

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

**ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE DIVERSOS
QUELATOS MIXTOS DE COBALTO**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE
M A E S T R O E N Q U I M I C A
PRESENTA EL LICENCIADO EN QUIMICA

GILBERTO JOSE BERMUDEZ MARIN

UNIVERSIDAD DE ORIENTE. VENEZUELA
MEXICO, 1972



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Esta tesis se desarrolló en el Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la dirección del Dr. JACOBO GOMEZ LARA, investigador de este instituto, a quien agradezco sinceramente el profundo interés y dedicación mostrados en el desarrollo de este trabajo.

AGRADECIMIENTOS

Al personal administrativo y docente de la División de Estudios Superiores de la Facultad de Química.

Al personal administrativo y de investigación del Instituto de Química.

Con amor a mi esposa Norma y a mi hijo Gilberto José

CONTENIDO

I. INTODUCCION

II. PARTE TEORICA

Desarrollo de las teorías sobre compuestos de coordinación.

2.1 Primeras teorías

2.2 Modelo electrostático

2.3 Modelo del par electrónico

a) Aproximación de orbitales atómicos

b) Aproximación de orbitales moleculares

2.4 Estructura octaédrica. Simetría y frecuencias fundamentales.

2.5 Espectros en el infrarrojo de complejos de β -dicetonatos, oxalatos y 1,2 diaminas.

III. PARTE EXPERIMENTAL

IV RESULTADOS Y DISCUSION

V CONCLUSIONES

VI BIBLIOGRAFIA

INTRODUCCION

El renacimiento de la química inorgánica, fenómeno que se ha venido sintiendo ya desde hace unos 30 años a la fecha, se ha reflejado en varios campos, pero muy significativamente en el campo llamado química de los compuestos de coordinación.

Ya a principios de este siglo Werner había desarrollado y demostrado claramente su teoría acerca de la unión en los compuestos llamados, aun hoy en día, complejos. Apesar de que en aquella época los recursos instrumentales y los modelos teóricos eran bastante pobres en relación con los que contamos actualmente, los postulados de Werner siguen siendo válidos y el desarrollo de los conceptos y de los métodos ha venido a confirmar y consolidar plenamente todo lo dicho por Werner.

Por otra lado, día a día se incrementa el número de nuevos compuestos y se afinan las técnicas de medición, todo ello como resultado del desarrollo de los métodos de síntesis y de la aplicación práctica de los avances en la óptica y en la electrónica. Gracias a ello, es posible tener ideas cada vez más clara acerca de la naturaleza de la unión por coordinación, así como de la estructura interna de los complejos. Entre otras técnicas instrumentales, la espectroscopía en el infrarrojo ofrece una información amplia con respecto a la magnitud de la energía de las uniones, así como también de la geometría de los compuestos.

Dada el interés que presenta el estudio detallado de estos sistemas, se diseñó la investigación que ha dado lugar a este trabajo de manera que se pudieran observar los efectos de sustitución de un tipo de ligando por otro, dentro de la esfera de coordinación octaédrica del cobalto

Los resultados obtenidos permiten establecer varias correlaciones con los tipos de unión. Sin embargo, se considera que esto es sólo una aportación preliminar, que abre las puertas de una experimentación fundamental posterior.

II. PARTE TEORICA

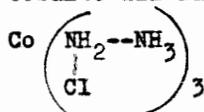
2.1 Desarrollo de las teorías sobre los compuestos de coordinaciónA. Primeras teorías. (1,2,3,20)

Desde finales del siglo XVIII, se había observado, la existencia de compuestos que se formaban de la combinación de sustancias diferentes aparentemente saturadas, que eran capaces de existir independientemente. Estas combinaciones son conocidas actualmente como compuestos de coordinación o complejos.

Los primeros complejos conocidos fueron llamados "amoniatos" y resultaban de la combinación del amoniaco con iones metálicos. El desarrollo de la química depende enormemente de los conocimientos que se tengan sobre la estructura de los compuestos, y durante el siglo XIX, las teorías propuestas para los complejos, se vieron influenciadas por las teorías que habían dado muy buenos resultados en la química orgánica, como son la de "valencias constantes" y la posibilidad de catenación de los átomos; esto trajo como consecuencia un retraso de la química de los complejos así como también de la química inorgánica.

El primero en proponer una teoría relacionada con la estructura de los amoniatos, fué Berzelius (1819), quien propuso, que el amoniaco se conjugaba en alguna forma con ciertos metales, sin que estos perdieran su capacidad de combinación; luego Graham (1840), propuso que estos compuestos pueden ser considerados como amonios sustituidos, donde los hidrógenos pueden ser sustituidos por cationes metálicos; esto podría explicar la estructura del $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$, pero no la del $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, donde el número de amoniacos es mayor que la valencia del metal. Tomando en cuenta esto,

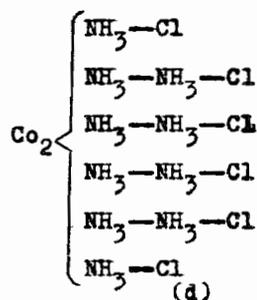
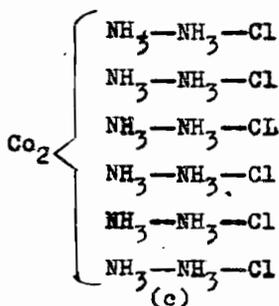
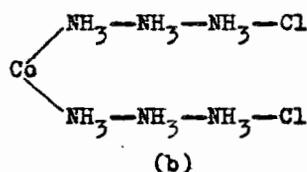
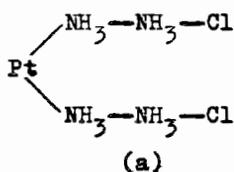
entre los años 1840-1862, varios científicos tales como Gerhardt, Wurtz, Riebet, Hofmann y Boedeckert, introdujeron modificaciones a lo propuesto por Graham, diciendo que no sólo los metales positivos podían sustituir a los hidrógenos, sino que grupos, tales como NH_3 , Cl , etc. también lo podían hacer; así se propuso para el cloruro del hexamin cobalto III la siguiente estructura:



pero, cuando Jorgensen preparó compuestos similares de aminas terciarias en 1886, hecho por tierra esta proposición.

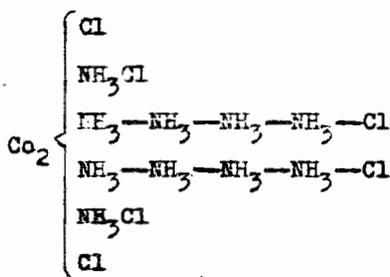
Para 1870-1880 Blomstrand propuso una teoría en la cual el amoníaco podía formar cadenas en la misma forma que los radicales orgánicos.

Tomando en cuenta esto y procurando que las estructuras tengan simetría, propuso para los cloruros de tetramín platino II, hexamín cobalto II, hexamín cobalto III y de cloro pentamín cobalto III respectivamente, las estructuras a, b, c, d.

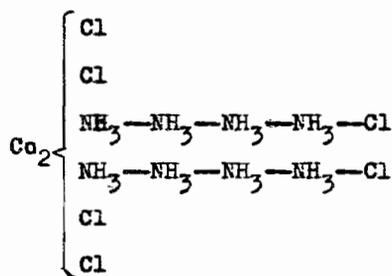


La ligera diferencia entre las estructuras c y d podía explicar la diferencia en la precipitación de los cloruros con nitrato de plata.

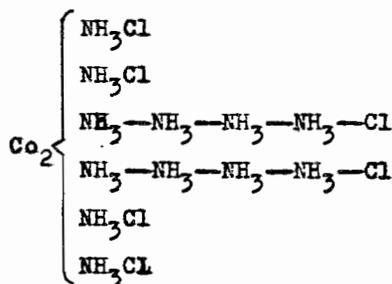
Jorgensen, intercambiando los cloruros en los cloruros de hexamín cobalto III y cloro pentamín cobalto III por otros iones llegó la conclusión de que en el primero, todos los cloruros eran iónicos y en el segundo sólo dos eran iónicos, proponiendo finalmente que uno de los cloruros en el cloruro de cloro pentamín cobalto III estaba unido directamente al metal y conservando las ideas de cadena y simetría de Blomstrand propuso para los cloruros de cloro pentamín, dicloro tetramín y hexamín de cobalto III, respectivamente las estructuras e, f, g



(e)



(f)



(g)

Estas estructuras podrían explicar la transformación de "g" en

"e" por desprendimiento de dos moléculas de amoniaco, y de "e" en "f" por la misma reacción; problema que no podía ser resuelto satisfactoriamente por sus antecesores. Jorgensen también propuso que cada valencia de estos metales eran diferente, y que intercambiando los grupos que ocupaban cada una de ellas, se podía obtener los isómeros de cada complejo; propuso tres valencias para el cobalto III, que denominó α , β y γ .

Werner (finales del siglo XIX) fué el primero en salirse de la teoría de valencia constante y la catenación, proponiendo que un átomo, no tiene cierto número de enlaces valencia, sino que la fuerza de la valencia es ejercida íntegramente en la superficie del átomo y que puede dividirse en varias unidades variando la fuerza, dependiendo de la demandade los átomos a los cuales este estaba unido, así postuló dos tipos de valencias para los iones metálicos.

Después de un estudio profundo de las propiedades de los complejos, logró postular su teoría que se llamó "Teoría de Coordinación" y mediante experimentos logró comprobar lo propuesto.

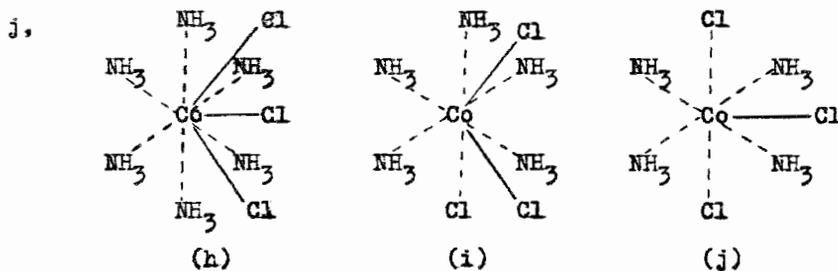
La teoría de Werner se puede resumir en los siguientes postulados: 1) Los metales tienen dos tipos de valencias; la llamada valencia primaria (principal) o valencia ionizable, y la llamada valencia secundaria o no ionizable.

2) Cada ión metálico posee un número fijo de valencias secundaria llamado índice o número de coordinación.

3) Las valencias primarias se satisfacen mediante iones negativos. mientras que las valencias secundarias pueden quedar satisfechas por grupos negativos o neutros, y en algunos casos los

grupos negativos pueden satisfacer ambas valencias a la vez, pero siempre se debe satisfacer el índice de coordinación.

4) Las valencias secundarias estan dirigidas en el espacio alrededor del ión central definiendo formas geométricas. De esta manera, para los cloruros de hexamín, cloro pentamín y dicloro tetramín cobalto III, propuso respectivamente, las fórmulas h, i, j,



donde la línea de trazo continuo representan valencias primarias, y la de trazo discontinuo valencias secundarias o ambas.

El primer postulado explica satisfactoriamente la diferencia de los cloruros en el cloruro de cloro pentamín cobalto III (i), ya que los cloruros que satisfacen solo valencias primarias (ionizable), precipitarían con el ión plata, y el tercer cloro que además ocupa valencia secundaria (no ionizable), no participará en la reacción, por lo menos rapidamente. El primer y tercer postulado, explicará la pérdida del caracter iónico de uno de los cloros en el cloruro de hexamín cobalto III, cuando pierde una molécula de amoniaco para producir cloruro de cloro pentamín cobalto III, ya que unos de los cloruros de una valencia primaria pasa a ocupar una secundaria, explicando además el cambio de número de iones, de cuatro a tres que se encontró por estudios conductométricos. Para comprobar estos dos postulados, Werner preparó e hi

zo estudios conductométricos a los siguientes complejos de platino IV: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$, $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$ y $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, obteniéndose respectivamente los siguientes números de iones: 5, 4, 3, 2, 1, 0, 1, 2. Respecto al cuarto postulado, basado en las propiedades ópticas de algunos complejos, pudo predecir que las valencias secundarias, para un índice de coordinación seis están dirigidas a los vértices de un octaedro, además, propuso que para un índice de cuatro, estas están dirigidas a los vértices de un cuadro plano o de un tetraedro. Así que además de explicar las propiedades ópticas pudo explicar otra isomería (cis-trans) con sólo cambiar las posiciones de los grupos que satisfacen las valencias secundarias, logrando superar así a sus antecesores. Para comprobar este cuarto postulado sintetizó varios complejos, prediciendo sus propiedades ópticas.

Actualmente los grupos que ocupan valencias secundarias son llamados "ligandos" o "grupos coordinados" como los llamó Werner.

2.2 TEORIAS MODERNAS.

Las ideas de Werner, resolvían muchos problemas respecto a los complejos, no obstante, la postulación de valencias primarias y secundarias, no dejaban satisfechos a muchos investigadores, sobre todo que no explicaba la estabilización de estados de oxidación poco comunes para algunos metales. En vista de que en aquel tiempo, se tenía poco conocimiento de la materia a nivel intra atómico e intra molecular, Werner no logró explicar ni comprobar muchas cosas, sobre todo que no disponía de medios técnicos para hacerlo. Toda la teoría de Werner estaba basada en observaciones experimentales que pueden ser consideradas de tipo inter

molecular por tanto no tenía bases teóricas sólidas para convencer a muchos investigadores.

El desarrollo de las teorías electrónicas de la valencia por Lewis Kossel, Langmuir, Sidgwick, Fajans, Pauling, Hund, Mulliken, Leonard, Jones y otros, fueron disipando todas las confusiones acerca de las valencias primarias y secundarias propuestas por Werner. Una técnica que vino a comprobar la estereoquímica propuesta por la teoría de coordinación para los diferentes índices de coordinación, fué la difracción de rayos X. Actualmente la mecánica cuántica ha resuelto algunos problemas planteados a la teoría de coordinación.

Los modelos desarrollados después de Werner se agrupan así:

1) Modelo electrostático. 2) Modelo electrónico 3) Modelo Mixto. Todos ellos lo han hecho es demostrar lo propuesto por la teoría de coordinación, así como algunas propiedades físicas de los complejos no atacado por Werner.

2.2 MODELO ELECTROSTATICO (1,4,5,6,7,8,20,21,22,23,24)

El primero en postular una fuerza electrostática para la estabilidad de complejos fué Kossel, quien propuso atracciones entre iones cargados o entre iones y moléculas polares que se agrupan con una simetría determinada; así por ejemplo, el ión B^{3+} y cuatro iones F^- se agrupan tetraedricamente para dar el $(BF_4)^-$; el ión Co^{3+} y seis moléculas de agua se agrupan octaedricamente para dar $[Co(H_2O)_6]^{2+}$. Rajendralal De(9), observó que los iones metálicos de alta carga o volumen pequeño (alta densidad de carga) son más hábiles en la formación de complejos y estableció que debía haber una relación óptima entre la carga y el radio de los iones metálicos para formar complejos estables; pero esto no puede ex-

plicar la estabilidad de complejos de iones tales como Cu^{2+} y Hg^{2+} . Tanto De como Kossel no podían explicarlo, debido a que consideran al ión metálico y a los grupos coordinados como esferas rígidos. El problema fué resuelto por Fajans(61) quien introdujo el concepto de polarizabilidad o deformación de las nubes electrónicas tanto del ión metálico como de los ligandos, obteniéndose mejores resultados en la explicación de los hechos experimentales. De esto se puede deducir, que los factores que pueden dar estabilidad a los complejos, se resumen en los siguientes puntos: 1) Densidad de carga del ión central y el campo electrostático producido por este. 2) Deformación de la nube electrónica del grupo coordinado, producida por el campo electrostático del ión metálico. 3) Campo electrostático producido por el anión o molécula dipolar coordinada. 4) Deformación producida en la nube electrónica del ión metálico debido al campo del grupo coordinado.

Cuando aumenta cualquiera de estos factores mencionados, aumenta la estabilidad del complejo.

Tomando en cuenta que cuanto menor sea la distancia que separa al ión central del dipolo del grupo coordinado, mayor es la fuerza de atracción entre ellos, en la figura 2.1 se puede ver la importancia de la polarizabilidad de las especies mencionadas donde se ve que $r_a > r_b > r_c$ y la estabilidad para las formas A, B y C será $C > B > A$; ya que en el caso A no hay deformación, en B solo hay deformación del grupo coordinado y en C hay además deformación de la nube electrónica del ión metálico, lo que permite un mayor acercamiento entre las cargas eléctricas.

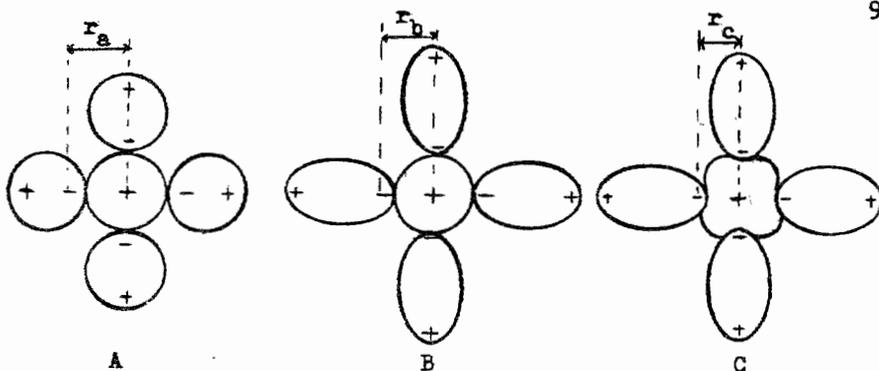


Figura 2.1. Reglas de deformaciones en complejos.

De aquí se puede ver que en la fuerza de enlace, la contribución más importante sería el momento dipolar total (M), tanto de los grupos coordinados, como del ión metálico. Este momento (M) tiene dos contribuciones importantes: El momento dipolar permanente, P , y el momento dipolar inducido, p ,

$$M = P + p$$

donde p depende de la polarizabilidad, α , y del campo electrostático, E , al cual está sometida la nube electrónica ($p = \alpha E$). Los momentos P y p , pueden explicar porqué en algunos casos para el ión metálico, los complejos de amoníaco son más estables que los hidratos; así, aquellos iones metálicos que producen un campo electrostático débil, formarán complejos más estables con H_2O que con NH_3 , debido a que el primero tiene un momento dipolar permanente mayor; pero, en el caso de que el ión metálico produce un campo fuerte, ya el momento dipolar inducido es muy importante, y debido a la mayor polarizabilidad del nitrógeno los complejos de amoníaco serán más estables. La influencia de todos estos factores está incluida en el método cuantitativo usado por Van Arkel y de Boer (10) en el cual, usando el modelo

electrostático, calculan la energía potencial en iones complejos gaseosos, mediante la siguiente ecuación:

$$\Pi = -\frac{eP}{r^2} - \frac{ep}{r^2} - \frac{2(P+p)P_a}{r^3} + \frac{p^2}{2\alpha} + \frac{P_a^2}{2\alpha_a}$$

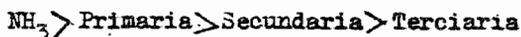
Π = energía potencial del ión complejo gaseoso; e = carga del electrón; P = momento dipolar permanente de la molécula coordinada; p = momento dipolar inducido en la molécula coordinada; r = distancia del centro del ión metálico al centro del dipolo de la molécula coordinada; α = polarizabilidad de la molécula coordinada; P_a = momento dipolar o cuadrupolar inducido en el ión central; α_a = polarizabilidad del ión metálico.

Respectivamente, los términos de la ecuación representan:

- 1) cambio de energía por interacción del dipolo permanente con el ión central.
- 2) Energía implicada en la interacción del ión central con el momento dipolar inducido en el grupo coordinado.
- 3) Interacción dipolo inducido en el ión metálico con el momento total del grupo coordinado.
- 4 y 5) Energías requeridas para polarizar, tanto al ión metálico, como al grupo coordinado.

La importancia de cada término depende del caso particular. La polarizabilidad del ión central depende de la carga y de la configuración electrónica del mismo; así, se ha encontrado que la polarizabilidad disminuye al aumentar la carga del ión y que los iones con estructura de gas inerte son menos polarizables que los de estructura de pseudo gas inerte.

La importancia del momento dipolar permanente se puede ver en la tabla 2.2.1, que explica satisfactoriamente porque en los complejos de aminas para un mismo ión metálico la estabilidad disminuye en este orden;



y en el caso de las fosfinas, va en sentido contrario. El mismo fenómeno es observado para el azufre y el oxígeno,



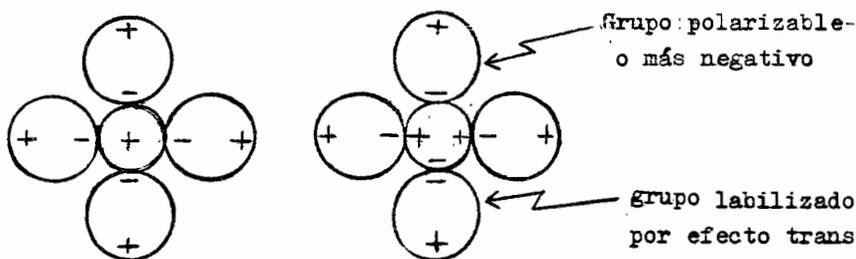
Este hecho no se explica satisfactoriamente por la mayor polarizabilidad del fósforo y del azufre.

Tabla 2.2.1

Molécula	$P \times 10^{18}$ ues	Habilidad coordinante	Molécula	$P \times 10^{18}$ ues	Habilidad coordinante
NH_3	1.49	↑ aumenta	H_2O	1.89	↑ aumenta
CH_3NH_2	1.23		CH_3OH	1.68	
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	0.96		$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	1.24	
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	0.6				
PH_3	0.55	↓ aumenta	H_2S	1.16	↓ aumenta
$\text{C}_2\text{H}_5\text{PH}_2$	1.17		$\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$	1.39	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PH}$	1.40		$\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	1.40	

Se ha observado en muchos complejos que ciertos grupos coordinados facilitan la salida del grupo en posición trans a él; esto es conocido como "efecto trans". Grinberg(62), basado en la teoría electrostática y en la polarización, sugirió la siguiente explicación: Si un ión central, está rodeado de cuatro grupos idénticos (X_1 , X_2 , X_3 , y X_4), el catión quedará sometido a un

campo electrostático simétrico y los dipolos inducidos serán compensados unos con otros. Ahora, si cambiamos uno de estos grupos por otro más negativo o más fácil de polarizar, "Y", se rompe la simetría, y la nube electrónica del ión central se desplazará en una cierta proporción al lado opuesto, provocando que el dipolo inducido en el ión central, se repela con el dipolo del grupo coordinado que ocupa la posición trans, facilitando su salida; esto puede verse claramente en la figura 2.2.2

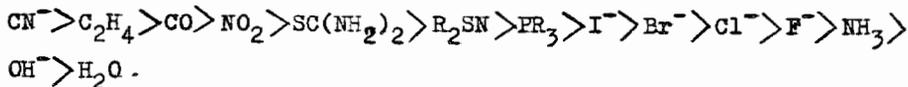


Campo simétrico

Campo asimétrico

Figura 2.2.

Chatt y Willians (63) reportaron el siguiente orden de grupos coordinados para la fuerza del efecto trans:



Para 1930, con el fin de explicar ciertas propiedades magnéticas y el color de los complejos en el estado sólido, los físicos Bethe y Van Vleck refinaron la teoría electrostática, dándole el nombre de "teoría del campo cristalino", y fué hasta después de 1950 cuando esta teoría fué reconocida y aplicada por los

químicos. La diferencia básica entre el antiguo modelo electrostático y el del campo cristalino, es que el primero considera que todos los orbitales del ión central están sometidos simétricamente al campo electrostático de los ligandos; en cambio la teoría del campo cristalino toma en cuenta un desdoblamiento energético de los orbitales d o f por la acción del campo electrostático del ligando, y predice que aquellos que interactúan directamente con los ligandos, tendrán mayor energía que aquellos que no tienen interacción directa.

La figura 2.2.1, representa el diagrama energético de este desdoblamiento, para un complejo octaédrico.

En el diagrama se representa los cinco orbitales degenerados del ión metálico libre, así como el aumento y desdoblamiento energético de estos orbitales debido al campo cristalino del ligando; este desdoblamiento es por encima y debajo de la energía que tendrían estos orbitales si estuvieran sometidos a un campo simétrico por los ligandos, que se propone como complejo hipotético.

Los orbitales d que interactúan directamente son los d_{z^2} y los $d_{x^2-y^2}$ como se puede ver en la figura 2.2.2. Por razones de simetría (11) a estos orbitales se le asigna el símbolo " e_g ", y a los otros el símbolo " t_{2g} ".

Si consideramos un sistema cartesiano, cuyo origen esté en el centro de un octaedro, se puede notar que los ligandos estarán en dirección de los ejes, así que los orbitales p estarán sometidos a un campo simétrico, igual que los orbitales s que son esféricos, en cambio, con los orbitales d es diferente, tal

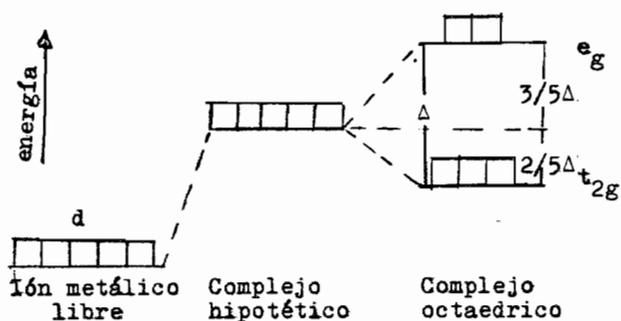


Figura 2.2.1 Desdoblamiento de los orbitales d.

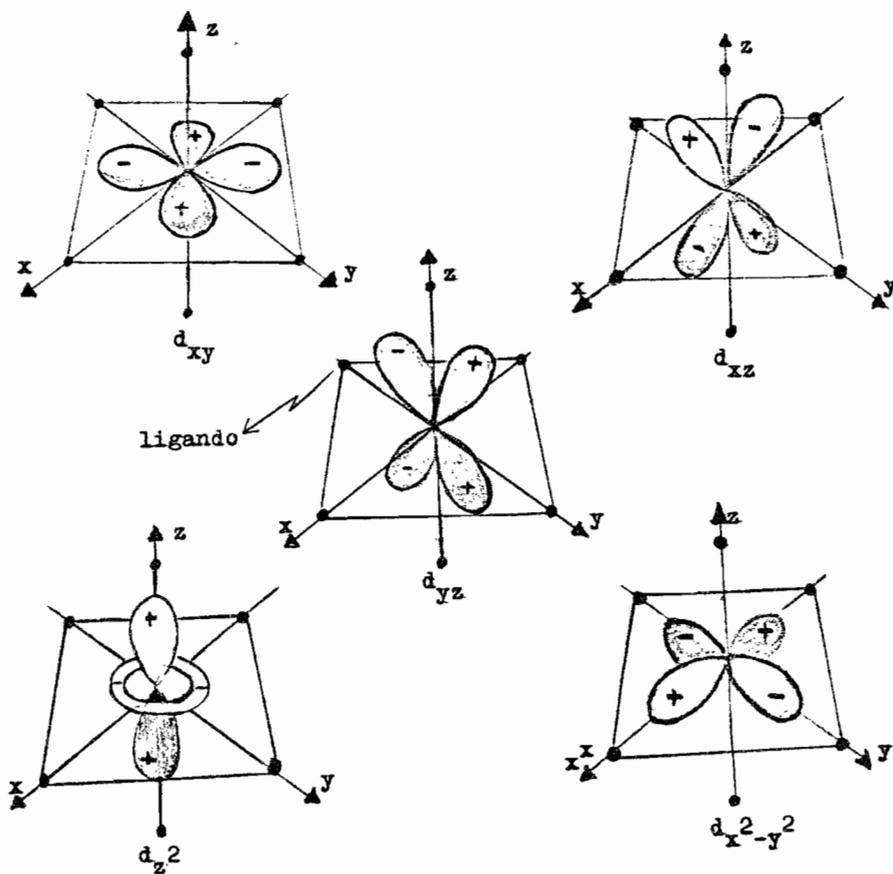


Figura 2.2.2. Interacción de los orbitales d del ión central con los ligandos en un complejo octaédrico.

como se ve en la figura 2.2.2

A la diferencia de energía entre los orbitales e_g y t_{2g} se le asigna el símbolo, Δ . Se ha demostrado que en el caso de complejos octaédricos, la diferencia entre los orbitales e_g y la energía del complejo hipotético es $3/5\Delta$, y la diferencia de los t_{2g} es $2/5\Delta$.

Este valor Δ es muy importante para la explicación del color y las propiedades magnéticas de los complejos; cuando Δ es grande, se dice que el ión metálico está sometido a un campo fuerte y en el caso contrario a un campo débil.

En esta teoría se obtiene una ganancia de energía con respecto a la teoría electrostática simple; que explica la estabilidad de los complejos. Esta ganancia de energía recibe el nombre de "energía de estabilización del campo cristalino" (EECC) y se obtiene al calorar los electrones d en los orbitales t_{2g} de menor energía que los orbitales degenerados en el complejo hipotético, obtenido por el modelo electrostático antiguo. En la magnitud de EECC juega un papel importante el campo a que está sometido el ión metálico.

Por ejemplo, en el caso de un complejo octaédrico en el cual el ión metálico tiene cinco electrones d se puede presentar dos posibilidades;

1) campo débil

$$EECC = 3(2/5\Delta) + 2(-3/5\Delta) = 0$$

2) campo fuerte

$$EECC = 5(2/5\Delta) + 0(-3/5\Delta) = 2\Delta$$

Se puede ver que cuando el campo es fuerte, hay una ganancia

energética de 2Δ con respecto al modelo electrostático simple, que dará mayor estabilidad al complejo en esas condiciones. Además, se puede notar la mayor estabilidad de complejos de campo fuerte, con respecto a los de campo débil. Esto se puede interpretar, debido a que con el campo fuerte, los electrones se acomodan lo más alejado posible de los ligandos, lo que trae como consecuencia que tengan menor repulsión con las nubes electrónicas de los ligandos.

Basado en esta teoría se podría explicar las distorsiones que presentan, por ejemplo, los complejos octaédricos, en el sentido de que unos enlaces alrededor del ión central sean más largos que otros; esto se puede explicar a través del llamado "efecto de Jahn Teller", que dice: cuando en los orbitales del ión central, que interaccionan directamente con los ligandos, existen electrones, habrá una repulsión entre estos y la nube electrónica del ligando, que traerá como consecuencia que el enlace en esa dirección se alargue; si este efecto no es simétrico, los octaedros obtenidos serán octaedros distorsionados.

Orgel (12) estudió propiedades físicas de tales como el color y magnetismo de varios compuestos de coordinación, obteniendo buenos resultados.

En vista de que las propiedades magnéticas de las sustancias, son atribuidas al número de electrones desapareados, esta teoría establece que en los complejos, estas dependen del número de electrones d del ión central y de la fuerza del campo a que está sometido; así por ejemplo, en un ión metálico que tiene cinco electrones d , y que forma un complejo octaédrico bajo la

TABLA 2.2.1

N	Distribución en campo débil		Distribución en campo fuerte		E.E.C.C. en campo fuerte
	t_{2g}	e_g	t_{2g}	e_g	
1	↑	—	↑	—	0
2	↑ ↑	—	↑ ↑	—	0
3	↑ ↑ ↑	—	↑ ↑ ↑	—	0
4	↑ ↑ ↑	↑	↑↓ ↑ ↑	—	Δ
5	↑ ↑ ↑	↑ ↑	↑↓ ↑↓ ↑	—	2Δ
6	↑↓ ↑ ↑	↑ ↑	↑↓ ↑↓ ↑↓	—	2Δ
7	↑↓ ↑↓ ↑	↑ ↑	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑	Δ
8	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑ ↑	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑ ↑	0
9	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑	0

N = Número de electrones d del ión metálico.

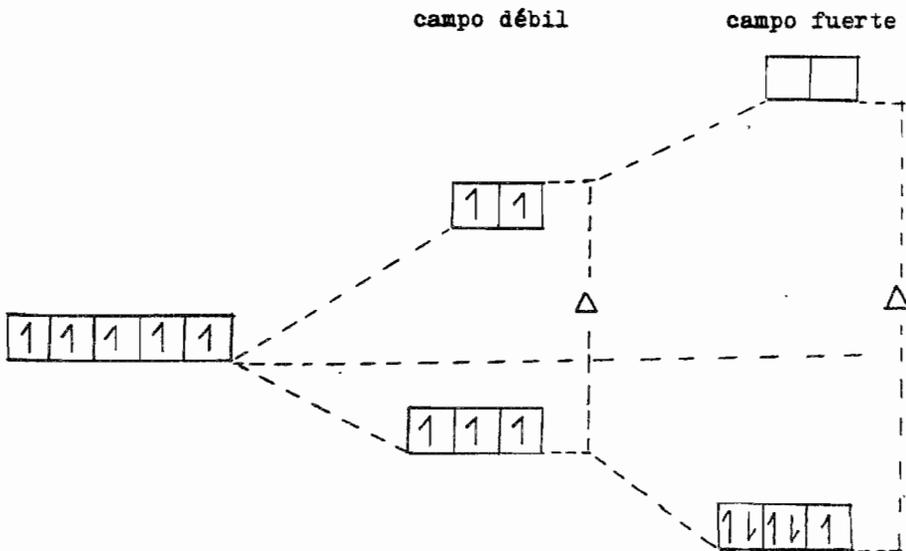


Figura 2.2.3. Distribución electrónica de los electrones d de un ión central que tiene cinco electrones en esos orbitales, en un campo octaédrico.

acción de un campo fuerte, el valor de Δ es tan grande que no permite que los electrones se acomoden siguiendo la regla de Hund; si el campo es débil, entonces la energía de apareamiento será mayor que Δ , lo que permitirá que se acomoden según esta regla de máxima multiplicidad. Estas distribuciones para el ejemplo mencionado se puede ver en la figura 2.2.3.

En la tabla 2.2.1 se puede ver todos los casos para complejos octaédricos. Las propiedades magnéticas de otras formas geométricas se discuten en la misma forma, basado en los diagramas de energía y los desdoblamientos presentados en la figura 2.2.4

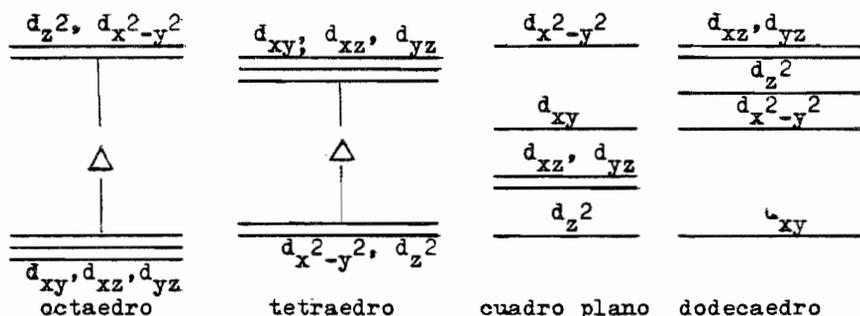
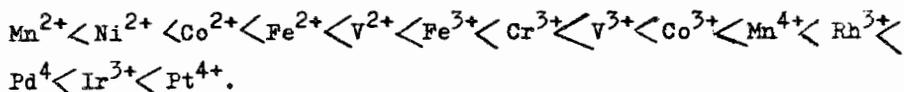


Fig. 2.2.4

La teoría del campo cristalino explica satisfactoriamente el color de los complejos, usando transiciones electrónicas provocadas por absorción de luz, dentro de los orbitales d desdoblados por el campo cristalino. Así por ejemplo, en un complejo octaédrico, al pasar la luz a través de él, se puede absorber una cantidad de energía igual a Δ , para que un electrón t salte a un orbital e_g . Como se puede ver, Δ es responsable del color. Se ha observado que para un mismo ión central, el valor de Δ aumenta para los ligandos en el siguiente orden:



La figura 2.3.5 representa las transiciones más probables para complejos octaédricos de campo débil, cuyo ión central posee desde un electrón hasta nueve en los orbitales d.

2.3 Modelo del par Electrónico (1,2,13,14,15)

Este modelo, propone una interacción de tipo electrónico entre los átomos unidos. Se inició con la teoría de unión valencia que propone dos tipos de interacciones electrónicas para la unión química.

- 1) Interacciones que envuelven el compartamiento de un par electrónico entre los átomos que forman el enlace. Este tipo de unión se llama "covalente" y fué inicialmente propuesta por Lewis.
- 2) Interacciones que implican transferencias electrónicas desde un átomo al otro. Este tipo de unión se llama "electrovalente" o ionica"

Dentro de la unión covalente hay dos posibilidades:

- a) Que cada átomo aporte un electrón para la unión denominando se "covalente Normal"
- b) Que uno de los átomos aporte ambos electrones para la unión, llamandose "covalente coordinado o dativo".

La teoría de unión valencia reconoce que no existe un enlace puramente covalente o iónico, sino que es una combinación de ambas, predominando alguno de los dos. Esta teoría propone para los complejos, en una forma general, una unión covalente donde el par electrónico es aportado por el ligando.

Respecto a los átomos, también se propone que estos tienden a

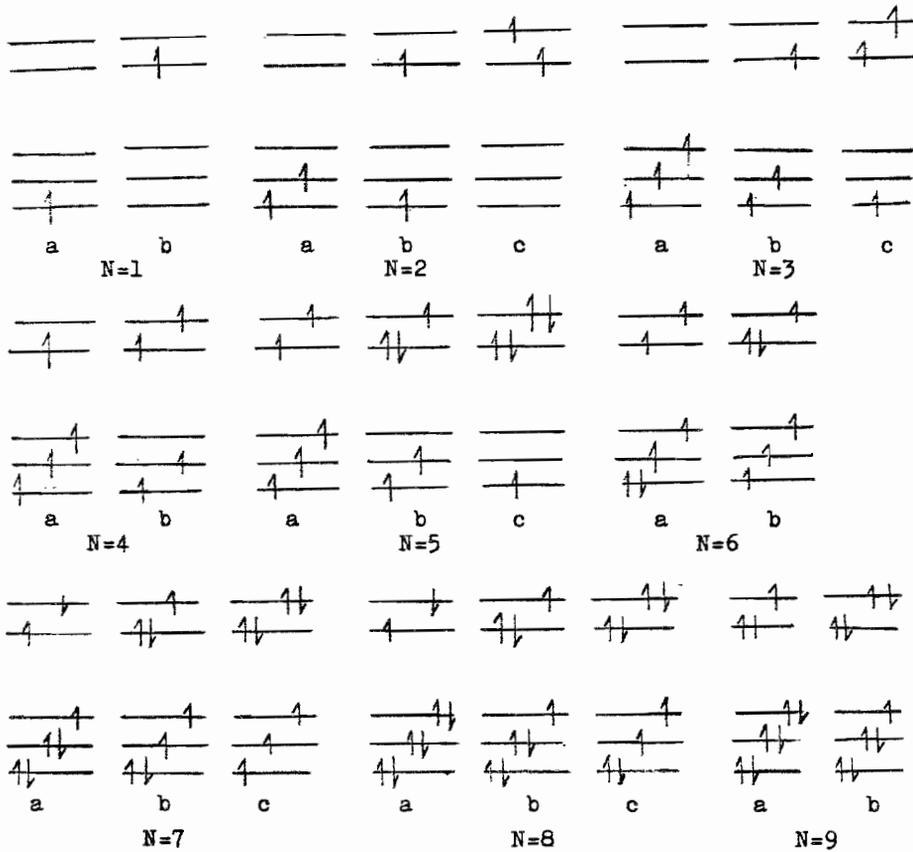


Figura 2.2.5. Distribución electrónica en los orbitales e_g y t_{2g} bajo la acción de un campo octaédrico débil, para iones metálicos que tienen desde uno a nueve electrones d.

"a" representa estado basal, "b" y "c" representan estados excitados, y N es el número de electrones d.

completar la estructura de un gas noble mediante la unión covalente o iónica, por esta razón Sidgwick (16), propuso el concepto de número atómico efectivo, que no es más que el número total de electrones que tiene el ión central al formar el complejo y propuso que el ión metálico tiende a completar el número de electrones del gas inerte más próximo, y que adquiere su máxima estabilidad cuando lo logra, así por ejemplo, el Pt^{2+} posee 74 electrones y para formar el $[\text{Pt Cl}_6]^{4-}$ acepta 2 electrones por cada cloruro y completa 86 electrones, que es el número de electrones del radón. Sidgwick dice que cada ligando puede ceder 2 ó 3 electrones al ión central y da una serie de reglas en ese sentido.

El principal problema que se le planteó, fué la formación de complejos por los iones de los metales alcalino y alcalino térreo que tienen estructura de gas inerte.

El desarrollo de la mecánica cuántica y de la teoría ondulatoria moderna, permitieron el desarrollo de las teorías que envuelven interacciones electrónicas para la unión química. Así se han desarrollado dos métodos matemáticos aproximados que tratan las estructuras moleculares de cualquier sustancia.

- 1) Aproximación de orbitales atómicos
- 2) Aproximación de orbitales moleculares.

Ambos modelos se pueden aplicar a los complejos y la diferencia fundamental está en el hecho de que el primero usa los orbitales atómicos de los átomos que forman la molécula y el segundo hace combinaciones de esos orbitales atómicos, para establecer niveles energéticos dentro de la molécula, donde se pueden colocar los electrones involucrados en la unión química.

2.3.1 Aproximación de orbitales atómicos.

Pauling (13) es su principal defensor y con él esta teoría alcanzó su máximo desarrollo. Este modelo establece, que cuando dos átomos se encuentran lo suficientemente cerca, como para que sus orbitales atómicos interactúen (interpenetren); esta interacción puede conducir a una unión química, si se involucra un par electrónico, bien sea aportado por uno o ambos orbitales, sólo que los electrones deben tener spins opuestos para alcanzar el apareamiento.

Para los compuestos de coordinación; que los orbitales vacíos de un ión central, que pueden aceptar pares electrónicos, se pueden combinar, para formar varios orbitales equivalentes con la misma forma y energía, pero distribuidos geoméricamente alrededor del ión central. Este proceso recibe el nombre de "hibridación" y el número de orbitales híbridos formados, debe ser igual al número de orbitales que los originaron. La forma geométrica obtenida por una hibridación depende del número y tipo de orbitales que participan en el proceso, y para cada índice de coordinación, existe un número limitado de hibridaciones, las cuales están indicadas en la tabla 2.3.1

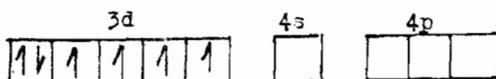
Existen trabajos (17,18) que demuestran que las hibridaciones indicadas en la tabla corresponden a las formas geométricas mencionadas y quizás en este sentido esta teoría supere a la teoría del campo cristalino, ya que puede predecir la forma geométrica a partir de la distribución electrónica del ión central. La hibridación para los complejos se puede ilustrar mediante el ejemplo de un complejo octaédrico de cobalto III. El cobalto neutro, tiene una configuración electrónica externa $3d^7 4s^2$,

TABLA 2.3.1.

N.C	Hibridación	Configuración espacial	Ejemplos
2	p^2 sp	angular Lineal	H_2O , $[Ag(CN)_2]^-$
3	p^3 sp^2	pirámide trigonal plano trigonal	$NH_3, AsCl_3$ $B(CH_3)_3$
4	sp^3 dsp^2 d^3s d^2p^2	tetraedro plano tetragonal tetraedro plano tetragonal	$Ni(CO)_4$ $[Ni(CN)_4]^{2-}$ $CrO_4^{=}$ ICl_4
5	dsp^3 o d^3sp d^2sp^2, d^4s , d^2p^3 o d^4p	bipirámide trigonal pirámide tetragonal	$MoCl_5, TaF_5$ $Ni(PET_3)_2Br_3$
6	d^2sp^3 d^4sp	octaedro prisma trigonal	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$ MoS_2
7	d^5sp^0 d^3sp^3	octaedro con un átomo al centro de una de las caras	$[TaF_7]^{=}$
8	d^4sp^3 d^5p^3 d^5sp^2	dodecaedro antiprisma prisma centrado en las caras	$[Mo(CN)_8]^{4+}$ $[TaF_8]^{=}$ OsF_8

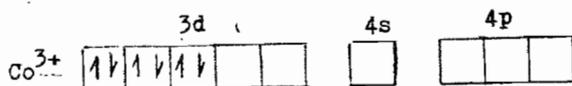
N.C = índice de coordinación

pero el ión cobalto III, presenta configuración $3d^6$, la cual se puede representar como sigue:

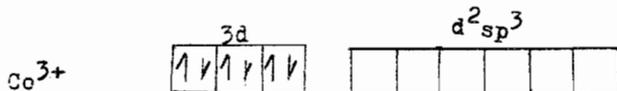


Este ión, para dar una hibridación en la que intervengan dos orbitales d, un orbital s y tres orbitales p (d^2sp^3). Este proceso se puede hacer en dos formas:

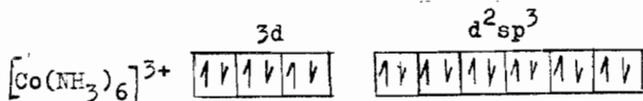
1) Usando los orbitales 3d, 4s, y 4p. Para lo que sería necesario inicialmente, un apareamiento de los electrones d, de tal forma que queden dos orbitales d vacíos,



luego, la hibridación de estos seis orbitales vacíos;



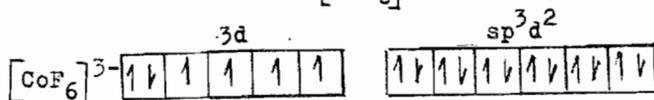
estos seis orbitales híbridos vacíos, aceptarán los pares electrónicos de los ligandos. Así, al formar el $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ la distribución electrónica del cobalto será:



donde se puede ver el diamagnetismo del complejo.

2) La hibridación, puede ser entre los orbitales 4s, 4p y 4d.

En este caso, el ión cobalto mantiene la distribución electrónica de los orbitales 3d, y da un complejo con las mismas propiedades magnéticas que tendría el ión metálico libre. Un ejemplo de esta hibridación es el $[\text{CoF}_6]^{3-}$.



Los complejos que tienen hibridaciones $(n-1)d^2 ns np^3$, reciben el nombre de complejos internos, ejemplo, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Aquellos con hibridaciones $ns np^3 nd^2$, son llamados complejos externos, ejemplo, $[\text{CoF}_6]^{3-}$.

En lo que se refiere a las propiedades magnéticas, este modelo logra explicar muchos casos, pero no da una explicación satisfactoria del por que un mismo ión metálico puede dar complejos con propiedades magnéticas diferentes, como son las del $[\text{CoF}_6]^{3-}$ y las del $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Así por ejemplo, para el $[\text{CoF}_6]^{3-}$, dice que la acción electrostática de los seis iones fluoruros es tan grande que evita la hibridación, manteniendo así las propiedades del ión metálico libre. Como se puede ver, esto no es más que una aproximación al modelo electrostático y contradice totalmente a lo expuesto por la teoría del campo cristalino, en el sentido, de que si tuviera una acción electrostática fuerte sería un complejo de campo alto y por lo tanto diamagnético. Otra explicación que este modelo expone, es que este sea un complejo externo y no use orbitales 3d en la hibridación. Esto trae como consecuencia una hibridación que requiere más energía que la necesaria para formar el complejo interno, debido a la gran diferencia energética entre los orbitales 4p y 4d.

Hay quienes tratan de explicar el paramagnetismo del hexa fluoruro de cobalto III, a través de una estructura resonante intermedia entre una forma, donde todos los átomos de fluor están unidos covalentemente al cobalto y otra, donde solo cuatro están unidos en forma covalente sin usar los orbitales 3d, con los otros dos iones fluoruros unidos ionicamente. Esta proposición se contradice con la aproximación del orbital atómico para las estructuras resonantes, que establece que todas las formas resonantes de un compuesto determinado deben tener el mismo número de electrones desapareados.

Como se puede ver, la teoría del campo cristalino explica en una

2) Iones muy pequeños, que forman enlaces de fuerzas semejantes tanto con el oxígeno como con el nitrógeno, tales como B^{3+} y Be^{2+}

3) Iones que dan enlaces más fuertes con el nitrógeno que con el oxígeno, los cuales generalmente tienen estructura de pseudo gas inerte; tales como Cu^I , Ag^I , Au^I , Ni^{II} , etc.

Estas observaciones pueden justificar el modelo de aproximación de orbitales atómicos.

Se ha encontrado, que la fuerza de unión de ciertos iones metálicos, con algunos ligandos es más fuerte que lo esperado, proponiéndose por esta razón enlaces dobles entre el ión central y el ligando (llamados enlaces π), y en los cuales pueden participar orbitales p ó d, tanto del ligando como del ión metálico. Este tipo de unión se puede formar cuando el ión central o el ligando tienen pares electrónicos que pueden ser aceptados respectivamente por el ligando o por el ión metálico. Así podemos tener cuatro casos:

1) $M_{(d\pi)} \longrightarrow L_{(p\pi)}$. Donación de electrones d del ión central a un orbital vacío del átomo ligando. Este caso se puede presentar con ligandos tales como CO, NO_2^- , CN^- , RNC, NO, y con los iones de la primera serie de transición con estados de oxidación bajos.

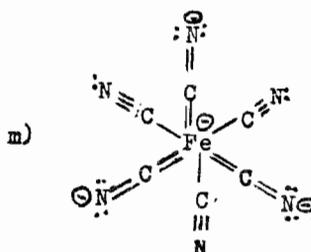
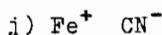
2) $M_{(d\pi)} \longrightarrow L_{(d\pi)}$. Orbitales vacíos del átomo ligando aceptan pares electrónicos de orbitales d del ión central; tales como se presentan con ligandos como PF_3 , PR_3 , AsR_3 , SR_2 y con los iones del caso anterior.

3) $L_{(p\pi)} \longrightarrow M_{(p\pi)}$. Orbitales p vacíos del ión metálico aceptan pares electrónicos del átomo ligando. Este caso se puede presentar con iones tales como B^{3+} y Be^{2+} , y con ligandos tales

como O_2^{2-} , F^- , Cl^- .

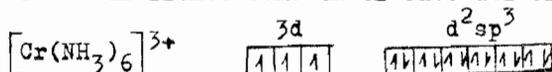
4) $L(p\pi) \longrightarrow M(d\pi)$. Orbitales d vacíos, del ión central reciben electrones p del ligando. Entre los ligandos que pueden dar este tipo de enlace tenemos al F^- , N_3^- , NH_2^- , NH_2^- y entre los iones tenemos al de los metales de transición en su estado de oxidación más alto. Todos estos casos están representados en la figura 2.3.1.

Un ejemplo práctico, donde se consideran dobles enlaces entre los ligandos y el ión central, es el ión $[Fe(CN)_6]^{4-}$, para el cual se propone forma intermedia m, entre las formas resonantes j, k, l



Respecto a la estabilidad de estados de oxidación poco comunes para algunos metales, se han establecido los siguientes postulados:

- 1) La máxima estabilidad se puede lograr cuando el ión central adquiere cualquiera de las siguientes configuraciones:
 - a) Nivel d semi-lleno, como en el caso del Fe^{3+} .
 - b) Nivel d lleno, como en algunos complejos de Co^{3+} .
 - c) Cuando los orbitales d no usados en la hibridación, se encuentran semi llenos como en el caso del Cr^{3+}



2) Un ligando de alta electronegatividad favorece enlaces

iónicos y puede estabilisar estados de oxidación para orbitales d semi-llenos o de máxima multiplicidad.

3) Un ligando de baja electronegatividad favorece enlaces covalentes y estabiliza estados de oxidación para orbitales d llenos o en aquellos casos en que los orbitales d no híbridos permanecen semi-llenos, ejemplo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ y $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

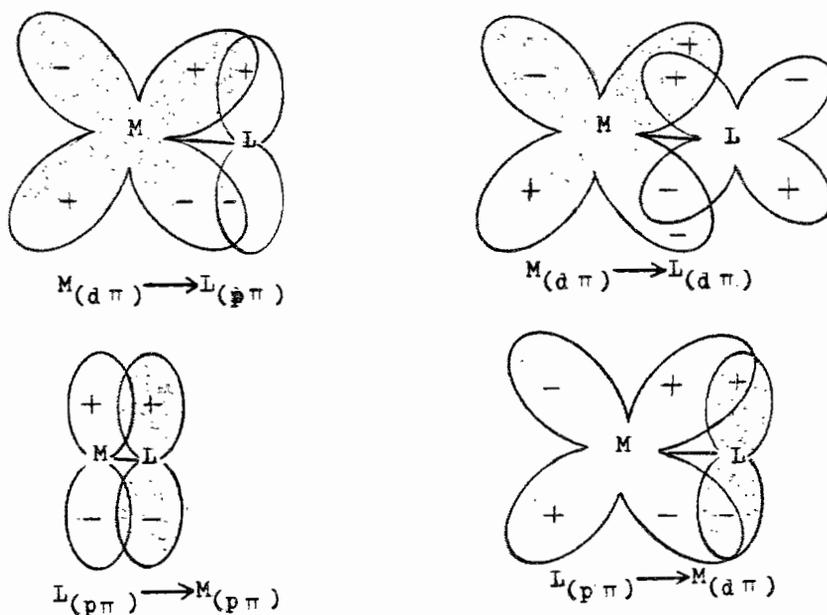
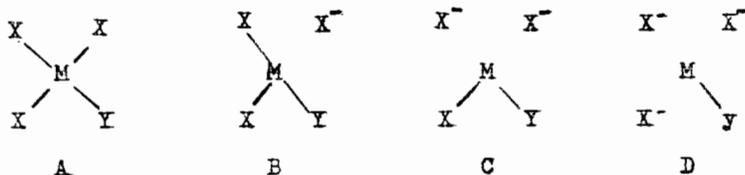


Figura 2.3.1. Interacción metal-liganda

En cuanto al efecto trans, esta teoría trata de explicarlo en base se a resonancias entre estructuras que tienen enlaces iónicos y covalentes. Así por ejemplo, para un complejo de la forma $[\text{MX}_2\text{Y}]$, se propone las estructuras resonantes A, B, C y D.



Donde los enlaces covalentes están indicados por la línea continua y B, C, D tienen cuatro formas contribuyentes. El modelo propone, que si Y es un grupo con fuerte tendencia a formar enlaces covalentes, predominarán aquellas formas resonantes donde la unión M--Y sea covalente y se argumenta que esto conducirá a mayor número de formas resonantes en las cuales el grupo X de la posición trans sea iónico, lo que resultará en una salida más fácil de este grupo. Si analizamos todas las formas donde el enlace M--Y sea covalente, se encuentra que el grupo en la posición trans y cada una de las posiciones cis tienen el mismo número de estructuras iónicas, por tanto el modelo electrostático supera a este modelo para explicar el efecto trans..

2.3.2 Aproximación de orbitales moleculares (1,4,5,6,7,8,22,23, 24)

Este modelo fué inicialmente desarrollado por Hund, Mulliken y Lennard-Jones. Igual que la aproximación de orbitales atómicos, establece, que para formarse una unión química, los átomos deben estar lo suficientemente cerca, como para que sus orbitales se interpenetren. Esta interpenetración trae como consecuencia que se forme un nuevo orbital (orbital molecular) diferente a los que interaccionaron inicialmente. Según las propiedades ondulatorias del electrón, cada dos orbitales originales pueden dar dos posibilidades de combinación.

1) Si en ambos orbitales, los electrones tienen la misma fase ondulatoria, se sumarán las probabilidades de encontrar al electrón y en la zona de interpenetración la densidad electrónica será mayor. De esta forma, se origina un "orbital molecular enlazante", que tendrá una energía menor que aquellos que le dieron origen.

2) Si las ondas de los electrones no están en fase, entonces las probabilidades se restan y la densidad electrónica será mucho menor en la zona de interpenetración. El orbital molecular formado tendrá mayor energía que los que le dieron origen y recibe el nombre de "orbital anti enlazante".

También existen orbitales atómicos que no interaccionan, conservándose en la molécula tal como eran originalmente, estos orbitales reciben el nombre de "orbitales no enlazantes". Siempre que dos orbitales atómicos interaccionen para formar un orbital molecular existe la misma posibilidad de que se forme un orbital enlazante que uno anti enlazante, sólo que, los electrones de enlace se acomodarán primero en el orbital enlazante de menor energía.

Así para formarse una unión química es necesario que existan electrones que se puedan acomodar en los orbitales moleculares, los cuales aceptan dos por cada orbital y deben tener espines opuestos.

A los diferentes tipos de orbitales moleculares que se puedan formar se le asignan los símbolos σ , π y δ .

Un orbital es σ , cuando tiene simetría cilíndrica alrededor del eje de enlace. El símbolo π es asignado a aquellos orbitales

moleculares que presentan la zona de mayor probabilidad por encima y por debajo del eje de unión y se requiere que los orbitales atómicos tengan dos zonas de interpenetración (por encima y debajo del eje de unión). El símbolo δ es para aquellos orbitales que se forman cuando los orbitales atómicos tienen cuatro zonas de interpenetración y el orbital molecular formado tiene igual momento angular en dos direcciones, parecido a los orbitales d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} . En la figura 2.3. 2a, están representados todos estos orbitales, así como los diagramas energéticos correspondiente y donde el asterisco simboliza orbitales de antienlace. Este modelo se aplica preferentemente, y con mejores resultados, a compuestos covalente. Respecto al tipo de enlace, establece que cuanto mayor sea la diferencia energética entre los orbitales atómicos que se combinan, mayor carácter iónico tiene el enlace, y en el caso contrario, la unión tenderá a ser covalente. A pesar de que este método tenía aplicación con anterioridad, fué hasta después de 1.950 cuando Coulson y Lennard-Jones iniciaron su aplicación en los compuestos de coordinación. La aproximación de orbitales moleculares tiene varias ventajas para la descripción de los complejos, pero desafortunadamente el método es bastante difícil de aplicar, ya que es puramente matemático, pero su uso se podría justificar en varias formas:

- 1) La teoría de valencia y del campo cristalino no dan explicación satisfactoria para todos los fenómenos en los que participan los complejos. Por otra parte, se tienen evidencias de que los electrones del ión metálico están parcialmente deslocalizados a través de todos los ligandos. La teoría de Pauling, pre-

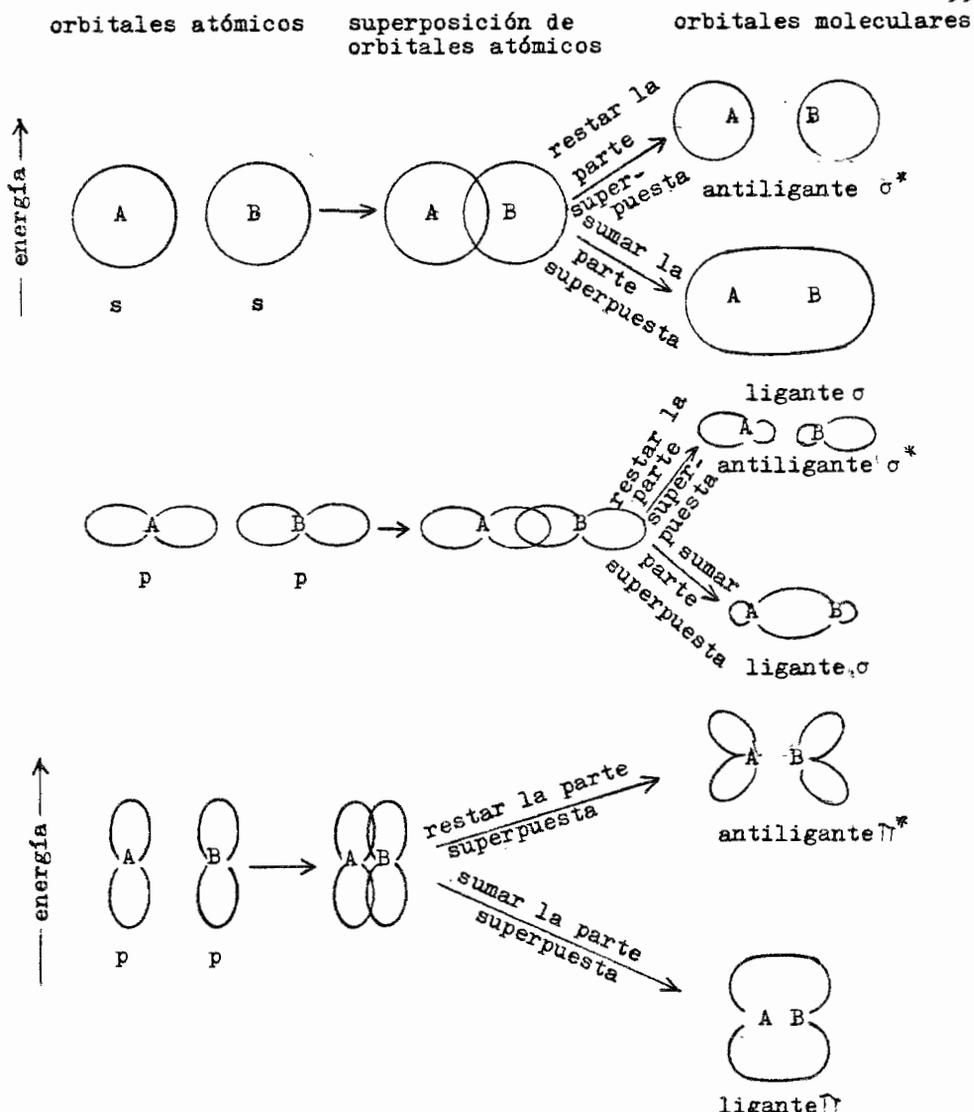


Figura 2.3.2a. Formación de orbitales moleculares por el método de combinación lineal de orbitales atómicos

senta los electrones de enlace muy localizados, en cambio, la teoría de orbitales moleculares, da mejor resultado en este sentido.

2) La importancia de las dobles ligaduras metal-ligando en la estabilización de complejos, así como la interpretación de los espectros, no están bien atacados por la teoría de la unión de valencias, en los cuales la aproximación de orbitales moleculares supera. Este modelo, no confina al par electrónico enlazante a un simple enlace del ión central con uno de los ligandos, sino que quedará en un orbital molecular, en el cual contribuye tanto el ión central como todos los ligandos; así por ejemplo, los orbitales d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$, un orbital s y tres orbitales p de un ión metálico que intracciona con seis ligandos, formarán seis orbitales moleculares enlazantes y seis anti-enlazantes en los que participan todos los ligandos. En la figura 2.3.2b. se puede ver que los orbitales dirigidos hacia los ejes de un sistema cartesiano, cuyo origen es el núcleo del ión central son los que interaccionan directamente con los ligandos, donde los signos representan la fase que tendría los electrones en esos orbitales (solo se representan las interacciones de tipo enlazante. También se observa que los orbitales s y d_{z^2} interaccionan con los seis ligandos, el $d_{x^2-y^2}$ con cuatro y cada uno de los p con dos. En la figura 2.3.2c, se encuentra el diagrama de correlación de los enlaces tipo del $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ y del $[\text{CoF}_6]^{3-}$. La asignación de energías para los orbitales moleculares se hace por métodos puramente matemáticos, basados en las funciones de onda de los orbitales que interaccionan, aunque se puede tener una idea basada en la penetración y simetría de los orbitales atómicos.

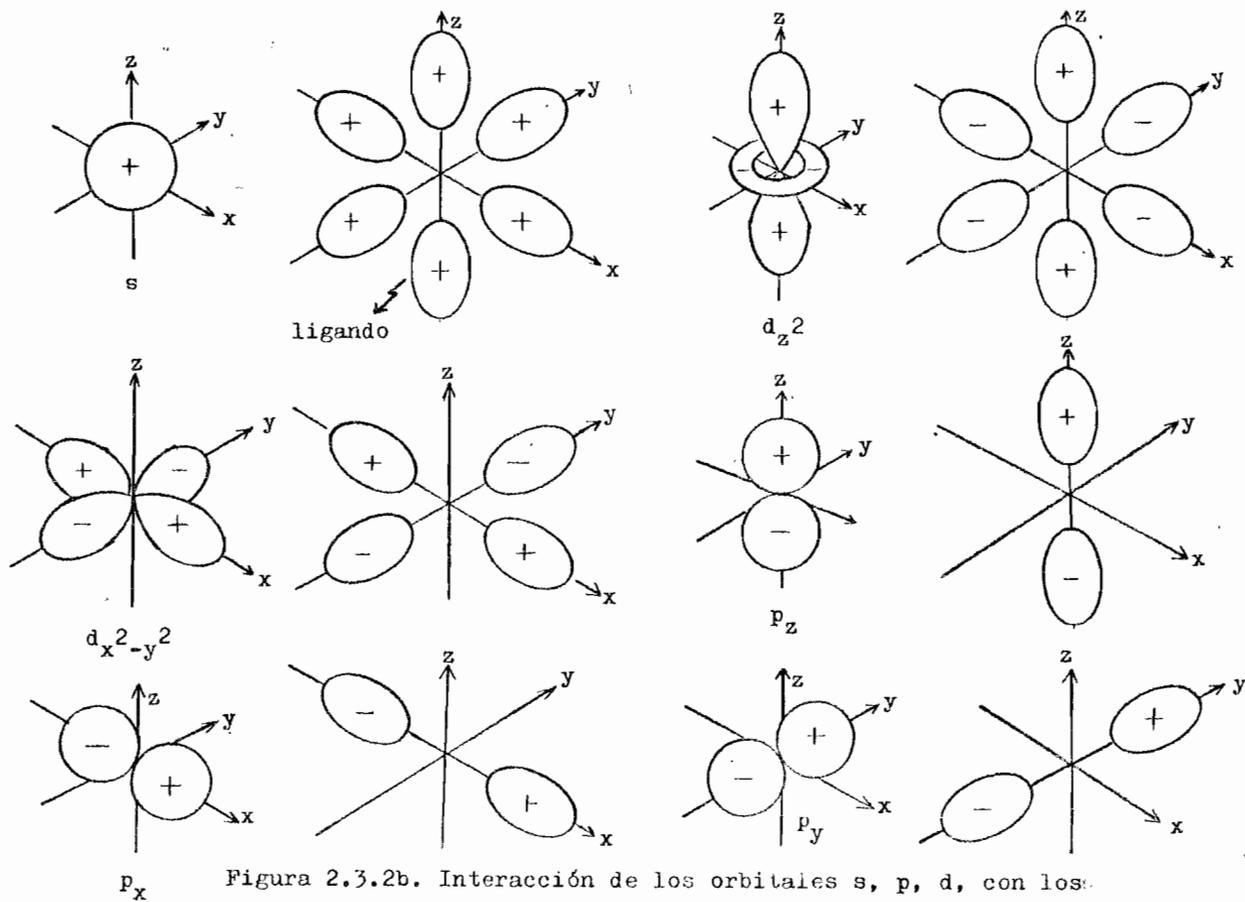


Figura 2.3.2b. Interacción de los orbitales s, p, d, con los ligandos en un complejo octaédrico

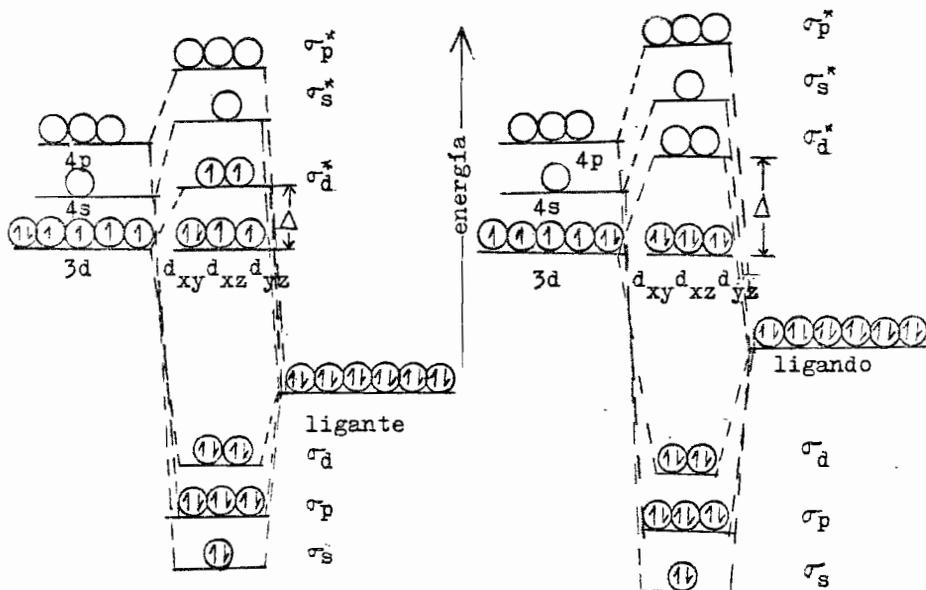


Figura 2.3.2c. Diagramas de orbitales moleculares para el CoF_6^{3-} de campo fuerte y para el $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ de campo débil.

Si se toma en cuenta las interacciones Δ los diagramas obtenidos son mas complicados, aunque más cerca de la realidad.

Respecto al color de los complejos, lo explica por transiciones electrónicas desde el última nivel ocupado o semi-ocupado al primer nivel desocupado o semiocupado. En la figura 2.3.2c Δ puede ser asociada con la Δ de la teoría del campo cristalino. La magnitud de esta diferencia de energía definirá el color del complejo.

Las propiedades magnéticas resultan de la distribución electrónica, en los diferentes orbitales moleculares, tomando en cuenta su energía y siguiendo la regla de Hund en aquellos orbitales

degenerados. Igual que en la teoría del campo cristalino, el diamagnetismo o paramagnetismo depende de d , como se puede apreciar en la figura 2.3.2c; de esta forma la teoría de orbitales moleculares supera al modelo de Pauling, en cambio con respecto a la teoría del campo cristalino los resultados son comparables desde el punto de vista de interpretación física.

Esta teoría justifica el efecto trans por la formación de dobles ligaduras, diciendo, que mientras mayor sea la tendencia de un ligando a formar dobles enlaces mayor será la probabilidad de labilizar la posición trans. Esto muchas veces justifica la dificultad de sustituir un grupo que tenga esta tendencia.

En los últimos años, se ha combinado este modelo con el modelo de Pauling y para hacer la combinación de los orbitales del ligando con los del ión central, primero se hibrida los orbitales del ión central, y luego estos orbitales híbridos lo combinan con los orbitales del ligando. Este modelo recibe el nombre de "teoría de las valencias dirigidas"

2.4 Modelo mixto (4,5,6,7,15,22,23,24)

Este modelo se ha desarrollado en los últimos años, y no es más que una combinación de todas las teorías. Así por ejemplo, en la unión metal ligando, consideran tanto interacciones electrostáticas como de tipo electrónicas. Este modelo recibe el nombre de "teoría del campo ligando", y se aplica básicamente en la siguiente forma:

- 1) Se obtienen los orbitales atómicos híbridos del ión central, que definirán la geometría del complejo.
- 2) Se hacen las combinaciones de estos orbitales híbridos y los

no híbridos, con los orbitales de los ligandos, para obtener los orbitales moleculares del complejo.

3) Se asigna la energía de los orbitales moleculares tomando en cuenta las interacciones electrónicas y electrostáticas, las cuales, según el campo cristalino de los ligandos, pueden definir los complejos de campo fuerte y campo débil.

Estos puntos explican satisfactoriamente las propiedades de los complejos. El primero, define la geometría del mismo ; el segundo, la deslocalización de los electrones de enlaces por todos los ligandos, así como también la formación de enlaces múltiples entre ligando y ión central. Los dos últimos puntos explicarán las propiedades magnéticas y el color, ya que la teoría del campo cristalino, por si sola, conduce a muy buenos resultados, pero considerando interacciones electrónicas serán más próximos a los reales. La consideración de interacciones electrostáticas explicará el efecto trans.

2.5 Estructura octaédrica. Simetría y frecuencias fundamentales

Los complejos donde el ión central tiene número de coordinación seis, presentan los ligandos alrededor del ión central, en los vértices de un octaedro. Esta figura geométrica posee ocho caras, seis vértices y doce aristas.

A esta figura se le asigna el grupo puntual O_h , y presenta los siguientes elementos de simetría (25, 26, 27, 28): un centro de simetría, veinte ejes de simetría ($6C_2$, $8C_3$ y $6C_4$), catorce ejes de rotación seguido de una reflexión en un plano perpendicular ($6S_4$ y $8S_6$) y nueve planos de simetría ($3\sigma_h$ y $6\sigma_d$)

En la figura 2.5.1 están representados la mayoría de estos elementos de simetría.

En cuanto a las vibraciones fundamentales del esqueleto octaédrico formado por el ión central y los seis ligandos, encontramos que existen seis modos vibracionales, como se puede ver en la figura 2.5.2; donde ν_1 , ν_2 y ν_5 son activas en el Raman y ν_3 y ν_4 son activas en el infrarrojo. Las frecuencias de todas estas vibraciones dependen tanto del ión central como de los ligandos, tal como se aprecia en la tabla 2.5.1.

TABLA 2.5.1

Molécula	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5	ν_6
MoF ₆	741	843	741	264	306	190
IrF ₆	696	643	718	276	260	265
PtF ₆	655	601	705	273	242	211
PtCl ₆ ²⁻	344	320	---	----	162	---
PtBr ₆ ²⁻	207	190	---	----	97	---

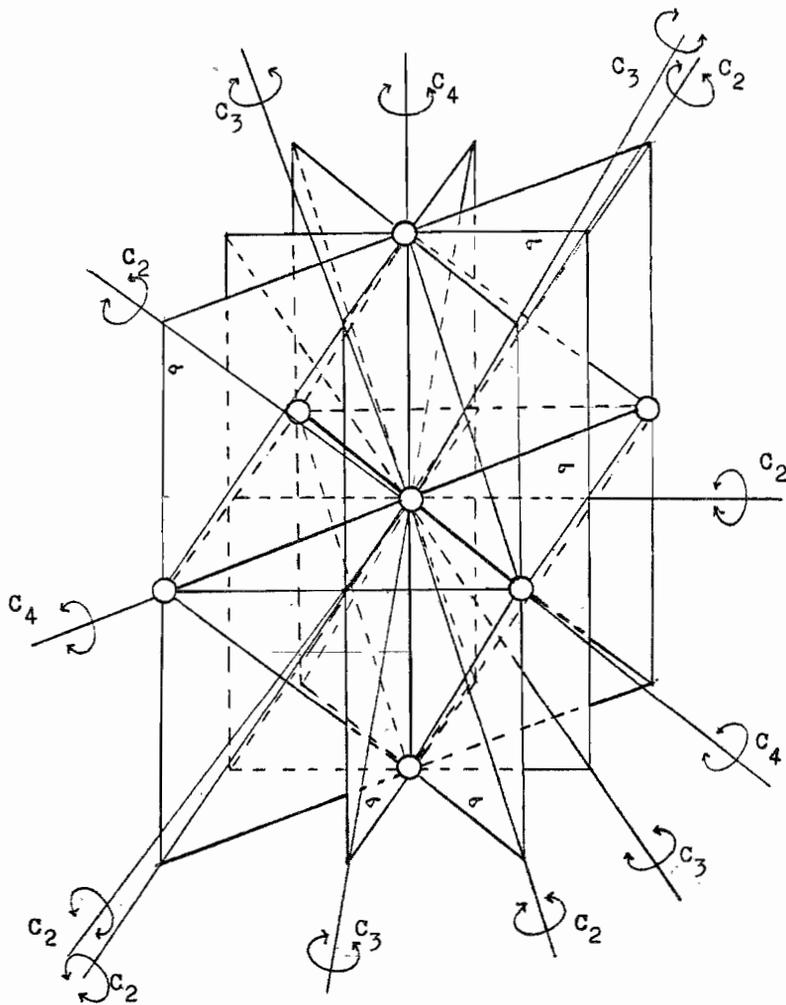


Figura 2.5.1. Algunos elementos de simetría del octaedro.

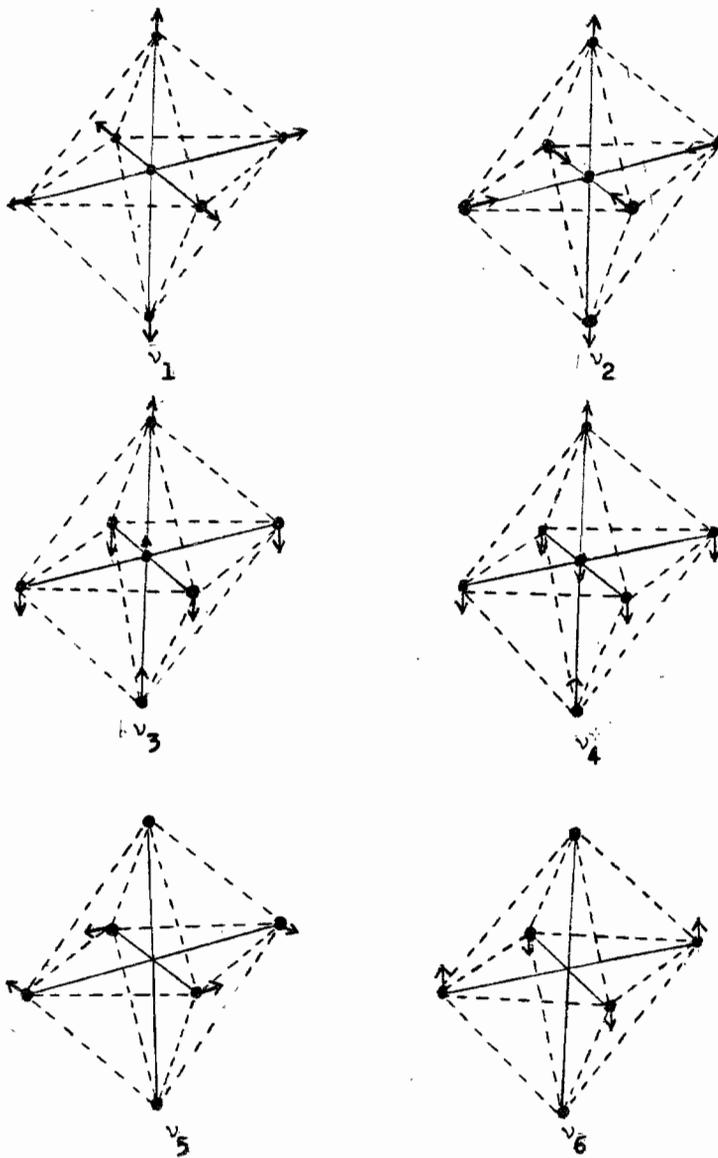
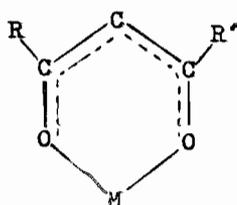


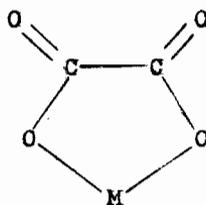
Figura 2.5.2. Modos normales de vibración de un octaedro.

2.6 Espectros en el infrarrojo de complejos de β -dicetonas, oxalatos y 1,2 diaminas.

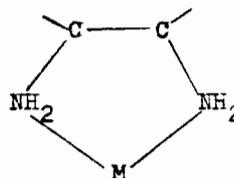
Se han estudiado los espectros en el infrarrojo de complejos metálicos, que presentan como ligandos dicetonas, iones oxalatos y 1,2 diaminas. En todos estos estudios se nota un interés por las bandas que corresponden a los enlaces que forman el anillo quelatado y la influencia que tiene el ión metálico en la frecuencia de vibración de estos enlaces. En las siguientes estructura se pueden ver los anillos formados por estos ligandos y un ión metálico, M,



I



II



III

2.6.1 Espectro infrarrojo de β dicetonatos metálicos (30)

Se ha estudiado detalladamente la espectroscopía infrarrojo de los dicetonatos metálicos, principalmente los acetyl acetatos. Los estudios de rayos X y las observaciones espectroscópicas demuestran que el anillo quelatado de estos complejos son planos y que existe una resonancia que abarca los dos átomos de oxígeno y los átomos de carbono del mismo, aunque algunos investigadores sugieren que los enlaces $M-O$ también entran en el sistema resonante (63). Inicialmente el asignamiento de bandas se hizo en forma empírica, pero Nakamoto y colaboradores (31, 32, 37) han hecho asignamientos teóricos basados en el método de pertur-

bación y los resultados obtenidos se correlacionan muy bien con los resultados experimentales.

En la tabla 2.6.1, se puede ver que algunas de las bandas son sensiblemente afectadas por el cambio del ión central.

Después de cálculos teóricos, Nakamoto, en la región de los carbonilos, asignó la banda de mayor frecuencia al $\nu(\text{C}=\text{C})$, siendo la menor frecuencia para $\nu(\text{C}=\text{O})$. También se puede notar que la banda correspondiente al $\nu(\text{M}-\text{O})$ se localiza entre 400 y 500 cm^{-1} ; esta vibración metal-oxígeno se puede acoplar a deformaciones del anillo y del grupo $\text{C}-\text{CH}_3$, para dar dos bandas entre 650 y 690 cm^{-1} .

Las constantes de fuerza han sido calculadas(31,37) por métodos matemáticos con resultados comparables a las calculadas a partir de los espectros de los acetyl acetatos metálicos, como se puede apreciar en la tabla 2.6.1.

También se han hecho intentos de correlacionar la constante de estabilidad de los acetyl acetatos metálicos con la frecuencia $\nu(\text{C}=\text{O})$, encontrándose una relación lineal entre ellas, y una variación en el mismo sentido. Nakamoto y colaboradores encontraron resultados parecidos al hacer la misma correlación con la frecuencia $\nu(\text{M}-\text{O})$.

La sustitución de un grupo metilo de la acetyl acetona por un grupo que tiene un fuerte efecto inductivo (como CF_3), hace que la densidad electrónica se desplace hacia los oxígenos y los carbonos del anillo, fortaleciendo los enlaces $\text{C}-\text{C}$ y $\text{C}-\text{O}$, lo que trae como consecuencia que sus vibraciones se desplacen a mayor frecuencia (30), en cambio con la $\nu(\text{M}-\text{O})$ sucede todo lo contrario. La sustitución por fenilos desplaza ligeramente a

$\nu(M-O)$ y $\nu(C=O)$ a frecuencias mayores sin modificar apreciablemente la frecuencia de $\nu(C=O)$.

2.6.2 Oxalatos metálicos (33)

Para la asignación de bandas para estos complejos se han usados métodos empíricos y teóricos (método de la coordenada normal). Inicialmente este método teórico se aplicó al ión libre, y con él se han asignado las bandas correspondientes al ligando en los complejos (34,35), pero el primero en asignar teóricamente la $\nu(M-O)$, fué Fujita (35).

En la tabla 2.6.2 están las bandas de algunos oxalatos metálicos, donde se puede apreciar la influencia del ión metálico sobre las vibraciones del complejo.

De un estudio de varios espectros (34), se encontró que existe una relación entre la fuerza de enlace $M-O$ y los desplazamientos de las bandas $C\equiv C$ y $C=O$; así, cuando el enlace metal oxígeno se fortalece, las bandas correspondientes al carbonilo se desplazan a frecuencias mayores y la carbono-oxígeno simple a frecuencias menores. En la tabla 2.6.1 se puede ver que a medida que se cambia el Ni^{2+} por Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} y Al^{3+} algunas bandas se desplazan a frecuencias mayores y otras a menores, pero en el mismo orden.

2.6.3 Complejos de 1,2-diaminas (39, 44, 45)

A pesar de la gran cantidad de complejos de etilendiamina que se conocen, todavía no se ha logrado un asignamiento teórico de las frecuencias de vibración de estos complejos, sin embargo, en forma empírica o semi empírica se han asignado muchas de las bandas de estos complejos (40).

TABLA 2.6.1

Co(III)	Cr(III)	Cu(II)	Co(II)	Modo vibracional
1578	1575	1580	1601	$\nu(\text{C}\equiv\text{C}), \nu_3$
1527	1524	1554	1601	$\nu(\text{C}\equiv\text{O}), \nu_1$
----	----	1534	----	
1430	1427	1464	1513	$\nu(\text{C}=\text{O}) + \delta(\text{C}-\text{H}), \nu_9$
----	----	----	1481	
1390	1385	1415	1398	$\delta(\text{CH}_3)$
1372	1370	1356	1366	$\delta(\text{CH}_3)$
1284	1281	1274	1261	$\nu(\text{C}\equiv\text{C}) + \nu(\text{C}-\text{CH}_3), \nu_2$
1195	1195	1190	1199	$\delta(\text{C}-\text{H}), \nu_{10}$
1022	1025	1020	1020	$\rho(\text{CH}_3)$
934	934	937	931	$\nu(\text{C}-\text{CH}_3) + \nu(\text{C}\equiv\text{O}), \nu_{11}$
780	788	781	767	} $\pi(\text{C}=\text{H})$
771				
764	772	---	---	
691	677	684	672	def. anillo + $\nu(\text{M}-\text{O}), \nu_4$
671	658	654	659	$\delta(\text{C}-\text{CH}_3) + \nu(\text{M}-\text{O}), \nu_{12}$
633	609	614	580	
---	594	---	566	
466	459	455	422	$\nu(\text{M}-\text{O}), \nu_5$
432	416	427	---	

También se han hechos intentos para determinar, por estudios de los espectros en el infrarrojo de estos complejos, si la etilendiamina se encuentra en forma cis, trans o gauche, y en este sentido se han encontrado dos tipos de espectros, A y B, (40). La diferencia entre estos dos tipos de espectros es atribuida a la diferencia de conformación de la amina, así, a los complejos que dan el espectro tipo A, se le atribuye la forma gauche y al tipo B la forma cis. La forma trans solo se ha encontrado en complejos tipos poliméricos.

TABLA 2.6.2

Cu(ox)_2^{2+}	Pt(ox)_2^{2-}	Cr(ox)_3^{3-}	Co(ox)_3^{3-}	vibración
1720,1672	1709	1708	1707	$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$ ν_7
1645	1674	1684,1660	1670	$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$ ν_1
1414	1388	1387	1398	$\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O}) + \nu(\text{C}-\text{C}), \nu_2$
886	900	893	900	$\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{O}) + \delta(\text{O}-\text{C}=\text{O}), \nu_3$
1277	1236	1253	1254	$\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{O}) + \delta(\text{O}-\text{C}=\text{O}), \nu_8$
593	---	595	---	agua de crist.
795	825	810,798	822,803	$\delta(\text{O}-\text{C}=\text{O}) + \nu(\text{M}-\text{O}), \nu_9$
541	575,559	543	565	$\nu(\text{M}-\text{O}) + \nu(\text{C}-\text{C}), \nu_4$
481	469	485	472	def. anillo ν_{10}
420	405	415	446	$\nu(\text{M}-\text{O}), \nu_{11}$
382,370	370	358	---	---
382,370	370	358	364	$\delta(\text{O}-\text{C}=\text{O}) \nu_5$

Respecto a la vibración $\nu(\text{M}-\text{N})$, varios investigadores (40,41,42, 44,45) establecen que aparece a 500 y 580 cm^{-1} para el cobalto II y III respectivamente. Recientemente Nakagawa (43), basado en el método de coordenada normal estableció que $\nu(\text{Co}-\text{N})$ es una banda débil a 464 cm^{-1} .

En el caso de la orto fenilendiamina, sólo se han establecidos las bandas que corresponde al ligando, sin tenerse nada concreto respecto al enlace metal- nitrógeno.

III . PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Síntesis de los complejos,

Para la síntesis de los complejos, se usó como fuente de cobalto $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Co}(\text{NO}_2)_6 \text{Na}_3$ con grado reactivo. Como fuente de ligandos se usó acetil acetona (acacH), etilendiamina (en), orto fenilendiamina (ofen), oxalato (ox) de potasio y benzoil acetona (bacH), todos grado reactivo, menos la benzoil acetona que preparada según la técnica de Claisen (46).

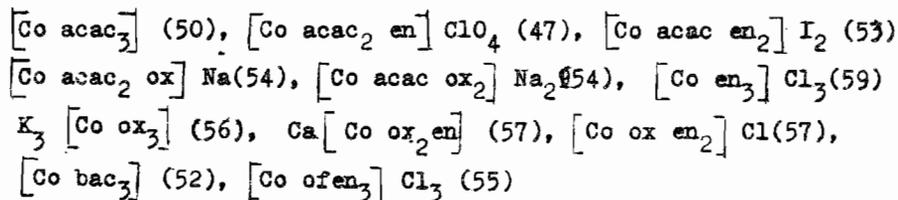
Algunos de los complejos de cobalto III se prepararon a partir de una solución acuosa de cobalto II, el cual fué oxidado en presencia de los ligandos, con agua oxigenada, aire o dióxido de plomo. Algunos complejos mixtos de cobalto III se prepararon a partir de un complejo que contenía uno de los ligandos deseados con otros lábiles, fácil de sustituir.

Los complejos de cobalto II se prepararon mezclando soluciones del ligando y de cobalto en medio acuoso u orgánico, o bien cambiando el número de coordinación del ión central de cuatro a seis o mediante de reacciones de sustitución.

Se prepararon veinte complejos de los cuatro son nuevos.

Entre los complejos reportados en la literatura se prepararon los siguientes:

a) Complejos de cobalto III



b) Complejos de cobalto II

Na $[\text{Co acac}_3]$ (58), $[\text{Co acac}_2]$ (49), $[\text{Co acac}_2 \text{ en}]$ (58), $[\text{Co bac}_2]$ (49) y $\text{K}_2 [\text{Co ox}_2]$

Entre los complejos nuevos preparados están el $[\text{Co ox ofen}_2] \text{ OH}$ de cobalto III y $[\text{Co ox ofen}_2]$, $[\text{Cobac}_2 \text{ en}]$ y $[\text{Co bac}_2 \text{ ofen}]$ de cobalto II

Preparación de los complejos nuevos.

1) Complejos de cobalto II

a) $[\text{Co ox ofen}_2]$. Cantidades estequiométricas de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ se disolvieron en agua, se mezclaron con agitación continua obteniéndose un precipitado rosa, se añadió una cantidad estequiométrica de orto fenilendiamina y se agitó en atmósfera inerte durante una hora, obteniéndose al final un sólido café claro que fué filtrado y lavado con metanol y acetona hasta que el lavado fuera incoloro. El sólido se secó al vacío y se determinó su punto de fusión. Rendimiento 88%

El compuesto no funde antes de los 300°C , y su infrarrojo indica la presencia del ión oxalato y de orto fenilendiamina.

Se le determinó la composición de cobalto por métodos complejo-métrico con EDTA: Cobalto encontrado 16.5%, calculado 16.3%.

b) $[\text{Co bac}_2 \text{ ofen}]$. Cantidades estequiométricas de $\text{Co}[\text{bac}_2]$ y orto fenilendiamina se disolvieron en etanol y se agitaron durante 30 minutos, se añadió agua y se filtró. Se obtuvo un sólido café que fué lavado con agua hasta que el lavado fuera incoloro.

Se secó al vacío a temperatura ambiente durante una semana. Se le determinó el espectro infrarrojo y el punto de fusión.

El punto de fusión fué 132°C , y el rendimiento fué 34%.

El espectro infrarrojo indica la presencia del benzoil acetona-
to y de la amina en el complejo. El análisis de cobalto se hizo
por el método de absorción atómica, encontrándose 13.58% de co-
balto (calculado = 13.75%).

c) $[\text{Co}(\text{bac})_2\text{en}]$. Se preparó en la misma forma que el anterior,
solo que no hubo necesidad de añadir agua para la precipitación.
Se obtuvo un sólido amarillo que fundía a 195°C . El rendimien-
to fué de 56%.

En el espectro de absorción en la región de luz infrarroja se
puede apreciar la presencia de la amina y de la benzoil acetona.
Por análisis con absorción atómica se encontró 12.44% de cobal-
to, que es comparable al calculado 12.05%.

2) Complejo de cobalto II.

$[\text{Co}(\text{ofen})_2\text{ox}] \text{OH}$. Se preparó en la misma forma que el $[\text{Co}(\text{ofen})_2\text{ox}]$
sólo que una vez formado el precipitado café claro
se le añadió lentamente un exceso de agua oxigenada al 30% y
se agitó durante una hora. Se filtró y se lavó con metanol y
acetona hasta que el lavado fué incoloro, finalmente, se obtu-
vo un sólido negro que no funde antes de los 300°C . Rendimiento
81%.

El espectro en el infrarrojo indica la presencia del oxalato y
de la amina.

Análisis elemental:

Encontrado $\text{Co}=15.40\%$, $\text{C}=45.74\%$, $\text{N}=14.74\%$, $\text{O}=20.14\%$, $\text{H}=4.37\%$

Calculado $\text{Co}=15.53\%$, $\text{C}=44.21\%$, $\text{N}=15.50\%$, $\text{O}=21.05\%$, $\text{H}=4.47\%$

El análisis de cobalto se hizo por volumetría con EDTA.

Una solución caliente del complejo forma un precipitado café

con F_c^{3+} y Ag^+ , lo que indica la presencia de OH^-

3.2 Espectros en el infrarrojo.

Los espectros. se hicieron en un aparato Perkin Elmer modelo 337 las muestras fueron preparadas en pastillas de KBr. Cuando se tenia como ligandos aminas, se hizo además suspensión en hexa-cloro butadieno para la región entre $2.300 : 4.000 \text{ cm}^{-1}$.

3.3 Análisis elemental.

a) El análisis de C,H,O,N del $Co \text{ Ox}(\text{ofen})_2 \text{ OH}$ fué hecho por Pascher de Bom Alemania.

b) Los análisis de cobalto se hicieron en dos formas:

- 1) absorción atómica para el $[Co(\text{bac})_2 \text{ en}]$ y $[Co(\text{bac})_2 \text{ ofen}]$
- 2) Métodos complejométrico con EDTA para el $[Co^{II} \text{ ox}(\text{ofen})_2] \text{ OH}$ y $[Co^{II} \text{ ox}(\text{ofen})_2]$

Los análisis por absorción atómica se hicieron en un aparato Perkin Elmer modelo 303

Estos análisis se hicieron disolviendo los complejos en metanol.

Método complejométrico.- Una cantidad previamente pesada y que contenia aproximadamente 20 mg de cobalto se trató con una mezcla de ácido sulfúrico y ácido perclórico, se calentó y evaporó a sequedad. El residuo se disolvió en 30 ml. de agua destilada y se llevó a pH 6 con una solución diluida de NH_4OH , se añadió una pequeña cantidad de murexida y se siguió añadiendo NH_4OH hasta que la solución se volvió amarilla. Luego se inició la titulación con EDTA (título 0.5835 mg/ml) hasta que el color cambió a violeta

V RESULTADOS Y DISCUSION

Para hacer un análisis más sencillo de la influencia que tiene un ligando en las vibraciones de otro, dentro de un complejo con ligandos mixtos, la discusión se hará primero por ligandos separados y luego se llegará a conclusiones que puedan explicar satisfactoriamente los resultados obtenidos.

5.1 Complejos de cobalto III

a) β dicetonatos.

En la tabla 4.1 se encuentran las bandas que aparecen en el infrarrojo de algunos acetil acetonatos de cobalto III, así como el tris benzoil acetonato del mismo ión metálico y el espectro de los ligandos libres.

La discusión de estos espectros estará basada en las vibraciones del tris acetil acetonato de cobalto III asignadas por Nakamoto (30) y que se pueden ver en la tabla 4.1.

De una comparación de los espectros de las β dicetonas libres con el complejo tris β dicetonato, se puede ver, que en forma general el espectro del complejo está mejor resuelto, sobre todo en la zona entre 1300 y 1700cm^{-1} .

Los cambios más notables en la acetil acetona al formar el complejo, están relacionados con los enlaces que forman parte del anillo quelatado del mismo, así, para el caso del $[\text{Co}(\text{acac})_3]$ aparece una banda a 462cm^{-1} que corresponde a la vibración longitudinal cobalto-oxígeno, simbolizado como ν_5 en la tabla 4.1. Otra diferencia se nota en la aparición de varias bandas entre 600 y 700cm^{-1} , que corresponden a vibraciones del anillo quelatado y a acoplamientos de ν_5 con otras vibraciones de la molécula. Respecto a las vibraciones $\nu(\text{C}=\text{O})$ y $\nu(\text{C}=\text{C})$ de la dicetona

TABLA 4.1

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	Vibrac.
----	----	3317i	3490i	----	----	----	----	
----	----	3263i	----	----	----	----	----	
----	----	3167m	3190i	----	----	----	----	
----	----	3100m	3100i	----	3100a	----	3100d	
2910d	2990d	2960d	2990d	2900d	2993d	2930d	2960d	
----	2960d	----	2949d	----	2967d	----	----	
----	----	----	----	----	2923d	----	----	
2840d	----	----	2885d	----	2850d	2880d	----	
----	----	----	----	----	----	2840d	----	
1700i	----	----	----	1708i	1707i	----	----	
1615i	----	----	----	1617i	1688i	1607i	----	
----	----	----	----	----	1670i	----	----	
----	1573i	1573i	1567i	1568i	1563i	1576i	1587i	v ₈
----	1513i	1522i	1520i	1523i	1525i	1540i	1553i	v ₁
----	----	----	----	----	----	----	1513i	
1410m	1423m	1430m	1451d	1425i	----	1487i	1487i	
----	----	----	1426d	1407i	----	1420i	1400m	
1350m	1380i	1380i	1380i	1380i	1380i	1365m	1380i	
1300m	----	1310d	1360m	----	----	1313m	1306m	
----	----	1300d	1313d	----	----	----	----	
1247m	1280m	1287d	1286m	1285m	1285m	1270i	1205d	
----	----	----	1220d	----	1240m	1200m	----	
1158d	1193d	1134m	1198d	1195d	1195d	1181m	1180d	
----	----	1130	1131i	----	----	1100m	1155d	
1015m	1015m	----	1103d	----	----	1082m	1108d	
----	----	----	1056m	1029m	1030i	1068m	1072d	
----	----	1020	1052i	----	----	1024m	1029m	
915m	927m	992m	998m	----	----	998m	----	
----	----	940m	940m	940m	940m	988m	998d	
----	----	----	887d	----	890d	952m	960m	
----	----	----	872d	896d	820d	930m	----	
----	----	----	802m	800i	800i	835m	855m	
775m	760m	770m	772m	----	----	762i	764m	
----	688d	695d	----	----	----	----	757m	
----	683d	664m	----	----	690m	----	718i	
----	669m	652m	690d	690d	665m	698i	702i	
----	660m	627i	651d	658m	652m	682m	688m	
----	631m	622i	640m	632d	632m	670d	645m	
----	----	570d	578m	----	----	587d	561d	
----	----	----	565m	554m	557m	550d	----	
----	462m	478m	490d	466m	469i	----	475d	v ₅
----	----	----	----	440m	----	----	----	

NOTA. Las vibraciones indicadas corresponden al $\text{Co}(\text{acac})_3$, asignadas por Nakamoto(30), indicadas en la tabla 2.6.1. El paréntesis cuadrado indica banda ancha.

i=intensa; m=mediana; d=débil

I=acac; II=[Co(acac)₃]; III=[Co(acac)₂en]⁺; IV=[Co(en)₂acac]²⁺

V=[Co(acac)₂ox]; VI=[Co(ox)₂acac]²⁻; VII=bach; VIII=[Co(bac)₃]

El espectro N° 1 corresponde al $\text{Co}(\text{acac})_3$

libre y su forma enólica, se nota un fuerte desplazamiento al formarse el complejo, denominándose ν_1 y ν_8 en la tabla. Estas absorciones aparecen como bandas intensas en 1700 y 1615 cm^{-1} en el ligando libre, al formarse el complejo se desplazan a 1513 y 1573 cm^{-1} respectivamente, debido a que al formarse la unión metal-oxígeno se debilitan ambos enlaces, ya que parte de la densidad electrónica se desplaza hacia la nueva unión, debido a la gran electronegatividad del ión Co^{3+} , afectando en mayor magnitud a ν_1 , dada a su mayor cercanía al ión metálico.

En el caso de la benzoil acetona se vé algo parecido al estudiar los espectros de sus derivados, solo que ν_8 y ν_5 aparecen a mayores frecuencias respecto al tris acetil acetonato de cobalto III (respectivamente 1587 y 475 cm^{-1}), debido, seguramente a que el grupo fenilo aumenta la densidad electrónica en el anillo quelatado.

Como se puede notar en la tabla 4.1, al cambiar uno de los acetil acetonatos del $[\text{Co}(\text{acac})_3]$ por etilendiamina o por iones oxalatos, se observan cambios de interés en las vibraciones de los enlaces que forman el anillo quelatado, con cambios pequeños en las bandas correspondientes al grupo $-\text{CH}_3$; así, la introducción de una etilendiamina, provoca que ν_1 y ν_5 se desplacen a frecuencias mayores, mientras que ν_8 permanece invariable. Estos desplazamientos pueden ser explicados por un fortalecimiento del enlace, así, que los enlaces $\text{Co}-\text{O}$ y $\text{C}=\text{O}$ se fortalecen a expensa del enlace $\text{Co}-\text{N}$ de la amina, cuya absorción se desplaza a frecuencias menores, cuando se compara con el $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$, como se discutirá más adelante. Estos desplazamientos de densidad electrónica que fortalece algunas ligaduras, se pueden explicar

basandose en electronegatividades y postulando cargas formales sobre aquellos átomos que donan pares electrónicos al ión central para formar la unión. Así, en el complejo $[\text{Co}(\text{acac})_2\text{en}]^+$, se pueden postular cargas formales positivas sobre los oxígenos y nitrógeno unidos al cobalto. Tomando en cuenta que hay mayor número de oxígenos que de nitrógenos, y además son más electronegativos, se puede explicar porqué se fortalecen los enlaces $\text{Co}-\text{O}$ y $\text{C}=\text{O}$; ya que su acción en conjunto logran debilitar la unión $\text{Co}-\text{N}$ (como se discutirá más adelante) desplazando la densidad electrónica hacia los oxígenos, lo que trae como consecuencia que ν_1 y ν_5 , se desplacen a frecuencias mayores, que las correspondientes del $[\text{Co}(\text{acac})_3]$. Especificamente, estas vibraciones cambian desde 1513 y 462 hasta 1522 y 478 cm^{-1} respectivamente, cuando se introduce una etilendiamina en sustitución de acetyl acetona.

La situación cambia un poco cuando ya son dos las etilendiamina en el complejo, ya que son cuatro nitrógenos, que con su electronegatividad y carga formal logran superar los efectos de los oxígenos, haciendo que los $\text{C}=\text{C}$ y $\text{C}=\text{O}$ se debiliten y que $\text{Co}=\text{O}$ se fortalezca, en comparación con el complejo que no tiene un grupo amino. Ahora bien, comparando con las bandas correspondientes al acetyl acetato de cobalto III, $[\text{Co}(\text{acac})_3]$, se puede llegar a la conclusión de que la electronegatividad del oxígeno es muy importante, aunque las variaciones de ν_1 y ν_8 son pequeñas (Cero y siete con una amina y siete y seis con dos).

Cuando es un ión oxalato el que sustituye a una acetyl acetona, como ligando en el complejo $[\text{Co}(\text{acac})_2]$ para formar el ión $[\text{Co}(\text{acac})_2\text{ox}]^-$, entran en competencia por un lado, la gran electronegatividad de los grupos carboxilatos del oxalato, y por

otro la electronegatividad y la carga formal de los oxígenos de los anillos de los acetyl acetatos. La gran electronegatividad de los grupos carboxilato, provoca el debilitamiento de la ligadura $C=O$ del grupo acetyl acetato, fortaleciendo las uniones $C=O$ y $Co-O$; así, ν_8 , ν_1 y ν_5 absorben respectivamente a 1568, 1523 y 466 cm^{-1} .

Como se puede ver en la tabla 4.1, ν_5 es la menos afectada. Tomando en cuenta este hecho y que la vibración $\nu(Co-O)$ del oxalato no es modificada al compararla con la correspondiente en el $[Co(ox)_3]^{3-}$, se puede concluir que los oxígenos de la acetyl acetona tienden a mantener la densidad electrónica del anillo. Esta competencia por la densidad electrónica se manifiesta aun más cuando son dos los oxalatos en el complejo, ya que los desplazamientos mencionados son mayores y la vibración $Co-O$ del oxalato ahora se vé desplazada a frecuencias más altas, lo que indica que se fortaleció a expensas del anillo de acetyl acetato, cuyos oxígenos no pueden contrarrestar la acción de los cuatro carboxilatos. Específicamente las vibraciones ν_8 , ν_1 y ν_5 aparecen respectivamente a 1563, 1525 y 469 cm^{-1} .

Si analizamos la zona entre 400 y 500 cm^{-1} para los complejos $[Co(acac)_2ox]^-$ y $[Co(acac)(ox)_2]^{2-}$ se vé, que en el primero aparecen dos bandas de mediana intensidad en 440 y 466 cm^{-1} que corresponden a las vibraciones longitudinales de la unión cobalto oxígeno del oxalato y del acetyl acetato respectivamente, en cambio, en el segundo caso, la unión del oxígeno del ión oxalato se fortalece a tal grado que absorbe a la misma frecuencia del enlace $Co-O$ del acetyl acetato, sumandose ambas intensidades provocando que aparezca una banda intensa a 469 cm^{-1} .

A pesar de ser cuatro los carboxilatos que sacan densidad electrónica del anillo del acetyl acetonato la acción de la carga formal y de la electronegatividad del oxígeno de la dicetona no permiten que se fortalezcan los carbonilos del ión oxalato, sino solamente la ligadura con el cobalto.

b) complejos del ión oxalato.

Para la discusión las comparaciones están basadas en las bandas asignadas por Nakamoto(33) para el $[\text{Co}(\text{ox})_3]^{3-}$ las cuales están explicitas en la tabla 2.6.2. y 4.2 .

En la tabla 4.2 se encuentran las bandas correspondientes a los espectros en el infrarrojo del ión oxalato libre y de sus complejos. Cuando se comparan los espectros del ión libre con los del $[\text{Co}(\text{ox})_3]^{3-}$ se puede ver que las vibraciones cambian notablemente, debido a que al formarse el complejo se establece una unión metal-oxígeno que absorbe a 440 cm^{-1} ; esto trae como consecuencia que los cuatros enlaces equivalentes $\text{C}=\text{O}$; del ión libre, se lleguen a diferenciar en dos, ya que se convierten en carbonilos bien definidos, $\text{C}=\text{O}$ y los otros dos en ligaduras sencillas $\text{C}-\text{O}$; los primeros absorben a 1707 cm^{-1} y los otros alrededor de 1200 cm^{-1} , desapareciendo las bandas entre 1500 y 1600 cm^{-1} que correspondían a los $\text{C}=\text{O}$ del ión libre.

La introducción de un grupo acetyl acetonato para formar el $[\text{Co}(\text{acac})\text{ox}_2]^-$ no produce cambios notables en las vibraciones longitudinales $\text{C}=\text{O}$ y $\text{C}-\text{O}$ del anillo quelatado del oxalato, ya que la acción de los oxígenos de la acetyl acetona no es lo suficientemente fuerte como para debilitar los enlaces de anillo quelatado del oxalato cuyos carboxilatos son fuertemente electronegativos.

TABLA 4.2

IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII	vibrac
----	----	----	----	----	----	3402i	3407i	----	
----	----	----	----	----	----	3348i	3350i	----	
----	----	----	----	3258i	3200i	3267i	3269i	----	
----	----	----	----	3217i	----	----	----	----	
----	----	3100d	----	3188i	3120i	3150i	3152i	----	
----	----	3010d	----	3113i	----	3040m	3040m	----	
----	----	2993d	----	----	----	----	----	----	
----	----	2967d	2900d	2996d	2925d	----	----	----	
1660i	1707i	1706i	1708i	1699i	1701i	----	----	----	$\nu_{as}(C=O)$
1650i	----	----	----	1680i	----	1660i	1664i	----	
1640i	1667i	1680i	----	1653i	----	1620i	1619i	1624i	$\nu_{as}(C=O)$
1630i	----	1670i	1670i	----	1648i	----	----	----	
1592i	----	1563i	1568i	----	----	----	----	----	
----	----	1523i	1524i	1587i	----	1500i	1500m	----	
1402m	1420i	1426m	1426i	1446d	1460m	1457m	1457m	1448i	
----	----	----	1407i	1410i	1425i	----	----	----	
1323i	1323m	1380m	1380i	1370d	----	1353m	1353m	1305i	
----	----	----	----	1323d	1320d	1313i	1314m	----	
----	----	1284m	----	1307d	----	----	----	----	
----	1277m	1240m	1285m	1293d	1285m	1285m	1285m	----	
----	----	----	----	1277m	1200d	1232d	1230d	----	
----	----	1195d	1195d	1176m	----	----	1167d	----	
----	----	----	----	1157i	1150m	1170d	1150d	----	
----	----	1030i	1029m	1060i	----	1090i	1090i	----	
----	----	----	----	1032d	1055m	1043m	1042m	----	
----	----	----	----	1020d	1002d	1030m	1030m	----	
----	905m	940m	940m	----	907d	920d	920d	----	
----	823i	890d	896d	890d	818i	844m	----	----	
----	805i	820d	800i	812i	803i	----	----	----	
----	----	800i	----	----	----	793i	----	----	
778i	----	----	----	792m	----	754i	795i	790i	
700m	----	690d	----	588m	----	745i	748i	----	
610m	----	658m	----	577m	----	695m	----	----	
----	----	----	----	549m	----	675m	650	----	
507m	565m	557m	554m	533m	592m	663m	m	----	
----	465m	----	----	517m	549m	585d	550	507m	
----	440m	469i	465m	485m	455m	478m	480m	----	$\nu(C=O)$
----	422m	----	440m	456m	428m	----	----	----	

NOTA. Las vibraciones indicadas corresponden al ión tris oxalato de cobalto III, asignadas por Nakamoto(33), las cuales están explícitas en la tabla 2.6.2.

IX= $C_2O_4^{2-}$; X= $[Co(ox)_3]^{3-}$; XI= $[Co(ox)_2acac]^{2-}$; XII= $[Co(acac)_2ox]^{-}$

XIII= $[Co(en)_2ox]^{+}$; XIV= $[Co(ox)_2en]^{-}$; XV= $[Co(ofen)_2ox]^{+}$

XVI= $[Co(ofen)_2ox]$; XVII= $[Co(ox)_2]^{-}$.

Los complejos XVI y XVII son de cobalto II.

El espectro N° 2 corresponde al $Co(ox)_3^{3-}$

Esta electronegatividad solo hace que parte de la densidad electrónica de la dicetona se desplace hasta el enlace Co—O, fortaleciendolo y provocando que su vibración longitudinal aumente de frecuencia hasta 469 cm^{-1} . Cuando son dos los acetil acetatos en el complejo, la acción de sus cuatro oxígenos contra resta la electronegatividad de los dos carboxilatos, evitando que el desplazamiento de la nube electrónica llegue hasta el anillo formado por el oxalato y el cobalto, pero fortaleciendo la unión Co—O de la dicetona. En este caso, no se altera ninguna de las vibraciones del anillo del oxalato y todas las vibraciones cobalto-oxígeno absorben en la misma frecuencia, como se discutió anteriormente

La situación cambia notablemente cuando los grupos etilendiaminas son los que substituyen en parte a los oxalatos.

Esta diamina provoca el desplazamiento de la $\nu(\text{C}=\text{O})$ a frecuencias menores y la $\nu(\text{Co}-\text{O})$ a frecuencias mayores cuando las comparamos con las vibraciones correspondientes al $[\text{Co}(\text{ox})_3]^{3-}$. De esta forma, la primera baja desde 1707 a 1701 cm^{-1} y la segunda aumenta desde 440 a 445 cm^{-1} , además se nota un fortalecimiento de la unión metal-nitrógeno, como se verá más adelante.

Otro hecho importante es el posible desacoplamiento de la vibración C—O con otras vibraciones, como están indicadas en la tabla 4.2.

La explicación de este hecho se puede lograr, argumentando que la carga formal en el nitrógeno, así como su electronegatividad, logran vencer la acción de los carboxilatos, debilitándose la C=O y fortaleciéndose C—O, Co—O y Co—N, comparados con $[\text{Co}(\text{ox})_3]^{3-}$ y $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$. Este efecto se hace más pronunciado

cuando son dos los grupos etilendiamina en el complejo y la acción de los cuatro nitrógenos se hace tan grande que $C=O$ se debilita aun más y tiende a seguir bajando de frecuencia de vibración, sucediendo todo lo contrario con la unión $Co-O$. Es tan marcada el desplazamiento de densidad electrónica, que la ligadura $C-O$ se convierte en $C=O$, lo que se confirma al aparecer una nueva banda entre 1650 y 1700 cm^{-1} y desaparecen las bandas que tienen participación en el enlace $C-O$ y que en el tris oxalato se observan a 905 cm^{-1} . En la siguiente tabla se puede observar los desplazamientos mencionados:

	$C=O$	$C-O$	$Co-O$	$Co-N$
$[Co(ox)_3]^{3-}$	1707, 1667 i	940 m	440	----
$[Co(en)_3]^{3+}$				580 m
$[Co(ox)_2en]^{1-}$	1701, 1648 i		445 m	588 m
$[Co(en)_2ox]^+$	1699, 1680, 1653 i		456 m	592 m

Este agrupamiento de bandas en el $[Co(en)_2ox]^+$ en la zona entre 1650 y 1700 cm^{-1} , se parece al del ión libre, solo que este último las presenta a menor frecuencia, lo que puede conducir a la postulación del cambio de la naturaleza del enlace $C-O$, aproximándose al que presenta el ión libre.

Cuando se introducen dos grupos orto fenilendiamina para formar el $[Co(ofen)_2ox]^+$ se observa el mismo efecto, sólo que la situación es más complicada por que aparentemente se forma un sistema resonante que abarca los carboxilatos, el anillo quelatado de la diamina y el anillo bencénico. Esto lo sugiere la aparición de una vibración correspondiente al grupo carbonilo a frecuencias menores respecto al tris oxalato, a pesar de que podría anticiparse que la disminución sería menor que en el caso de la etilendia-

mina, debido a que la carga formal sobre los nitrógenos se puede extender en buena medida a expensas del anillo aromático, permaneciendo quizás invariable los carboxilatos. El sistema deslocalizado se puede formar si los carboxilatos aumentan la densidad electrónica sobre el ión metálico, así como sobre el anillo quelatado de la diamina, que de ese modo podría formar un sistema conjugado estable con el oxalato. Esto traería como consecuencia un cambio en la naturaleza de los enlaces de los anillos quelatados y dificultaría asignar las frecuencias de vibración. Una prueba de este fenómeno es que el mismo complejo de cobalto II tiene un espectro muy semejante. A pesar de la diferencia de estado de oxidación, el sistema conjugado por toda la molécula fortalece en pequeña proporción todas las ligaduras.

Otro hecho que puede decir algo respecto al sistema conjugado es que no desaparecen las bandas $C=O$ del oxalato.

En el complejo de cobalto III $Co-O$ y $C=O$ aparecen respectivamente a 478 y 1660 cm^{-1} .

c) Espectro en el infrarrojo de los complejos derivados de 1,2 diaminas.

La tabla 4.3 presenta las bandas correspondientes a los espectros en el infrarrojo de varios complejos de 1,2 diaminas. En la discusión los desplazamientos mencionados estarán referidos al ión complejo tris etilendiamina de cobalto III. En vista de que las vibraciones longitudinales de los complejos de etilendiamina no han sido asignadas de una manera precisa, esta discusión estará dirigida hacia el enlace $Co-N$, cuya banda de absorción aparece a 580 cm^{-1} (44). Para los siguientes complejos

TABLA 4.3

XVIII	XIX	XX	XXI	XXII	XXIII	XXIV	XV	XXVI
3365i	----	3460i	3317i	----	----	3486i	----	----
----	----	----	----	----	----	3472i	----	3402i
----	----	----	----	----	----	3307i	3310i	3348i
----	----	----	----	3257i	----	3250i	----	3267i
3288i	3214i	----	3263i	3217i	3200i	3215i	----	----
----	----	3190i	3167m	3188i	----	3030m	----	3040m
----	3100i	3100i	3100m	3113i	3120i	----	3150i	3150i
2980i	2976d	2990d	2960d	2996d	2925d	----	----	----
2858i	2895d	2948d	----	----	----	----	----	----
----	----	----	----	1699i	1701i	----	----	----
1600i	1623i	----	----	1680i	1648i	1637i	1679m	1660i
----	----	----	----	1653i	----	1590i	1631m	1620i
----	1583i	1567i	1572i	1587m	----	1528i	1530i	1500i
----	1558i	1520i	1522i	----	----	1500i	----	----
1480m	1467m	1451d	1430m	1446d	1460m	1464i	1479m	1457m
----	----	1426d	----	1410i	1425i	1428m	----	----
1357m	1368m	1380i	1383m	1370d	----	----	----	1353m
----	1333d	1360m	1310m	1323d	1320d	----	1368m	1314m
----	1307d	1313d	1300d	1307d	----	----	----	----
----	1283d	1286d	----	1293d	1285m	1267i	1344m	1285m
----	1257d	1220d	1287d	1277m	1200d	1253i	----	1230m
----	1218d	1198d	----	1176m	----	----	----	----
----	1165i	1179d	1134m	1157i	1150m	1150m	1152m	1167d
----	1126m	1131i	----	1108d	----	1110m	1147m	1150d
1098m	----	1103m	----	----	----	----	----	----
1054m	1060i	1056i	----	----	----	----	----	----
----	1026m	1042m	----	1060i	1055m	1058m	1080m	1090i
----	----	----	----	1020d	1002d	1025m	----	1042m
----	----	998m	992m	1005d	----	992d	----	1030m
----	----	940m	940m	----	907d	920i	----	320i
----	896d	887d	----	890d	818i	905i	----	----
----	----	872d	----	813i	803i	898i	890d	----
----	----	802m	----	----	----	----	840d	----
----	779m	772m	770m	792m	----	----	770m	795i
----	----	690d	664m	----	----	----	750m	748i
----	----	651d	652m	588m	----	----	725m	----
----	----	640m	627i	577m	----	----	605m	----
----	580m	578m	622i	549m	592m	535m	583m	585d
----	----	565m	570d	530m	549m	----	----	----
----	----	----	----	517m	----	----	----	----
----	----	490d	478m	485d	455m	430m	----	480m
----	----	----	----	456m	428m	----	----	----

XVIII = en; XIX = $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$; XX = $[\text{Co}(\text{en})_2\text{acac}]^{2+}$; XXI = $[\text{Co}(\text{acac})_2\text{en}]^+$
 XXII = $[\text{Co}(\text{en})_2\text{ox}]^+$; XXIII = $[\text{Co}(\text{ox})_2\text{en}]^-$; XXIV = ofen; XXV = $[\text{Co}(\text{ofen})_3]^{3+}$
 XXVI = $[\text{Co}(\text{ofen})_2\text{ox}]^+$

El espectro N° 3 corresponde al $\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$

$[\text{Co}(\text{acac})\text{en}_2]^{2+}$ $[\text{Coen}(\text{acac})_2]^+$, $[\text{Co}(\text{en})_2\text{ox}]^+$ y $[\text{Co}(\text{ox})_2\text{en}]^-$
 esta vibración aparece respectivamente a 578, 570, 588 y 592 cm^{-1}
 Como se puede ver, esta ligadura en los dos primeros casos se debilita, fortaleciéndose en los dos últimos. Esto podría justificarse en términos de cargas formales, ya que si hablamos sólo de electronegatividad, en todos los casos bajaría la frecuencia debido a que el oxígeno es el más electronegativo. Esto a su vez traería como consecuencia que las uniones $\text{Co}-\text{O}$ se fortalezcan a expensa de la unión $\text{Co}-\text{N}$. En los dos primeros casos puede haber cargas formales positivas sobre los oxígenos y sobre los nitrógenos, pero la electronegatividad del oxígeno debilita la unión $\text{Co}-\text{O}$. En el caso de los oxalatos esa carga no existe en los oxígenos dando lugar a que los nitrógenos atraigan cierta densidad electrónica hacia el enlace $\text{Co}-\text{N}$, fortaleciéndolo, a la vez que se debilita el carbonilo del oxalato.

Otro hecho que viene a apoyar lo ante expuesto, es la posición de las bandas $\text{C}-\text{N}$ y $\text{C}-\text{O}$ (45), que en el tris etilendiaminato aparecen a 1060 y 896 cm^{-1} y con un acetyl acetato a 1056 y 887 cm^{-1} , indicando esto que también se debilitan por la acción de los oxígenos, como en el caso de un oxalato en donde aparecen a 1060 y 890 cm^{-1} , es decir casi no se afecta la posición de estas bandas debido a que la electronegatividad de los oxalatos no permite que la densidad electrónica se desplace más allá de la unión $\text{Co}-\text{N}$.

Cuando comparamos el $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ con $[\text{Co}(\text{ofen})_3]^{3+}$, se encuentra que $\text{Co}-\text{O}$ tiende a aumentar de frecuencia (583 cm^{-1}), debido a que se fortalece a expensas del anillo bencénico.

4.2 Complejos de cobalto II

a- β-Dicetonatos

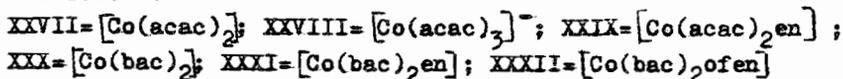
Si comparamos los espectros obtenidos para $[\text{Co}(\text{acac})_2]$ y $[\text{Co}(\text{acac})_3]^-$ de la tabla 4.4 con el $[\text{Co}(\text{acac})_3]$ de la tabla 4.1 (cobalto III) se puede ver que las vibraciones ν_8 , ν_1 y ν_5 aparecen a diferentes frecuencias. Así, ν_8 y ν_1 aparecen a frecuencias mayores en el complejo de cobalto II, lo que indica que C=O y C=C se han fortalecido respecto al complejo de cobalto III, debido quizás a que el cobalto II aumenta en mayor proporción la densidad electrónica en el anillo quelatado en un electrón. Más importante aun es que la menor electronegatividad del cobalto II, permite que la densidad electrónica se encuentre más localizada sobre los carbonos y oxígenos del anillo; esto quiere decir que en el complejo de cobalto III la densidad electrónica se encuentra más difundida en el anillo y quizás el sistema resonante abarque al enlace Co-O en mayor proporción que en el caso del cobalto II. En cuanto a ν_5 en los complejos de cobalto II, aparece a menor frecuencia, debido a que la menor electronegatividad facilita el debilitamiento de la ligadura Co-O, cuando se compara con la ligadura correspondiente del $[\text{Co}(\text{acac})_3]$.

Si se compara los espectros del bis y tris acetonato de cobalto II se encuentra que en el complejo tris todas las bandas mencionadas aparecen a menor frecuencias. Esto es debido a que la densidad electrónica aportada por el cobalto II en este caso se reparte en tres anillos. además en el bis acetil acetonato el cobalto II presenta una hibridación dsp^2 , que según la hibridación orbital (60) estos orbitales son más electronegativos que los d^2sp^3 que son usados en el caso del complejo tris, además la mayor penetra-

TABLA 4.4

XXVII	XXVIII	XXIX	XXX	XXXI	XXXII	vibrac
----	----	----	----	3350m	----	
----	----	3273m	----	3280m	3275m	
----	----	----	----	3210m	3348m	
----	----	3180m	----	3183m	3156m	
3067d	----	----	----	3055d	3055m	
2987d	2980d	2950m	----	2948d	----	
2960d	2950d	2918d	----	2925d	----	
2917d	2906d	2887d	----	2875d	----	
----	----	1613i	----	----	1600i	
1592i	1581i	----	1593i	1587i	----	
1517i	1508i	1512i	1513i	1502i	1513i	
----	----	----	1558i	1559i	1565i	
1460i	1455i	1455i	1480i	1478i	1487i	
----	----	1410i	1454i	1450i	1454i	
----	----	----	1410i	1410i	1406i	
1398i	1398i	1323m	1308m	1308m	1305m	
1257m	1261m	1191m	1178m	1209m	1275i	
----	----	1120m	1106d	1103i	1210m	
----	----	1250m	----	----	1178m	
1015m	1020m	1020i	1070d	1070d	1155d	
----	----	----	1030m	1030m	1107m	
----	----	----	1008m	1000m	1070m	
----	----	----	1000m	----	1030m	
920m	924m	915m	955m	955m	1000i	
----	----	----	----	----	955m	
----	----	----	850m	847m	850i	
715m	772m	710m	798d	753m	798d	
----	----	----	765m	713i	756i	
668d	----	----	715i	----	712i	
660m	651d	650m	690m	----	687m	
648m	----	----	665d	----	615d	
568m	558m	548m	580m	570m	582m	
555m	----	----	515m	----	525m	
410m	----	----	420d	----	420d	

Las vibraciones asignadas corresponden al bis acetil acetato de cobalto II (30), las cuales se encuentran indicadas en la tabla 2.6.1 .



ción y el hecho de ser más compacto fortalece la ligadura Co—O lo que trae como consecuencia que el enlace se acorte, aumentando su frecuencia de vibración respecto al tris acetil acetonato de cobalto III. ν_8 , ν_1 y ν_5 aparecen respectivamente a 1592, 1547 y 410 cm^{-1} para el complejo bis y para el tris a 1581, 1508 y abajo de 400 cm^{-1} .

Cuando se introduce un grupo etilendiamino ν_8 y ν_1 aumentan respectivamente a 1613 y 1512. Esto está de acuerdo con lo esperado si se toma en cuenta lo expuesto en el caso del complejo de cobalto III. Con ν_5 , sucede todo lo contrario que en el caso del cobalto III, ya que se desplaza a frecuencias menores de 400 cm^{-1} . Esto puede ser debido a que los enlaces C=C y C=O se fortalecieron a expensa del enlace Co—O.

Para el complejo $[\text{Co}(\text{bac})_2]$ ν_8 , ν_1 y ν_5 aparecen a 1593, 1513 y 420 cm^{-1} respectivamente. Al comparar con el bis acetil acetonato de cobalto II se vió el mismo efecto que se encontró en la comparación del $[\text{Co}(\text{bac})_3]$ con $[\text{Co}(\text{acac})_3]$ en el caso del cobalto III, así que en este caso pueden justificarse los desplazamientos con los mismos argumentos.

La introducción de un grupo etilendiamino provoca que ν_8 , ν_1 y ν_5 bajen hasta 1587, 1502 y debajo de 400 cm^{-1} , debido a que el efecto de la carga formal de los nitrógenos, así como su electronegatividad atraen cierta densidad electrónica del anillo quelatado de la benzoil acetona. También el cambio de hibridación puede influir en estos desplazamientos. Este efecto es contrario al observado en los mismos complejos de acetil acetona, lo que quizás se debe a que el anillo bencénico puede satisfacer más fácilmente la electronegatividad de los oxígenos del anillo

quelatado al mismo tiempo ayuda a neutralizar la carga formal. Cuando el que se introduce es un grupo orto fenilendiamino, ν_1 y ν_5 no se modifican apreciablemente con respecto al $[\text{Co}(\text{bac})_2]$, pero ν_8 sube hasta 1600 cm^{-1} . Esto se puede explicar por un aumento de la densidad electrónica en el anillo quelatado de la benzoin acetona a expensa del anillo bencénico de la amina.

b) Complejos de oxalatos

En la tabla 4.2 se encuentran indicadas las bandas de absorción en el infrarrojo para el $[\text{Co}(\text{ox})_2]^{2-}$ y el $[\text{Co}(\text{ofen})_2\text{ox}]$.

En el primer complejo la banda del $\text{Co}-\text{O}$ no aparece por encima de los 400 cm^{-1} . En la zona de los carbonilos aparece una banda ancha intensa a 1624 cm^{-1} , Si tomamos en cuenta que esta frecuencia es baja para un carbonilo puro y que no aparecen las bandas del $\text{C}=\text{O}$ sencillo se puede argumentar que el cobalto II, no llega a diferenciar los enlaces carbono-oxígeno del oxalato, debido quizás a una baja electronegatividad del cobalto II.

La introducción de un grupo orto fenilendiamino hace que la vibración $\nu(\text{C}=\text{O})$ aumente hasta 1664 , debido a un fortalecimiento a expensa del anillo bencénico de la amina. La aparición de una banda ancha entre 460 y 490 cm^{-1} se debe casi seguramente al enlace $\text{Co}-\text{O}$, que se manifiesta en esa región, ya que el grupo orto fenilendiamino puede fortalecer esta unión a expensas del anillo bencénico.

c) Complejos de 1,2-diaminas.

La discusión de estos complejos está centrada en la ligadura $\text{Co}-\text{N}$ cuya absorción para un complejo de etilendiamina aparece entre 500 y 520 cm^{-1} (40).

Para el complejo $[\text{Co}(\text{acac})_2\text{en}]$, esta unión absorbe a 548 cm^{-1} indicando que se fortalece respecto a la reportada. En vista de que la unión $\text{Co}-\text{O}$ se debilita (discutido anteriormente) se puede decir que posiblemente sea a expensas de esta unión.

Para el caso del $[\text{Co}(\text{bac})_2\text{en}]$, aparece a 570 cm^{-1} ; este desplazamiento se explica con el mismo argumento anterior sólo que es más pronunciado, debido a que la densidad electrónica del anillo quelatado de la benzoin acetona es mayor, lo que daría mayor probabilidad de fortalecerse.

Cuando se estudian estas bandas en el $[\text{Co}(\text{bac})_2\text{ofen}]$, se encuentra que aparece a 525 cm^{-1} , o sea se encuentran desplazadas a frecuencias menores si se compara con la del $[\text{Co}(\text{bac})_2\text{en}]$. En vista de que la banda del $\text{Co}-\text{O}$ no se altera respecto al $[\text{Co}(\text{bac})_2]$

(discutido anteriormente) se puede decir que se fortalece a expensas del anillo bencénico de la amina.

CONCLUSIONES

El estudio comparativo de los espectros en el infrarrojo de los complejos octaédricos de Co^{II} y Co^{III} aquí expuesto, así como los resultados analíticos en el caso de los compuestos aquí reportados por primera vez, permite llegar a las siguientes conclusiones.

1)- Se sintetizaron cuatro compuestos no reportados en la literatura, que son $[\text{Co}(\text{ofen})_2 \text{ox}]$, $[\text{Co}(\text{bac})_2 \text{en}]$, $[\text{Co}(\text{bac})_2 \text{ofen}]$ y $[\text{Co}(\text{ofen})_2 \text{ox}]^+$.

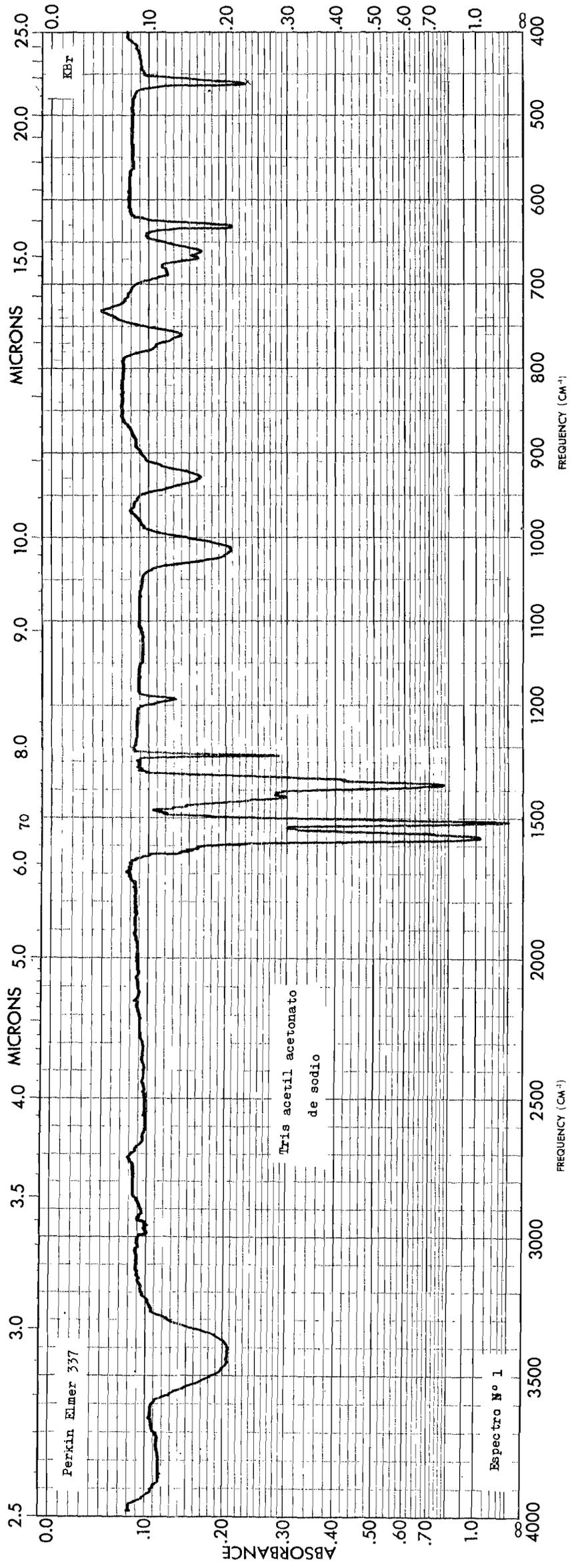
2) La mayor parte de los espectros en el infrarrojo han sido determinados por primera vez. Entre los espectros reportados están: $[\text{Co}(\text{acac})_3]$, $[\text{Co}(\text{acac})_2]$ y $[\text{Co}(\text{bac})_3]$ reportados por Nakamoto (30), $[\text{Co}(\text{ox})_3]^{3-}$ (33), $[\text{Co}(\text{ox})_2]^{2-}$ (34,35), $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ (39, 44) y $[\text{Co}(\text{acac})_2 \text{en}]^+$ (47).

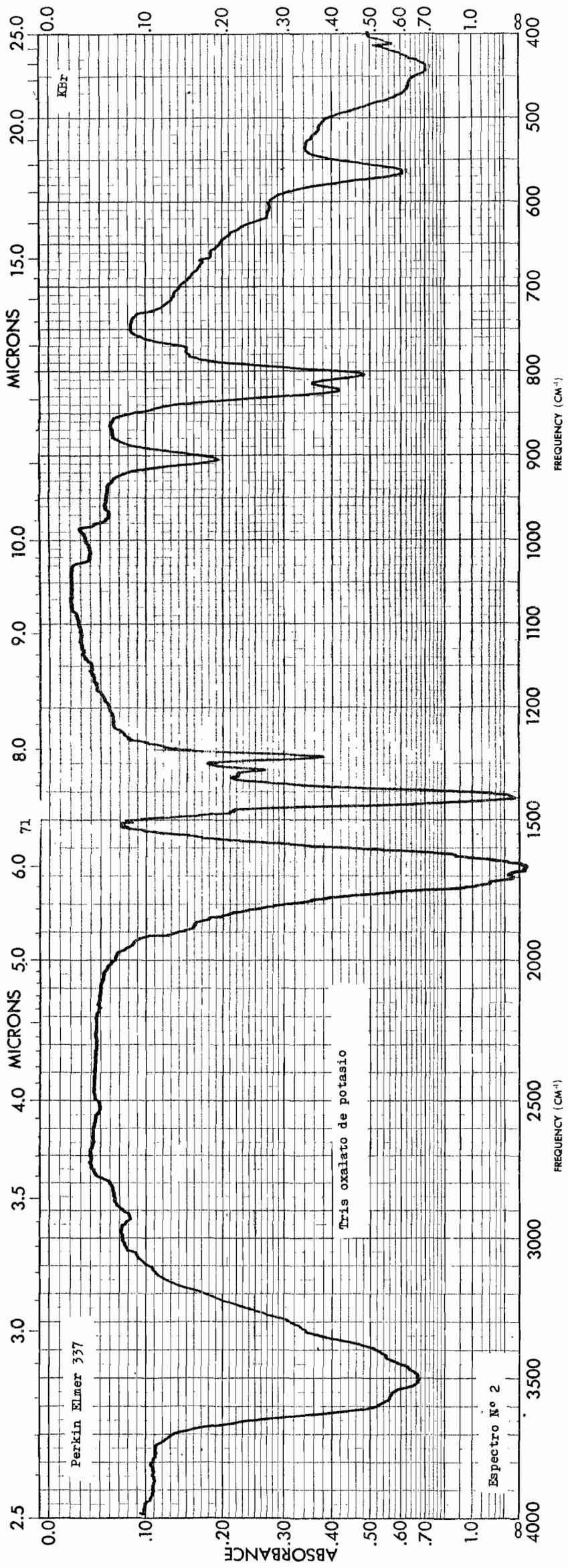
3) Con base en la asignación de bandas reportadas para el tris acetilacetato, el tris oxalato y el tris etilendiaminato, se han correlacionado los cambios en las posiciones de las bandas como consecuencia de la substitución de un grupo por otro dentro, de la esfera de coordinación octaédrica del cobalto.

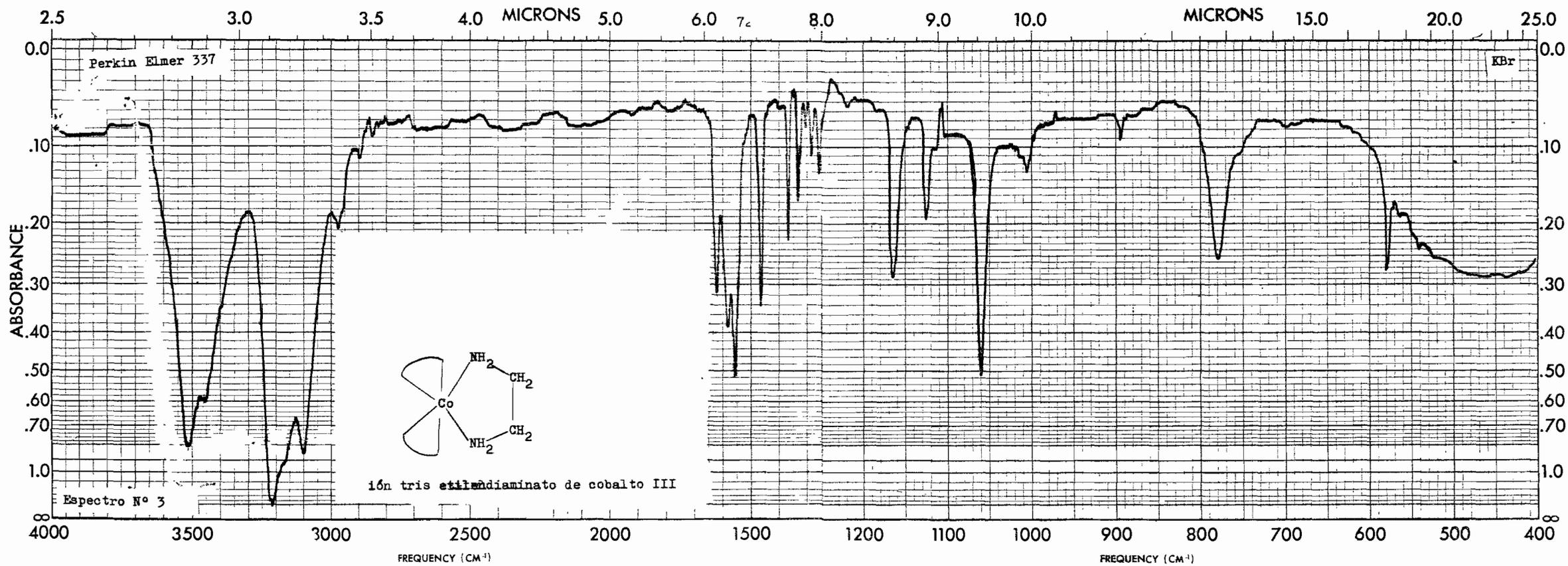
Los efectos que se presentan como más importantes son, por un lado, la mayor o menor deslocalización de la densidad electrónica a través de la molécula del complejo y por otro lado, la formación de cargas formales en los átomos donadores y los cambios en electronegatividad, ambos aspectos, a su vez, están íntimamente relacionados con el estado de oxidación y con la hibridación del átomo central.

4) El resultado general del trabajo nos permite sugerir un estudio más completo de los complejos octaédricos del cobalto intro-

duciendo a la esfera de coordinación ligantes con átomos donadores de tal naturaleza que se manifiesten los efectos de sustitución claramente en los corrimientos de las bandas de absorción de otros grupos presentes en el complejo, o bien, un estudio sistemático acerca de los efectos inductivos, mesoméricos y de resonancia que resultarían de diversos sustituyentes en las moléculas orgánicas.







VI BIBLIOGRAFÍAS

- 1- J.C. BAILLAR. "Chemistry of the coordination compounds", American Chemical Society. Monograph Series, Reinhold (1956).
- 2- T. MOELLER. "Química Inorgánica", Reverte, Mexico (1961).
- 3- F.A. COTTON y G. WILKINSON, "Química Inorgánica Avanzada", Limusa-Wiley, Mexico (1969).
- 4- F.A. KETTLE, "Coordination Compounds", Nelson, Londres (1969).
- 5- F. BASOLO y R. JOHNSON, "Química de los compuestos de coordinación", Reverte, Mexico (1967).
- 6- L.E. ORGEL, "An Introduction to Transition Metal Chemistry, Ligand Field Theory", Methuen & Co. Londres.
- 7- M.M. JONES, "Elementary Coordination Chemistry", Prentice Hall Inc. Londres (1964).
- 8- R.S. DRAGO, "Physical Methods in Inorganic Chemistry", Van Nostrand Reinhold Company, New York (1965).
- 9- R. DE, J. Chem. Soc., 115, 127 (1919).
- 10- VAN ARKEL y DE BOER, Rec. Trav. Chim. , 47, 593 (1928).
- 11- Ref. 4, pag. 56.
- 12- L.E. ORGEL, J. Chem. Soc. , 1952, 4756.
- 13- L. PAULING, "The Nature of the Chemical Bond", Segunda edición, Cornell University Press, New York (1940).
- 14- COULSON, "Valence", Oxford (1954).
- 15- M. CLAYDE DAY Jr. y J. SELBIN. "Theoretical Inorganic Chemistry", Reinhold, New York (1969).
- 16- SIDGWICK, J. Chem. Soc. , 123, 725 (1923).
- 17- PAULING y SHERMAN, J. Am. Chem. Soc. , 59, 1450 (1937).
- 18- Ref. 13, Capitulo III.
- 19- SIDGWICK, J. Chem. Soc. , 1941, 433.

- 20- G.G. SCHLESSING, Chemistry, 39(6), 8 (1966).
- 21- W.P. DOYLE, Chemistry, 39,14 (1966).
- 22- F.A. COTTON, J.Chem. Ed. , 41, 466 (1964).
- 23- H.B. GRAY, J. Chem. Ed. , 41, 2 (1964).
- 24- L.E. SUTTON, J. Chem. Ed. , 37, 498 (1964).
- 25- K. NAKAMOTO, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Chemistry" John Wiley & Sons, New York (1960).
- 26- H.H. JAFFE y M. ORCHIN, "Simetría en Química", Alhambra(1967)
- 27- F.A. COTTON, "Chemical Applications of Group Theory", Wiley-Interscience, New York (1971).
- 28- R.M. HOCHSTRASSER, "Molecular Aspects of Symetry", Benjamin (1966).
- 29- Ref. 25, Sec. II-10.
- 30- Ref. 25, Sec. III-15.
- 31- NAKAMOTO, Mc CARTHY y MARTEL, J. Am. Chem. Soc. , 83, 1066 (1961).
- 32- Ibid 83, 1272 (1961)
- 33- Ref. 25, sec. III-14.
- 34- FUGITA, NAKAMOTO y KOBAYASSI, J. Phy. Chem. , 61, 1014 (1957)
- 35- SCHMEL, MIYAZAWA, y QUAGLIANO, Spectrochim. Acta, 9, 51 (1957)
- 36- FUGITA, MARTEL y NAKAMOTO, J. Chem. Phys. , 36, 331 (1962).
- 37- K. NAKAMOTO y A.E MARTEL, J. Chem. Phys. , 32, 588 (1960).
- 38- NAKAMOTO, MORIMOTO y MARTEL, I. Am. Chem. Soc. , 83, 4533(1961)
- 39- Ref. 25, sec. III-8.
- 40- D.B. POWELL y N. SHEPPARD, J. Chem. Soc. , (1959), 791.
- 41- D.B. POWELL y N. SHEPPARD, j. Chem. Soc. , (1956), 3108.
- 42- H. BLOCK, Trans Faraday Soc. , 55, 867 (1959).
- 43- SCHIMANOUCI y NAKAGAWA, Spectrochim. Acta, 18, 89 (1962).

- 44- D.B. POWELL y N. SHEPPARD, J. Chem. Soc. , 1961, 1112.
- 45- POWELL y SHEPPARD, Spectrochim. Acta, 71, 68 (1961).
- 46- L. CLAISEN, Ber. , 38, 695 (1905).
- 47- BOUCHER y BAILLAR, Inorganic Chem. 3, 589 (1964).
- 48- D.P. GRADDON, J. Inorg. Nucl. Chem. , 3, 308 (1956).
- 49- BERG y TRUEMPER, J. Phy. Chem. , 64, 487 (1.960).
- 50- BRAYANTY y CONARD FERNELUS, Inorg, Synt. , 3, 188, (1957).
- 51- M. CALVIN y K.W. WILSON, J. Am. Chem. Soc. 67, 2003 (1945).
- 52- BAUER y DRINKARD, J. Am. Chem. Soc. 82, 5031 (1960).
- 53- REID y SARGENSON, Inorg. Synt. 9, 167 (1967).
- 54- F.P. DWYER, I.K. y SARGENSON, Australian Journal of Chemistry
18, 291 (1968).
- 55- C.A. 20, 2627 (1920)
- 56- BAILLAR y JONES, Inorg. Synt. , 1, 37 (1939).
- 57- DWYER, REID y GARVAN, J. Am. Chem. Soc. , 83, 1285 (1961).
- 58- ELLERN y RAGSDALE, Inorg, Synt. ,11, 82 (1968).
- 59- J.B. WORK, Inorg. Synt. , 2, 221 (1946).
- 60- HINZE y JAFFE, J. Am. Chem. Soc. , 84, 540 (1962).
- 61- FAJANS, "Radioelements and Isotopes Chemical Forces" , pag.65
y 76, Mc Graw Hill Book Company (1929).
- 62- GRIMBERG, Acta Physicochim. , U.R.S.S. 3, 555, 573 (1935).
- 63- CHATT y WILLIAMS, J. Chem. Soc. 1951, 3061.