.) + CH de deformación (bend). V9
1398	CH ₃ deformación degenerada.
1360	CH ₃ deformación simétrica.
1265	C=C de estiramiento (str.) + C-CH ₃ de estiramiento (str.) V2
1194	C-H deformación en el plano V10
1013	CH ₃ (meceadora) (rocking)
925	C-CH ₃ de estiramiento (str.) + C=O de estiramiento (str.) V3
760	C-H deformación fuera del plano
668	Deformación del anillo + M-O de estiramiento (tr.) V4
652	C-CH ₃ de deformación (bend.) + M-O de estiramiento (str.) V2
	"
	"
580	fuera del plano.
555	fuera del plano.
426	M-O de estiramiento (str.) V5
	"
	fuera del plano.

(Acac)

Ni (Acac)₂(Acac) - Ni (Acac)₂C=O 1719 cm⁻¹C=O 1601 cm⁻¹118 cm⁻¹

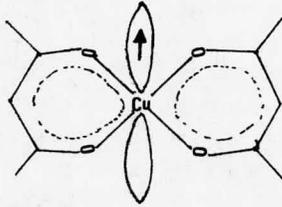
REF. NO. 554	LAB. NO. 107	DATE 12-17-57	ANALYST
PROJECT	INSTRUMENT	LAB. NO.	ANALYST
CONTRACT	LAB. NO.	DATE	ANALYST
REMARKS	REMARKS	REMARKS	REMARKS



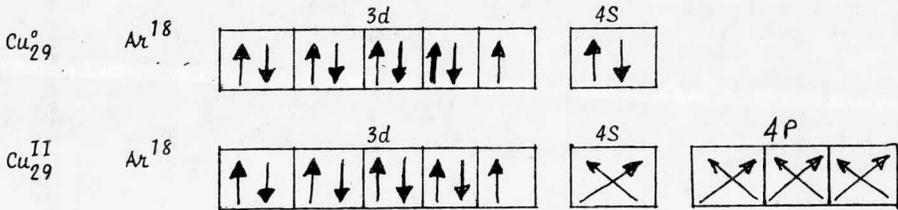
Nombre: BIS ACETILACETONATO DE COBRE

Fórmula: $\text{Cu}(\text{Acac})_2$

Fórmula desarrollada:



Estructura electrónica del ión central:



Hibridación sp^3

Electrones desapareados: 1

Edo. de oxidación	Número de coordinación	Geometría
$\text{Cu}^{\text{II}}, d^9$	4a	Tetraédrica
	4	T. distorsionada
	5	BPT
	5	Piramidal cuadrangular.
	4a	Cuadrangular.
	6a	Octaédrica

a: estados más estables.

La coordinación d^9 proporciona una de las mejores oportunidades para la observación del efecto Jahn-Teller, en el caso del ion d^9 en un campo cuya simetría debiera ser octaédrica, deben producirse distorsiones considerables.

PROPIEDADES FÍSICAS:

El acetilacetonato de Cu^{II} forma agujas de color azul cielo.

Es soluble en: cloroformo, etanol y metanol absoluto en caliente.

El pH de formación del complejo es de 4.

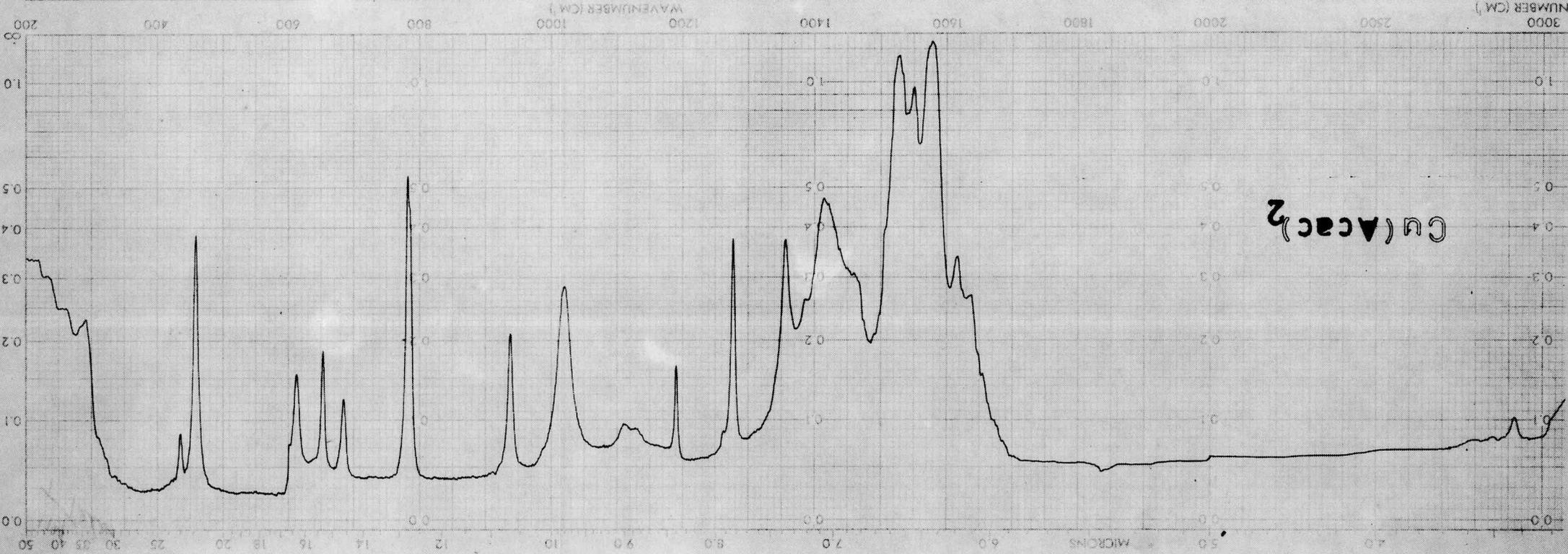
Cu (Acac)₂

Número de onda en cm ⁻¹	Grupos predominantes
1579	C=C de estiramiento (str.) V8
1552	C=O de estiramiento (str.) V1
1529	C=O de estiramiento (str.) V1
1460	C=O de estiramiento (str.) + CH de deformación (bend). V9
1415	CH ₃ deformación degenerada.
1356	CH ₃ deformación simétrica.
1276	C=C de estiramiento (str.) + C-CH ₃ de estiramiento (str.) V2
1191	C-H deformación en el plano V10
1020	CH ₃ (meceadora) (rocking)
937	C-CH ₃ de estiramiento (str.) + CO de estiramiento (str.) V3
782	C-H deformación fuera del plano
684	Deformación del anillo + M-O de estiramiento (tr.) V4
652	C-CH ₃ de deformación (bend.) + M-O de estiramiento (str.) V2
	"
	"
612	fuera del plano.
459	M-O de estiramiento (str.) V5
	"
435	fuera del plano.

(Acac)

Cu (Acac)₂(Acac) - Cu (Acac)₂C=O 1719 cm⁻¹C=O 1535 cm⁻¹184 cm⁻¹

REF. NO. 320	PART NO. 510 4166	PRINTED IN U.S.A.	ALFA
DATE 10-11-75	PERKIN-ELMER		REFERENCE
OPERATOR J. J. ...	SITE N		CELL PATH
SCAN MODE	TIME CONSTANT		CONCENTRATION
		REMARKS	SOLENT

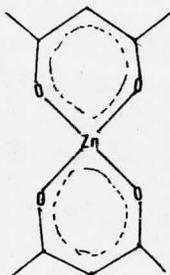


$\text{Cu}(\text{Acac})_2$

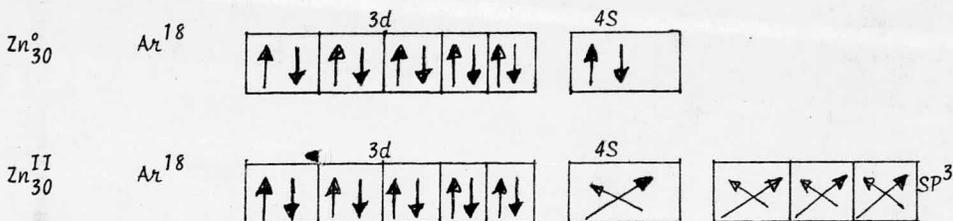
Nombre: BIS ACETILACETONATO DE ZING

Fórmula: $Zn (Acac)_2$

Fórmula desarrollada:



Estructura electrónica del ion central:



Hibridación sp^3

Electrones desapareados: (cero)

Edo. de Oxidación	Número de coordinación	Geometría
Zn^{II}, d^{10}	4a	Tetraédrica

PROPIEDADES FISICAS:

El acetilacetonato de Zn^{II} presenta agujas de color blanco, son - - solubles en cloroformo, metanol y etanol absoluto en caliente.

El pH de formación del complejo es de 8.

Zn (Acac)₂

Número de onda en cm ⁻¹	Grupos predominantes
1595	C=C de estiramiento (str.) V8
1595	C=O de estiramiento (str.) V1
1513	C=O de estiramiento (str.) + CH de deformación (bend). V9
1405	CH ₃ deformación degenerada.
1360	CH ₃ deformación simétrica.
1263	C=C de estiramiento (str.) + C-CH ₃ de estiramiento (str.) V2
1197	C-H deformación en el plano V10
1018	CH ₃ (meceadora) (rocking)
924	C-CH ₃ de estiramiento (str.) + CO de estiramiento (str.) V3
775	C-H deformación fuera del plano
670	Deformación del anillo + M-O de estiramiento (str.) V4
665	C-CH ₃ de deformación (bend.) + M-O de estiramiento (str.) V2
	"
	"
555	fuera del plano
436	M-O de estiramiento (str.) V5
	"
415	fuera del plano.

(Acac)

Zn (Acac)₂(Acac) - Zn (Acac)₂C=O 1719 cm⁻¹C=O 1595 cm⁻¹124 cm⁻¹

DATE: 11/11/71	ANALYST: J. H. ...	REMARKS: X2
LAB: 21-10-71	CONCENTRATION: ...	
OPERATOR: ...	CELL NO.:	
REF. NO. 176	PREPARED BY: ...	



RESULTADOS Y CONCLUSIONES

En la modificación de las técnicas de preparación de los acetilacetatos ya informados por; *Inorganic Syntheses* (25, 27, 32, 45, 46) - - Steinbanch (21), Starý (22, 23) y Krishen (28).

Con la técnica reportada en el presente trabajo se mejoró el % de rendimiento, así como en algunos casos se disminuyó el tiempo de preparación de los compuestos reportados por; *Inorganic Syntheses*, Steinbanch, Starý y Krishen.

Todos los resultados obtenidos y los informados por 25, 27, 32, 45, 46, 21, 22, 23, y 28), se encuentran en la tabla # 18.

Las modificaciones fueron las siguientes:

Para la preparación del $Ti(Acac)_3$, se mejoró el rendimiento informado por Starý (23) en donde obtiene un 75% usando HAA a un pH entre 0-2 y un 35% con una mezcla de HAA-Benceno a un pH 3-5. Así como la informada por (45) en la cual usa una atmósfera inerte para la obtención.

En la preparación del $V(Acac)_3$ informado por (21) obtiene un 75% con un tiempo de preparación de una hora con una atmósfera de N_2 .

Para el $Cr(Acac)_3$ informado por Starý (22) el tiempo de preparación es de una hora y cuarto, en cambio por (25) obtiene el 83% pero usa también urea como reactivo.

Para el $Mn (Acac)_2$ informado por *Inorganic Syntheses* (27) obtiene un rendimiento de 25-28% en un tiempo de preparación de 4 horas y por (23) se obtiene un 30% con una mezcla de HAA-Benceno a un pH=9.

Para la preparación del acetilacetonato de Mn (III) informado -- por *Inorganic Syntheses* (32) usa acetato de sodio y para oxidarlo $KMnO_4$.

En la preparación del acetilacetonato de Co (II) informado por -- *Inorganic Syntheses* (46) solo obtiene un rendimiento del 68% pero con un tiempo de una hora en la preparación y Starý (23) solo obtiene un 30% en rendimiento con una mezcla de HAA-Benceno. Para el $Co (Acac)_3$ se mejoró el tiempo de preparación ya que Starý (23) obtiene el producto en 2 horas.

Para la obtención del $Ni (Acac)_2$ por Starý (23) obtiene un 20% -- pero el equilibrio se alcanza en varios días. El $Cu (Acac)_2$ se obtiene -- en un 98.33% de rendimiento, modificando la técnica reportada por Starý -- (23) en donde solo obtiene un 90% usando HAA- benceno. 1 M.

El complejo de Zn (II) se obtiene por la misma forma que el ante -- rior obteniendo un 50% con HAA a un pH entre 5.5-8.

Todos resultados son posibles si se toma en cuenta lo siguiente:

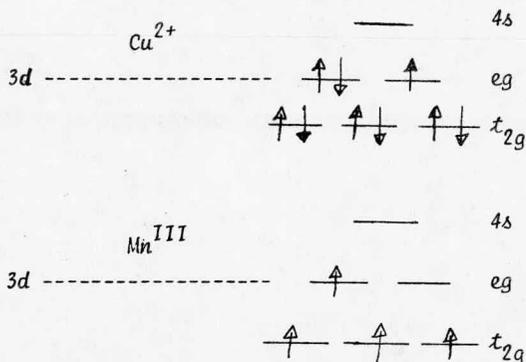
Si se tiene en una solución el metal a extraer con un reactivo -- orgánico y un disolvente que al mezclarlos forman una emulsión y si se -- efectua la extracción, para que el sistema llegue al equilibrio, tardaría varias horas incluso hasta días, pero si a está emulsión se le ponen a -- una fuerte agitación y calentamiento, con este procedimiento se está formando partículas más pequeñas que al ir ajustando el pH se obtiene el que

lato correspondiente puro ya que no hay subproductos durante la extracción. Se comprobó que existe un desplazamiento del grupo carbonilo $C=O$ de los acetilacetatos en el grupo carbonilo de la forma cetónica de la acetilacetona (Acac).

Para comprobar si existía alguna relación en los desplazamientos se hicieron gráficas de $\Delta\nu$, vs No. Atómico y $\Delta\nu$, vs No de electrones despareados para estados de oxidación de II y III, comprobando que existe una relación descontinua en ambos casos.

Se puede concluir con respecto a la gráfica No. 5 que todos los estados de oxidación de II presentan número de onda mayores con respecto a los estados de oxidación de III que son menores.

Así como se puede observar que existen situaciones anormales en ambos casos. En el estado de oxidación de II se observa el caso del Cu^{II} que presenta un número de onda menor que los demás compuestos, que puede ser debido a un electrón que gira en un plano cuadrado d^9 . En el estado de oxidación de III es el Mn^{III} el que presenta este tipo de anomalías, que puede ser explicada por:



En donde se ve la presencia de un orbital (eg) semilleno ó vacío-- según sea el caso del elemento, que puede ser d_z^2 que tal vez sea el cau-- sante de dicha variación.

En la tabla No. 16 el orden de desplazamiento del grupo carboni-- lo $C=O$, en los estados de oxidación de II es:

Cu^{II}	Zn^{II}	Co^{II}	Ni^{II}	Mn^{II}	
1531	1595	1599	1694	1604	cm^{-1}

En la tabla No. 17 el orden de desplazamiento del grupo carbonilo $C=O$ en estados de oxidación de III es:

Mn^{III}	Co^{III}	Cr^{III}	Fe^{III}	V^{III}	
1510	1518	1520	1523	1531	cm^{-1}

En la gráfica No. 2 se puede observar la situación anormal del -- Cu^{II} así como se puede ver que entre el Mn^{II} , Ni^{II} y Co^{II} sigue una rela-- ción continua decreciente pero el Zn^{II} que fuera de ésta debido a que su - estructura electrónica se encuentra totalmente llena.

En la gráfica No. 4 se puede observar la situación anormal del -- Mn^{III} que puede ser debida a que tiene un electron el nivel eg' y en esta-- gráfica se puede hacer la misma relación que con los estados de oxidación-- de II, el Co^{III} Fe^{III} V^{III} siguen una relación creciente y el que se sale-- de esta relación es el Cr^{III} .

# Atom. Formula	$\nu_{C=O}$	ν_1	# de electrones despareados	$\nu_{C=O}$ $\delta Tr+CH$ bend
(Acac)	1719	—	—	
22Ti (Acac)4	1525	194	0	1425 cm^{-1}
23V (Acac)3	1531	188	2	1415
24Cr (Acac)3	1520	199	3	1427
25Mn (Acac)2	1604	115	1	1477
25Mn (Acac)3	1510	209	2	1460
26Fe (Acac)3	1523	196	1	1415
27Co (Acac)2	1599	100	3	1490
27Co (Acac)3	1518	201	0	1415
28Ni (Acac)2	1601	118	2	1445
29Cu (Acac)2	1535	184	1	1460
30Zn (Acac)2	1595	124	0	1489

TABLA No. 14

Elec. desapareados (0)	ν_1	ν_1
22Ti (Acac)4	1525	194
27Co (Acac)3	1518	201
30Zn (Acac)2	1595	124
Elec. desapareados (1)	ν_1	ν_1
25Mn (Acac)2	1604	115
26Fe (Acac)3	1523	196
29Cu (Acac)2	1535	184
Elec. desapareados (2)	ν_1	ν_1
23V (Acac)3	1531	188
25Mn (Acac)3	1510	209
28Ni (Acac)2	1601	118
Elec. desapareados (3)	ν_1	ν_1
24Cr (Acac)3	1520	199
27Co (Acac)2	1518	120

TABLA No. 15

Edo. de oxidación II	$\nu_{C=O}$ sTr. ν_1	$\Delta \nu_1$	Electrones desapareados.
25Mn (Acac)2	1604 cm^{-1}	115 cm^{-1}	1
27Co (Acac)2	1559 cm^{-1}	120 cm^{-1}	3
28Ni (Acac)2	1601 cm^{-1}	118 cm^{-1}	2
29Cu (Acac)2	1531 cm^{-1}	184 cm^{-1}	1
30Zn (Acac)2	1595 cm^{-1}	124 cm^{-1}	0

TABLA No. 16

Edo. de oxidación de III	$\nu_{C=O}$ sTr. ν_1	$\Delta \nu_1$	Electrones desapareados.
23V (Acac)3	1531 cm^{-1}	188 cm^{-1}	2
24Cr (Acac)3	1520 cm^{-1}	199 cm^{-1}	3
25Mn (Acac)3	1510 cm^{-1}	209 cm^{-1}	2
26Fe (Acac)3	1523 cm^{-1}	196 cm^{-1}	1
27Co (Acac)3	1518 cm^{-1}	201 cm^{-1}	0

TABLA No. 17

TABLA DE % DE RENDIMIENTO DE ACETILACETONATOS POR DIFERENTES TECNICAS

COMPUESTO	INORGANIC SYNTHESES	STARY	STEINBANCH	KRISHEN	H LANDKY	MODIFICACION
Ti (Acac) ₃ 2	6.4g (45) 70%	(23) 75%				3.761g 82.66%
V (Acac) ₃			(21) 75%			3.82g 78.81%
Cr (Acac) ₃	2.9g (25) 85%	(22) 90%				3.249g 99.12%
Mn (Acac) ₂	18-20g (27) 25-28%	(28) 30%				3.13g 97.93%
Mn (Acac) ₃	6.5g (27) 70%					3.51g 78.89%
Fe (Acac) ₃		(23) 99%				3.25g 99.5%
Co (Acac) ₂	40g (46) 68%	(23) 30%				2.6g 96.29%
Co (Acac) ₃	10-12g (25) 67-80%	(23) 95%				3.658g 97.71%
Ni (Acac) ₂		(23) 20%				1.622g 60.03%
Cu (Acac) ₂		(23) 90%		(28) 80%		2.653g 98.31%
Zn (Acac) ₂		(23) 8-10%				2.633g 98.35%

GRÁFICA DE $\Delta\nu$, VS N° ATÓMICO PARA ESTADOS DE
OXIDACION DE II

$\Delta\nu$,
190

180

170

160

150

140

130

120

25

26

27

28

29

30

N Atómico

Mn^{II}

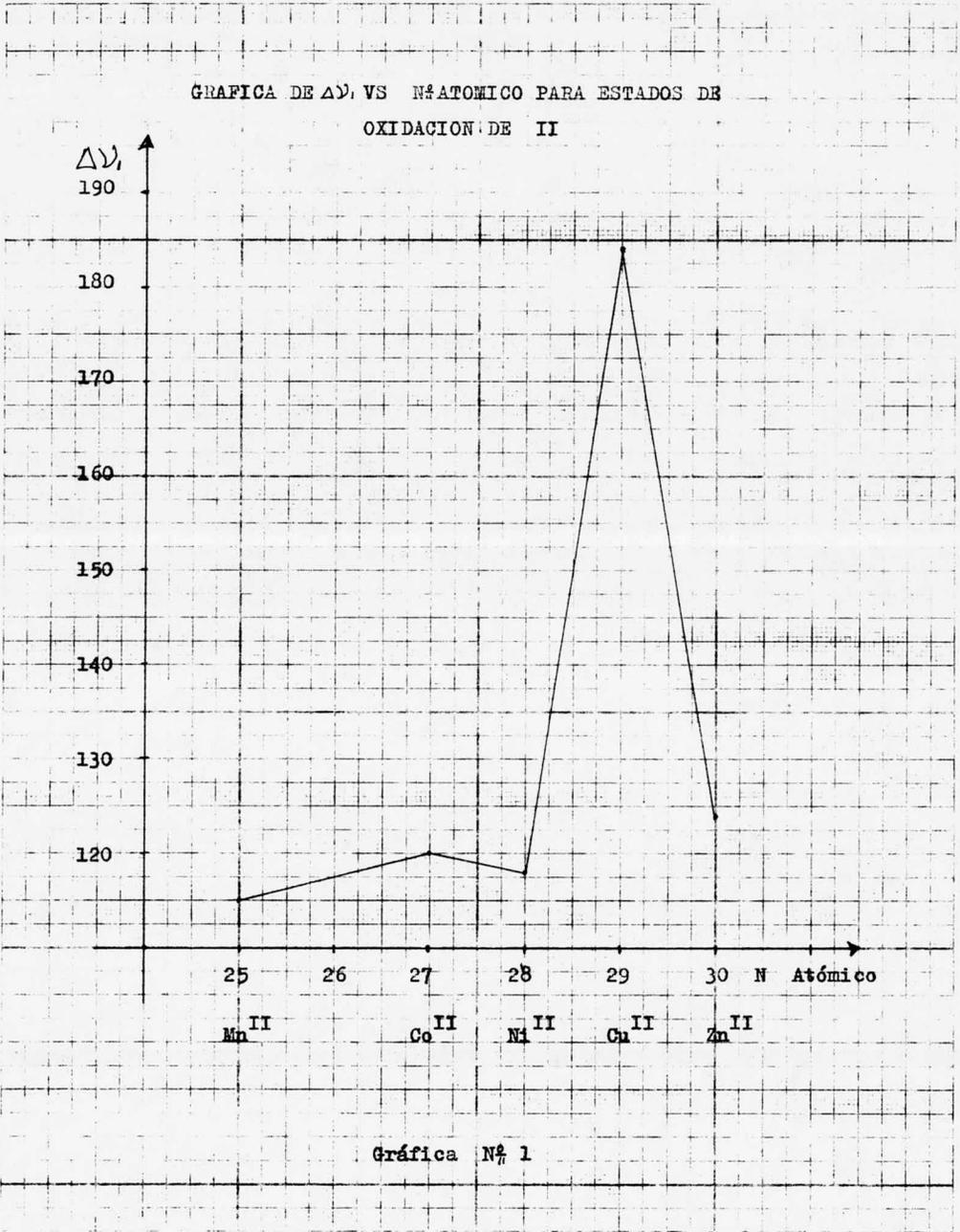
Co^{II}

Ni^{II}

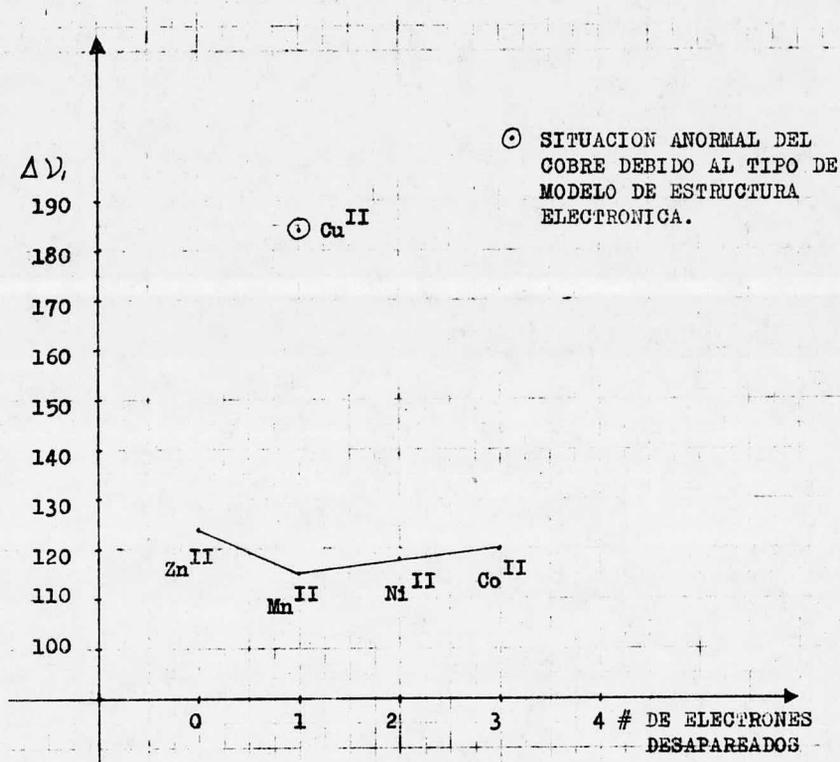
Cu^{II}

Zn^{II}

Gráfica N° 1

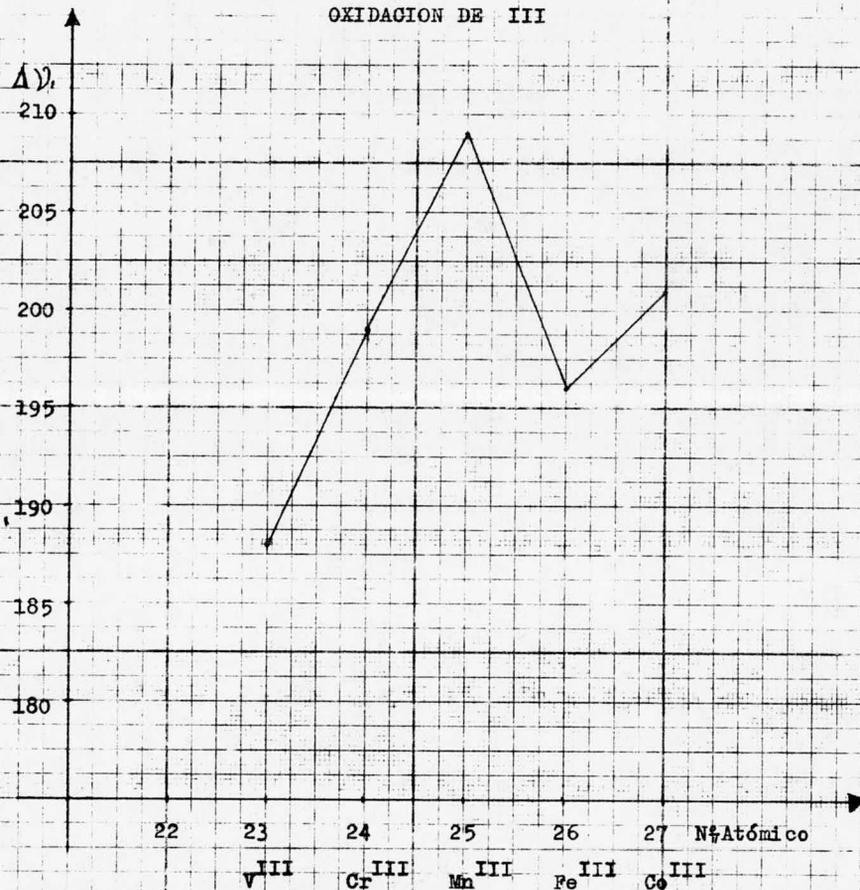


GRAFICA DE $\Delta \nu$, VS N^o DE ELECTRONES DESAPAREADOS
PARA ESTADOS DE OXIDACION DE II



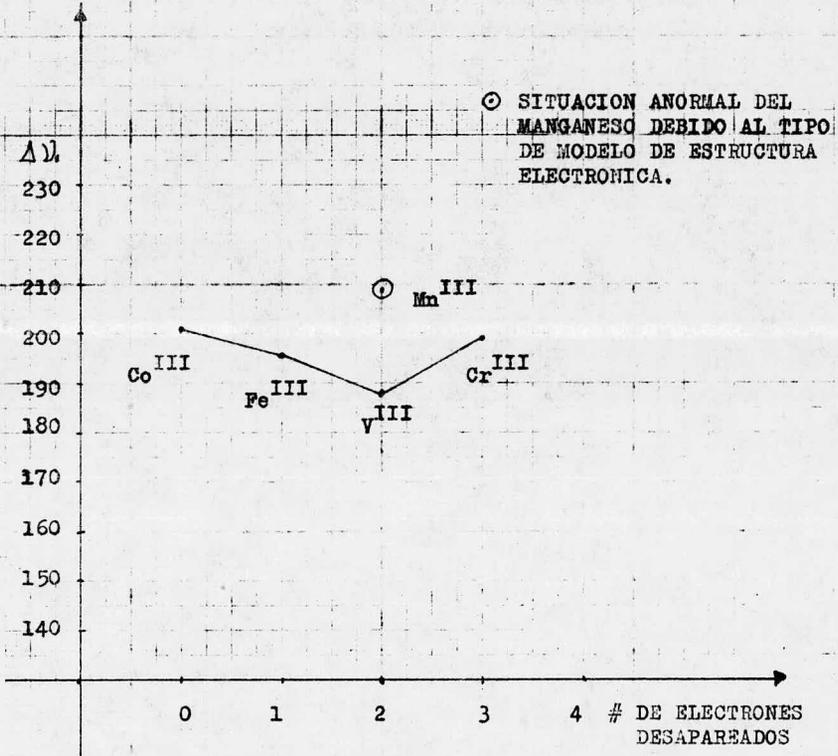
Gráfica N^o 2

GRAFICA DE ΔD , VS N^o ATOMICO PARA ESTADOS DE
OXIDACION DE III



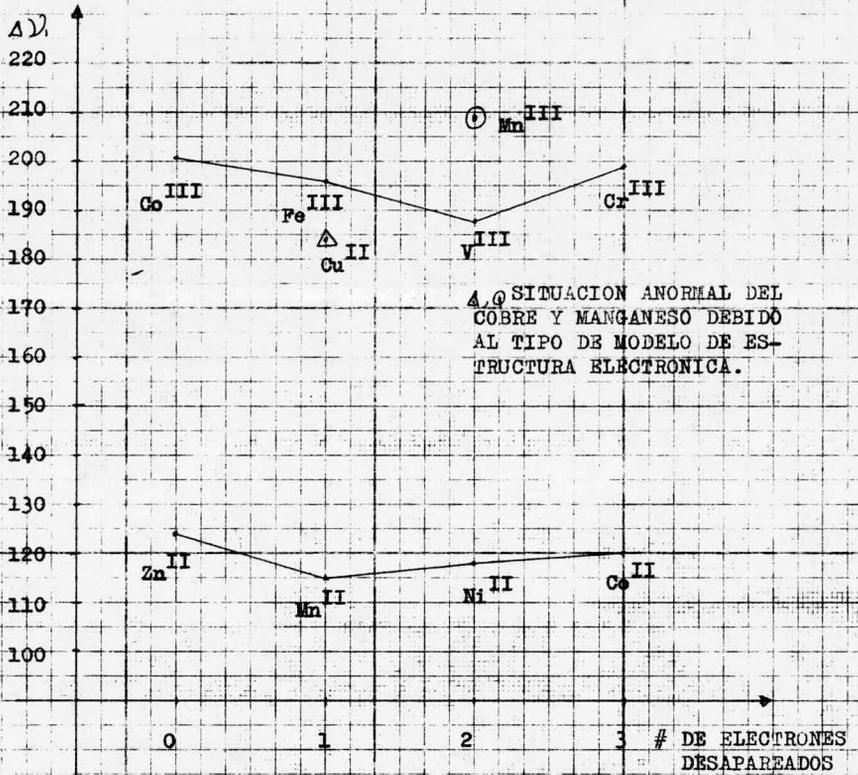
Gráfica N^o 3

GRAFICA DE $\Delta\lambda$ VS N° DE ELECTRONES DESAPAREADOS
PARA ESTADOS DE OXIDACION DE III



Gráfica N° 4

GRAFICA DE ΔV VS N° DE ELECTRONES DESAPAREADOS
 PARA ESTADOS DE OXIDACION DE II Y III



Gráfica N° 5

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

1. Conley, T. R.
Infrared spectroscopy.
Second edition
Allyn an Bacon, INC.
Boston (1975)
2. Nakanishi, K.
Infrared obsorption spectroscopy; Practical.
Holden - Day
San Francisco (1962)
3. Avram, M. and G. H. Matheescu.
Infrared spectroscopy and aplication in organic chemistry
Wiley-interscience
N.Y. (1972)
4. Nakamoto, K.
Infrared spectra of inorganic and coordination compounds
Wiley, J, son INC.
N.Y. (1963)
5. Szymanski, A.H. Ph. D.
Theory and practice of infrared spectroscopy
Plenum Press
N.Y. (1964)
6. Bellamy, J.L.
The infrared spectra of complex molecule
Second Edition
Willey, J. sons, INC
London (1958).

7. Colthup, B.N., Daly, H.L., E.S. Niberly
Introduction to infrared and raman spectroscopy.
Second Edition.
Academic Press.
N.Y. (1975)

8. Morcillo, M.J.
Aplicaciones prácticas de la espectroscopia infrarroja
Facultad de Ciencias
Universidad de Madrid (1962)

9. Silvestein, M.R., Bassler, G.C., C.T. Morrill
Spectrometric identification of organic compounds
Third Edition
Wiley, J. Sons. Inc.

10. Creswel, J.C., Runquist, O., M.M. Campbel
Spectra analysis of organic compounds
Second Edition
Burgess Publishing Company
Minneapolis Min. (1972)

11. Larsen, M.E.
Transitional elements
Benjamin, A.W. Inc.
N.Y. (1965)

12. Cotton, A.F. and G. Wilkinson
Química inorgánica avanzada
Segunda Edición
ED. Limusa-Wiley, S.A.
México (1971)

13. Martell and Calvin
Chemistry of the metal chelate compounds
Prentice Hall
N.Y. (1952)

14. Duffy, A.J.
Química inorgánica general.
Segunda edición.
ED. C.E.C.S.A.
México (1976)
15. Chemistry of the co-ordinate compounds.
A symposium sponsored by
The Italian National Research Council,
The International Union of Pure and Applied Chemistry
And the Italian Chemical Society.
Rome 15-21 September 1957
Pergamon Press
N.Y. (1958).
16. Huheey, E.O.
Inorganic Chemistry
Principles of Structure and Reactivity
E.D. Harper Sc. Row
N.Y. (1972).
17. Rasmusen, A. *Amer. Chim. Soc.* I 1068 (1949).
18. Morgan and Drew: *J. Chem. Soc.* 117 1456 (1927).
19. Anclý and French: *J. Amer. Chem. Soc.* 49 504 (1927).
20. Steinbach, F. J. and H. Freiser: *Analytical Chemistry* 25 6 881-883 (1953).
21. Steinbach, F.J. and H. Freiser: *Analytical Chemistry*. 26 (2) 375-378 (1963).
22. Starý, J. and E. Hladký: *Analyt. Chim. Acta.* 28 227-235 (1963).
23. Starý, J.
The solvent extraction of metal chelates.
Pergamon Press.

London (1964)

24. Mc Kaveny, P.J. and H. Freiser. : *Analyt. Chem.* 30 4
526-529 (1958)
25. *Inorganic Syntheses*
Vol. V. pag. 130-131
Mc. Graw- Hill
N.Y. (1957)
26. Mc Kaveny, P.J. and H. Freiser. *Analyt. Chem.* 29 (2)
290-292 (1957)
27. *Inorganic Syntheses*
Vol. VI pag. 164-166
Mc. Graw-Hill
N.Y. (1957)
28. Krishen, A. and H. Freiser. : *Analyt. Chem.* 31 (5)
922-926 (1959)
29. Peacock, D.R.: *J. of Chemical education.* 48 (2)
133-134 (1971)
30. Graddon, P.D. and M.G. Mackler. : *Aust. J. Chem.*
17 1119 (1964)
31. Fin, E.A., Hampson, C.G., E.L. Sutton .: *J. Chem. Soc.*
1254 (1936)
32. *Inorganic Syntheses*
Vol. II pag. 11-17
Mc Graw-Hill
N.Y. (1946)
33. Krishen, A and H. Freiser. *Analyt. Chem.* 31 (5)
923-926 (1959)

34. Fackler, P.J. (jr) and A.F. Cotton. *J. Amer. Chem. Soc.*
83 (6) 3775-8 (1961)
35. Fackler, P.J. (jr) and A.F. Cotton. *J. Amer. Chem. Soc.*
83 (6) 1775-8 (1961)
36. Catton, A.F. and R.C. Elder.: *Inorganic Chemistry*
a (8) 1145-1151 (1965)
37. Lawson, E.K. *The infrared absorption of metal acetylacetonates: Spectrochimica Acta.* 17 248-258 (1961)
38. Bellamy, J.L. and L. Beecher. *The infra-red spectra of chelate compounds part. I y II.* *J. Chem. Soc.* 4487-4494 (1954)
39. Rasmussen, S.R., Tunnickliff, D.D. and R.R. Brattain: *Infrared and Ultraviolet spectroscopic studies on Ketones.* *J. Amer. Chem. Soc.* 71 1068-173 (1949).
40. Nakamoto, K., Marimono, Y. and E.A. Martell. *Infrared spectra of metal chelate compounds, II:* *J. Am. Chem. Soc.* 83 1066-1069 (1961).
41. Nakamoto, K., McCarthy, J.P. and E.A. Martell.: *Infrared spectra of metal quelate compounds. III:* *J. Am. Chem.*
42. Nakamoto, K., Marimono, Y., and E.A. Martell.: *infrared spectro of metal quelato compound IV* *J. Am. Chem. Soc.* 83 4533-6 (1961)
43. Nakamoto, K, Marimono, Y., and Martell, E.A. *Infrared spectra of metal quelate compounds. I:* *J. Am. Chem. Soc.* 83 4528-4532 (1961).
44. *Inorganic Syntheses*
Vol. XI pág. 49-120
MC 5 raw - Hill
N.Y. (1957)

45. *Inorganic Syntheses*
Vol. VI pág. 164-166
Mc. Graw - Hill
N.Y. (1957)
46. *Inorganic Syntheses*
Vol. IX, pág. 82-85
Mc. Graw-Hill
N.Y. (1957)

ESTA TESIS SE IMPRIMIO POR COMPUTADORA EN LOS
TALLERES DE TESIS DE GUADALAJARA, S. A.
FRENTE A LA FACULTAD DE MEDICINA
MEDICINA # 25. CIUDAD UNIVERSITARIA.

TELEFONOS: 550-72-57

548-62-15

550-87-43

548-62-29

548-33-44

548-87-46