

Tesis de Posgrado

Estudio de las propiedades y estructuras de complejos de Co(II) y Ni(II) con ureas sustituidas

Costamagna, Juan A.

1966

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Costamagna, Juan A.. (1966). Estudio de las propiedades y estructuras de complejos de Co(II) y Ni(II) con ureas sustituidas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1347_Costamagna.pdf

Cita tipo Chicago:

Costamagna, Juan A.. "Estudio de las propiedades y estructuras de complejos de Co(II) y Ni(II) con ureas sustituidas". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1966. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1347_Costamagna.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES.

Estudio de las Propiedades y Estructuras
de Complejos de Co(II) y Ni(II) con
Ureas Sustituídas.

Juan A. Costamagna

1347
e 2

R E S U M E N

1 9 6 6

Rec. 11-1347

En el presente trabajo se investigaron las propiedades y estructuras de complejos de Co(II) y Ni(II) con ureas sustituidas. Dicho estudio se realizó mediante el análisis e interpretación de la siguiente información experimental :

- (a) bandas de absorción correspondientes a transiciones electrónicas en las zonas del visible e infrarrojo cercano,
- (b) momentos magnéticos,
- (c) bandas de absorción correspondientes a frecuencias de estiramientos C=O y N-H en la zona del infrarrojo,
- (d) métodos químicos convencionales.

Se estudió, además, el comportamiento de estos complejos en soluciones de acetona y acetonitrilo mediante técnicas espectrofotométricas y conductimétricas.

La elección de los valores de los máximos de absorción en las bandas anchas fué arbitraria y ha sido hecha por estimación visual del centro de gravedad de la intensidad total. Dichos valores se asignaron a transiciones electrónicas en el que se supuso válido el esquema de campo débil en la Teoría de Campo Ligante. Los valores hallados correspondientes a los parámetros Δ y β fueron congruentes, como información estructural, con los datos de momentos magnéticos correspondientes.

Complejos Sólidos :

Se sintetizaron e identificaron sólidos

complejos del tipo $X_2(ML_6)$, donde $M = Co$ ó Ni ;
 $L = N$ -metilurea, N -etilurea, N -propilurea, N -butilurea,
 N,N' -dimetilurea, N,N -dietilurea ó N,N' -etilenurea y
 $X = ClO_4$, NO_3 , Cl , Br , I ó $\frac{1}{2} SO_4$. Todos ellos son octaédricos y la unión metal-ligante se verifica a través del oxígeno. Se calcularon, además, los parámetros de campo ligante $\Delta(oct)$ y $\beta(oct)$ y fueron comparados con los obtenidos por otros autores para complejos con ligantes oxígeno-donores de comportamiento parecido. Se encontró, en coincidencia con dichos autores, que el impedimento estérico de los ligantes es un factor importante que determina, en gran parte, los valores de los citados parámetros. Por otro lado, se analizó la posible influencia de las interacciones en el sólido. El carácter poco deformable de las ureas sustituidas, condujo a la obtención de especies octaédricas del tipo descrito aún en presencia de aniones polarizables.

Por calentamiento cuidadoso de algunos halo-complejos octaédricos de $Co(II)$ se obtuvieron especies tetraédricas del tipo $[CoL_2X_2]$ ($L =$ ureas sustituidas) y se comprobó que el valor de $\Delta(tetr)$ está en razonable acuerdo con el promedio que se halló entre los valores de $\Delta(tetr)$ correspondientes a las especies $[CoX_4]^-$ ($X = Cl, Br$) y $[CoL_4]^{++}$ ($L =$ Hexametilfosforamida).

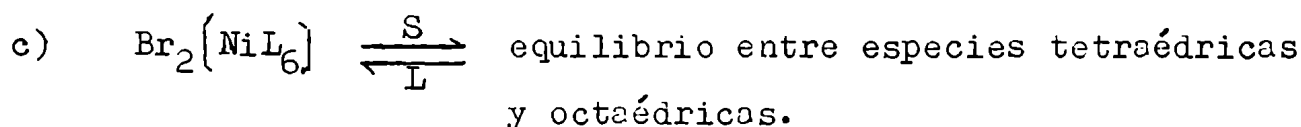
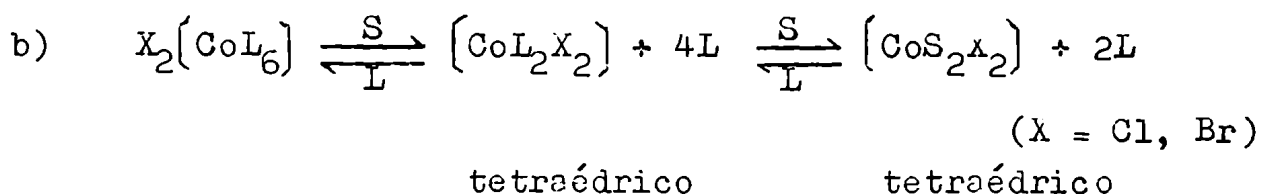
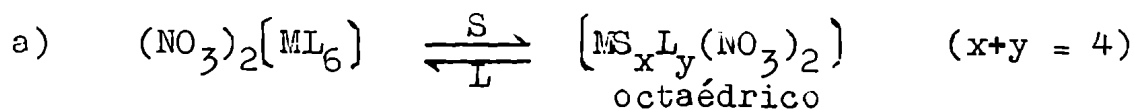
Por último se obtuvieron, en algunos casos, complejos del tipo $X_2Co.3L$, con $X = Cl, Br$ y $L =$ ureas sustituidas.

Por análisis de las bandas de absorción correspondientes a transiciones electrónicas y de los datos de momentos magnéticos, se infirió que la estructura del complejo es del tipo mixto, $[\text{CoX}_4][\text{CoL}_6]$ y no pentacoordinado. Se discutió detalladamente, además, las características que deben presentar los ligantes para que se verifique pentacoordinación.

Complejos en Solución :

Se usó acetona como solvente con el objeto de estudiar el comportamiento de los complejos y, además, aportar información experimental a la Teoría de Coordinación propuesta recientemente por Drago. Por otra parte, se realizó idéntico estudio con los complejos de Ni(II) en acetonitrilo con la intención de comparar el comportamiento de ambos solventes.

Se observó una marcada interacción de dichos solventes al variar las concentraciones. Los hechos observados pueden ser descriptos, mediante ecuaciones, como sigue :



UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES.
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES.

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES Y ESTRUCTURAS
DE COMPLEJOS DE Co(II) y Ni(II) CON
UREAS SUSTITUIDAS.

Juan A. Costamagna

1347

q. 2.

TESIS PRESENTADA PARA OPTAR AL TITULO DE
DOCTOR DE LA UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

1966

A MIS PADRES

A MI ESPOSA

Deseo agradecer al Dr. Rubén Levitus, quien propuso el tema de este trabajo, dirigió la realización del mismo y contribuyó, con su experiencia y vocación de maestro, a mi formación en el campo de la investigación.

Deseo agradecer, además, al Dr. Rodolfo H. Busch, por haber contribuido a la creación de las condiciones de trabajo aptas para la dedicación a las tareas científicas y posibilitado así, no solo mi perfeccionamiento, sino el de muchos graduados.

Dejo expresado mi reconocimiento a todos los que, moral o materialmente, han contribuido a la realización del presente trabajo.

I N D I C E .

Lista de Abreviaturas

1.	<u>INTRODUCCION.</u>	
1.1	<u>Generalidades</u>	1
1.2	<u>Teorías de Campo Cristalino y Campo Ligante.</u>	4
1.3	<u>Asignación de Espectros Electrónicos</u>	13
1.4	<u>Antecedentes</u>	20
2.	<u>RESULTADOS Y DISCUSION.</u>	
2.1	<u>Complejos Sólidos</u>	27
2.1.a	Complejos Octaédricos (27)	
2.1.b	Complejos Mixtos (35)	
2.1.c	Complejos Tetraédricos (39)	
2.2	<u>Estructuras de los Complejos en Solución</u>	42
2.2.a	Generalidades (42)	
2.2.b	Complejos de Co(II) y Ni(II) en Acetona (46)	
2.2.c	Complejos de Ni(II) en Acetonitrilo (53)	
2.3	<u>Conclusiones</u>	57
2.3.a	Complejos Sólidos (58)	
2.3.b	Complejos en Solución (62)	

3. EXPERIMENTAL

3.1	<u>Preparación de los Complejos de Co(II) y Ni(II)</u>	65
3.2	<u>Intentos de Síntesis de Complejos de Co(II) y Ni(II) con los Iones ClO_4^- y NO_3^- Coordinados</u>	68
3.3	<u>Instrumentos Usados</u>	70
	BIBLIOGRAFIA	73

Lista de Abreviaturas.

S	=	Solvente
L	=	Ligante
EDTA	=	Acido Etilendiamintetraacético
py	=	Piridina
en	=	1,2-etanodiamina (Etilendiamina)
den	=	2,2'-diaminodietilamina (dietilentriamina)
tren	=	2,2',2''-triaminotrietilamina
dip	=	d, t -dipiridilo
fen	=	1,10-ortofenantrolina
DMA	=	N,N-dimetilacetamida
DAM	=	N-acetilacetamida (diacetamida)
EU	=	N,N'-etilenurea
NMF	=	N-metilformamida
DME	=	N,N'-dimetilformamida
DEF	=	N,N -dietilformamida
NMA	=	N-metilacetamida
DMBu	=	N,N -dimetilbutiramida
BuL	=	Butirolactama
NMBuL	=	N-metilbutirolactama
VaL	=	Valerolactama
NMVaL	=	N-metilvalerolactama
CaL	=	Caprolactama

...//i...

NMCal = N-metilcaprolactama
MU = N-metilurea
ETU = N-etilurea
PU = N-propilurea
BU = N-butilurea
NNDETU = N,N-dietilurea
NN'DMU = N,N'-dimetilurea
U = Urea
NM = Nitrometano
DMS = Dimetilsulfóxido

1. INTRODUCCION.

1.1 Generalidades.

El conocimiento de la química de los elementos de transición se vió históricamente retardado a causa de la dificultad de explicar satisfactoriamente, mediante teorías elementales, la mayor parte de las propiedades que presentan los compuestos en los que participan dichos elementos.

Werner (1) con la Teoría de Coordinación, Lewis (2) y Sidgwick (3), con la Teoría Electrónica de la Valencia, y Kossel (4), con el modelo electrostático, lograron explicar un conjunto de hechos muy importantes como la existencia de isomerías geométrica y óptica y la naturaleza ácido-base de los compuestos de coordinación.

En cambio, las limitaciones de los modelos usados no les permitió interpretar otras propiedades fundamentales como la naturaleza de la estabilidad termodinámica, mecanismos de reacción, espectros electrónicos y propiedades magnéticas.

Es de destacar que en esa época no se tenía conocimiento de la influencia que el tratamiento cuántico podía tener en el tema.

La Teoría de Ligaduras de Valencia de Pauling (5), que tuvo aplicación intensiva desde 1936 hasta aproximadamente 1950, tuvo éxito al considerar a la unión metal-ligante como

esencialmente covalente, justificando la adopción de diferentes ordenamientos geométricos en función del tipo de orbitales hibridizados empleados por el ión central. Esta teoría permitía, además, una justificación parcial de las propiedades magnéticas de los compuestos de coordinación.

A pesar de esto, no solo continuaba sin justificación la naturaleza de los espectros electrónicos sino que era necesario corregir, con poco fundamento en algunos casos, la teoría original para poder explicar anomalías aparentes en las propiedades magnéticas de algunos complejos inorgánicos. Adquirieron importancia entonces la Teoría de Campo Cristalino que había sido desarrollada por Bethe (6) en 1929 y por Penney y Schlapp (7), (8) en 1932 y la Teoría de Campo Ligante debida a Van Vleck (9). Esta última fué considerada, después de 1950, por Ballhausen y Jörgenson (10) en 1955 y por Orgel (11) en 1956. Mediante ambas teorías se pueden explicar la mayoría de los hechos no justificables con el modelo de la Teoría debida a Pauling y cabe destacar que, con la moderna Teoría de Orbitales Moleculares desarrollada por Jörgensen y Bostrup (12) y Wolfsberg y Helmholz (13), entre otros, se logró explicar las causas de las limitaciones del modelo de Ligaduras de Valencia.

Nos limitaremos ahora a analizar brevemente, teniendo en cuenta la copiosa cantidad de trabajos de investigación realizados desde 1950 hasta el presente y empleando los modelos de las teorías modernas y los elementos necesarios de

Termodinámica, cuáles son los problemas más importantes que se estudian en la actualidad. Estas investigaciones se realizan no solo para esclarecer dichos problemas sino para encontrar, aún, nuevos rumbos. Los más importantes son :

i) Interpretación de espectros electrónicos ; ii) Interpretación de propiedades magnéticas ; iii) Determinación de estructuras cristalinas ; iv) Estabilización de estados de oxidación ; v) Determinación de estructuras en solución.

Es de hacer notar que en estos problemas se ven involucradas las características del metal y las de los ligantes y, para el análisis de una propiedad cualquiera, va a ser necesario realizar, siempre, un balance detallado de todas las interacciones recíprocas que se establecen entre el metal y los ligantes, que se pondrán de manifiesto en las propiedades del compuesto de coordinación que resulte.

Algunos autores, sin dejar de tener en cuenta este enfoque, tratan de observar el comportamiento termodinámico de las especies complejas tanto en lo que respecta a la formación de sólidos, (14) (15) (16) como a la de especies en solución (17).

1.2. Teorías de Campo Cristalino y Campo Ligante.

La Teoría de Campo Cristalino supone válido el modelo que consiste en un ión de un metal de transición rodeado por n ligantes. Supongamos, para nuestro análisis, seis ligantes distribuidos según los vértices de un octaedro regular. Esta teoría considera, además, a cada ligante como una carga puntual negativa y tiene en cuenta la interacción entre estas cargas y las funciones de onda de los orbitales d degenerados (18).

En la figura 1.1 se esquematiza el proceso y podemos observar lo siguiente : (a) Un proceso de estabilización como consecuencia de la atracción electrostática entre el ión central y los ligantes (4).

(b) Un proceso de desestabilización como consecuencia de la interacción de los ligantes con los electrones de los orbitales internos distintos de los d .

(c) Lo mismo que en (b) pero con los orbitales d externos.

(d) Un proceso de desdoblamiento de los orbitales d en un nivel más estable y otro menos estable, respecto del nivel E_4 , fig. 1.1.

En el proceso (a) pueden quedar involucrados una serie de factores termodinámicos (energía reticular, energía de

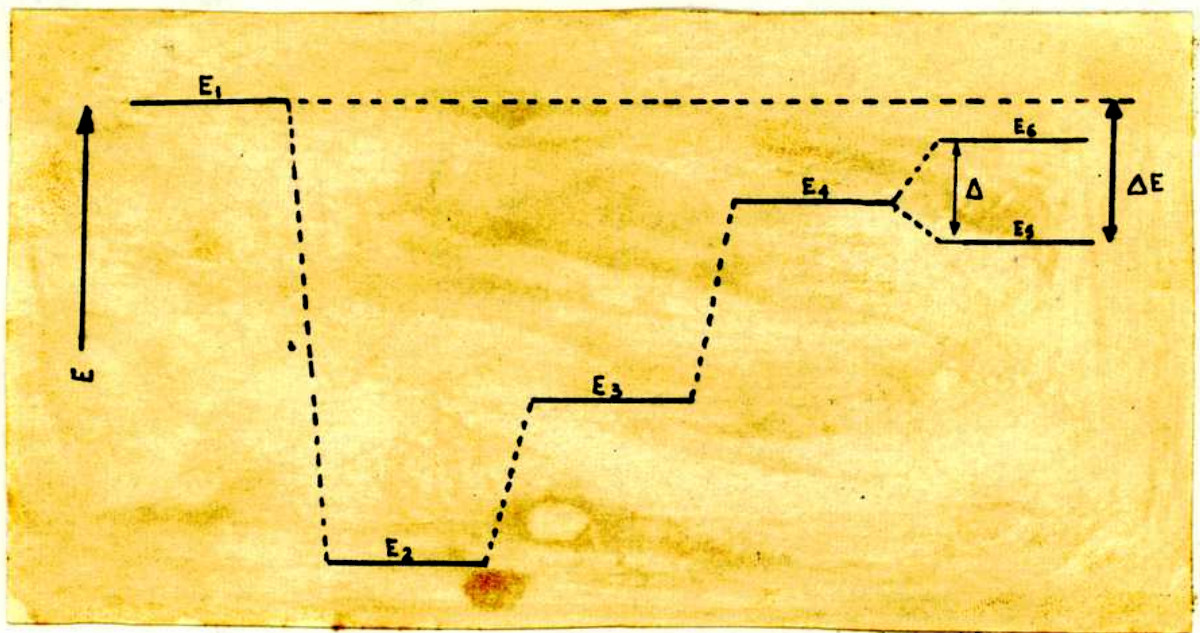


Figura 1.1

Esquema de Niveles de Energías en el Modelo de Coordinación
Según la Teoría de Campo Cristalino . (Ver Explicación en
el Texto).

solvatación, etc.). El proceso (c) es interpretado también, matemáticamente, como el corrimiento que sufre un nivel de energía cuando se le aplica un potencial desarrollable en armónicos esféricos del cual el primer término $V_0(r) \neq 0$ es esféricamente simétrico y tiene un efecto desestabilizador no despreciable.

Lo que ocurre en el último paso de este esquema es importante : los cinco orbitales d se desdoblan, en el caso de hexacoordinación octaédrica, en tres orbitales más estables (t_{2g}) y dos menos estables (e_g) respecto de un nivel de energía que tomamos arbitrariamente como cero (E_4 , fig. 1.1). Los orbitales t_{2g} y e_g son los siguientes :

$$t_{2g} \quad \begin{cases} d_{xy} = f(r) (xy/r^2) \\ d_{xz} = f(r) (xz/r^2) \\ d_{yz} = f(r) (yz/r^2) \end{cases}$$

$$e_g \quad \begin{cases} d_{x^2-y^2} = f(r) [(x^2-y^2)/r^2] \\ d_{z^2} = f(r) [(2z^2-x^2-y^2)/r^2] \end{cases}$$

Resulta sencillo justificar esta separación y comprobar que la energía del nivel e_g es mayor que la del t_{2g} (18) (19). A esta diferencia de energías se la designa con el símbolo Δ (oct) (20), siendo $E(t_{2g}) = -0,6 \Delta$ (oct) = E_5

y $E(e_g) = + 0,4 \Delta(\text{oct}) = E_g$, con respecto al nivel cero elegido y en el caso de tener seis ligantes distribuidos octaédricamente.

Sin mucha dificultad, se puede analizar el modelo tetraédrico de distribución de ligantes alrededor de un ión central: se produce un desdoblamiento inverso al anterior como se puede observar en la figura 1.2. Debido a la menor interacción electrostática ligante - ión central se demuestra que $\Delta(\text{tetr.}) \cong 4/9 \Delta(\text{oct})$ (18) y los hechos experimentales confirman esta predicción. En la figura 1.2 se pueden observar, además, los efectos de la interacción de ligantes sobre los orbitales d para distribuciones tetragonal y planar cuadrada consideradas como casos anómalos de distribución octaédrica (21).

Los orbitales p no pueden ser tratados por la teoría de campo cristalino debido a que la capacidad para formar uniones químicas es mucho mayor que su tendencia a remover la degeneración en un conjunto de orbitales de diferentes estabilidades y además porque los orbitales p del ión metálico están fuertemente mezclados con orbitales de otros átomos en la unión. Los orbitales d, y particularmente los f, se asemejan bastante a los del ión libre cuando se forma un compuesto químico, pudiendo aplicarse así, la Teoría de Campo Cristalino.

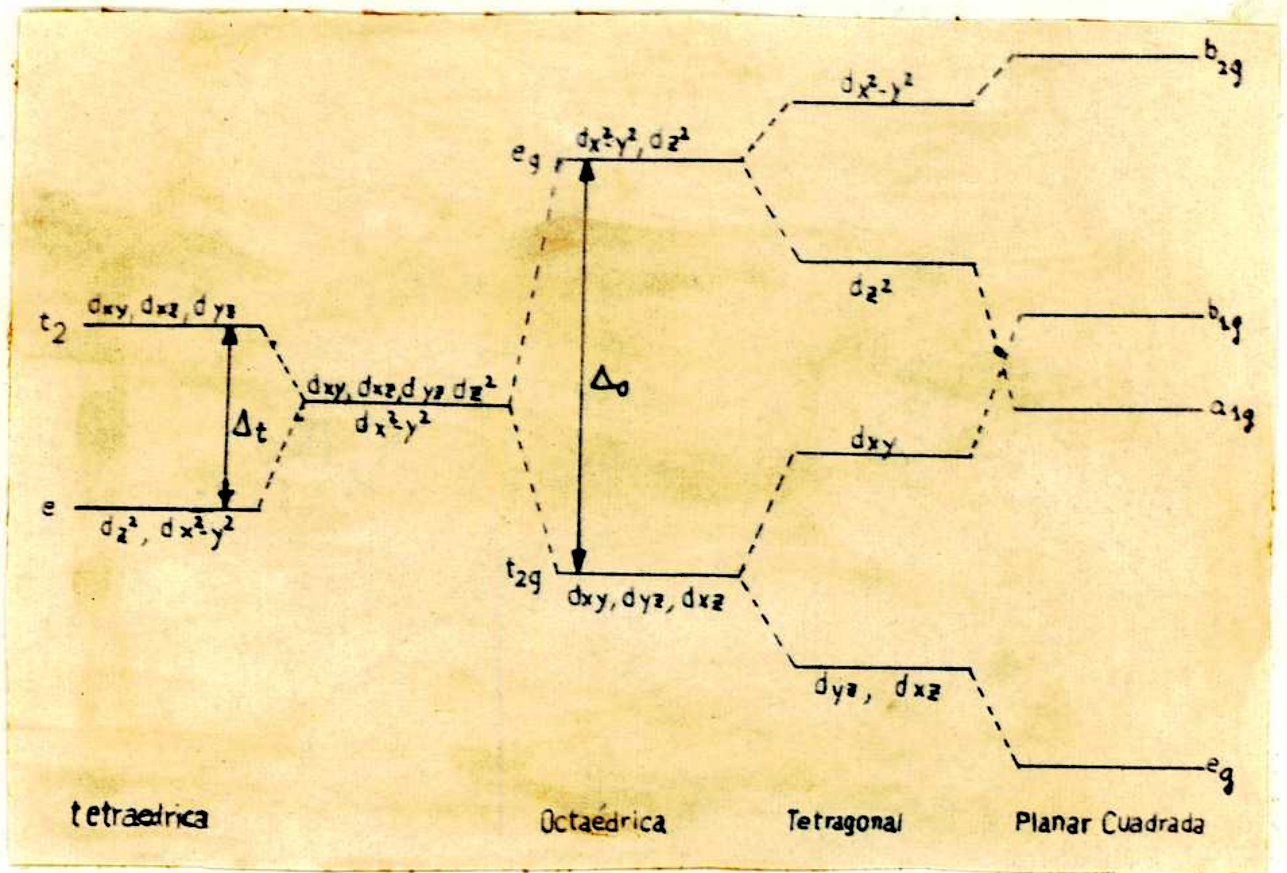


Figura 1.2

Desdoblamiento por Campo Cristalino Producido en los niveles de Energía de los Orbitales d de un Ión Central para Complejos que Tengan Simetrías Diferentes.

Configuraciones Multielectrónicas . En general, en un ión aislado correspondiente a un metal de transición debemos considerar tres tipos de interacciones : (a) fuerzas centrales ; (b) fuerzas de repulsión interelectrónicas (e^2/r_{ij}) y (c) fuerzas de acoplamiento spin-órbita ($\sum \lambda_i s_i$) Las dos primeras son de naturaleza electrostática y la última magnética.

Si la influencia del factor (c) es mucho menor que el (b) podemos tratar el problema con el esquema de Russel - Saunders, o de acoplamiento L-S (22). Este esquema es válido para elementos cuyo $Z \lesssim 30$. Para $Z \gtrsim 30$ en el que las fuerzas de acoplamiento spin-órbita son mayores que las de repulsión electrónica, vale el esquema de acoplamiento $j-j$. Nos restringiremos a tratar con detalle el esquema de acoplamiento L-S pues nos va a servir para el análisis de los capítulos posteriores.

Slater (23), Condon y Shortley (24) y Eyring, Walter y Kimball (25) , efectuaron el tratamiento cuantitativo para configuraciones multielectrónicas donde se tiene en cuenta la repulsión electrónica. Encontraron que una configuración en un nivel de energía y con una degeneración dadas, se desdobra en niveles con degeneración menor al considerar dicha repulsión. Cada uno de estos nuevos niveles se llaman términos y sus características principales son : (a) Cada término tiene un momento angular total L y un valor de

spin total S, definidos.

(b) Cada término tiene una energía caracterizada por elementos de matrices que consideran al factor de repulsión e^2/r_{ij} actuando sobre las funciones de onda correspondientes (18). En el formalismo de Condon y Shortley (24) estos elementos de matrices resultan función de F_2 y F_4 y están relacionados con los valores de las integrales coulómbicas y de intercambio de las partes radiales de los orbitales d. En el formalismo de Racah se toma $B = F_2 - 5F_4$ y $C = 35 F_4$.

Así, para la configuración electrónica d^2 se obtienen los términos 3F , 3P , 1D , 1G y 1S , de la d^3 los términos 4F , 4P , 2H , 2G , 2F , 2D y 2P , etc. Para la configuración d^1 , el único término es el 2D como es de esperar para un sólo electrón d. En la Tabla 1.1 se muestran las energías de los diferentes términos, tomando como cero la del fundamental, con el formalismo de Racah y para las configuraciones electrónicas d^2 y d^8 y d^3 y d^7 . Es útil, como se verá a continuación, este formalismo pues los términos con igual multiplicidad de spin que el fundamental están relacionados por un solo parámetro.

Condon y Shortley determinaron las reglas de selección que gobiernan las transiciones electrónicas entre los diferentes términos, siendo los siguientes :

$$\Delta S = 0; \quad \Delta L = 0, \pm 1; \quad \Delta J = 0, \pm 1; \quad J = L + S.$$

TABLA 1.1

Energía de Excitación de Algunos Términos Multipletes en Simetría Esférica, expresados en Función de los Parámetros de Repulsión Electrónica de Racah.

Términos	Configuraciones d^2 y d^8
$3F$	0
$1D$	5 B + 2 C
$3P$	15 B
$1G$	12 B + 2 C
$1S$	22 B + 7 C

Términos	Configuraciones d^3 y d^7
$4F$	0
$2G$	4 B + 3 C
$4P$	15 B
$2P$	9 B + 3 C
$2H$	9 B + 3 C

Cabe destacar, además, que el ordenamiento de los términos en función de energías crecientes (menos estables), para una configuración dada se puede hallar cualitativamente, mediante la regla de Hund y que las transiciones d-d están prohibidas en el ión libre si consideramos sólo transiciones dipolares eléctricas, como está previsto por la Regla de Laporte en el caso de simetría esférica para los estados de transiciones citadas.

Cuando tenemos, además, al ión rodeado octaédricamente por ligantes, junto a las fuerzas de interacción ya citadas, aparecerán las correspondientes al campo cristalino $V(\text{oct})$ creado por los ligantes y pueden tenerse los siguientes ordenamientos relativos :

- (a) $V(\text{oct}) < \lambda L.S < \Delta E(B,C)$ (campo muy débil)
- (b) $\lambda L.S < V(\text{oct}) < \Delta E(B,C)$ (campo débil)
- (c) $\lambda L.S < \Delta E(B,C) < V(\text{oct})$ (campo fuerte)

Donde $\Delta E(B,C)$ es la diferencia de energía entre términos de la misma configuración. El caso (a) que se verifica en los lantánidos (configuración $4f^x$), no se lo estudiará en detalle, lo mismo que los ordenamientos que resulten del esquema de acoplamiento $j-j$, en el que se tendrían los siguientes casos :

$$(a') \quad V(\text{oct}) < e^2/r_{ij} < \sum nd \lambda_i s_i$$

$$(b') \quad e^2/r_{ij} < V(\text{oct}) < \sum_{i=1}^n \lambda_i s_i$$

$$(c') \quad e^2/r_{ij} < \sum_{i=1}^n \lambda_i s_i < V(\text{oct})$$

Los elementos de la 2^a y 3^a series de transición muestran tendencias de ordenamientos como el b' y c'), mientras que para los actínidos (5f^x) corresponde a' y b')(20,26). Por lo expuesto, nuestro análisis se restringirá a los elementos de la 1^a serie de transición y preferentemente al caso de campo débil.

Para una configuración dⁿ habíamos visto que, si las fuerzas de repulsión electrónica eran mayores que las de acoplamiento spin-órbita, se obtenían una serie de términos espectrales cuyas energías eran función de F₂ y F₄ (ó B y C), que eran el resultado de dicha interacción electrónica y que estaban relacionados con las integrales coulombianas y de intercambio de las partes radiales de los orbitales d. Ahora, al introducir al ión libre (simetría esférica) en un campo cristalino débil de simetría menor, se desdoblarán esos términos y se podrán calcular (18) las energías de esos nuevos términos. Estas energías resultan función del parámetro Δ cuya interpretación física ya fué dada

Así, los esquemas de energías que resultan podemos resumirlo en la figura 1.3 para las configuraciones d¹, d⁶, d⁴ y d⁹ en campos octaédricos y tetraédricos y en el que la multiplicidad dependerá de la configuración. En la figura 1.4

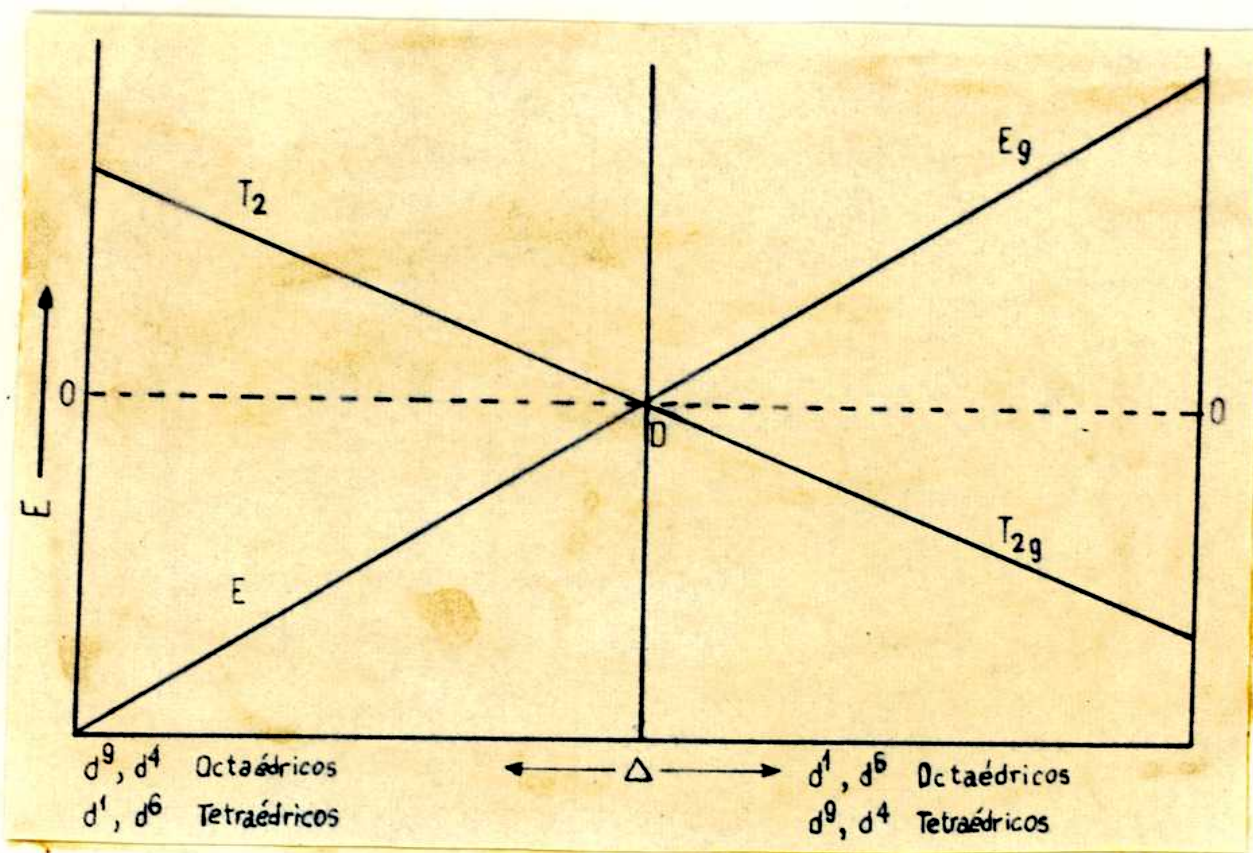


Figura 1.3

Esquema de Niveles de Energías para el Término D Proveniente de las Configuraciones d^1, d^4, d^6 y d^9 . (Ver Explicación en el Texto).

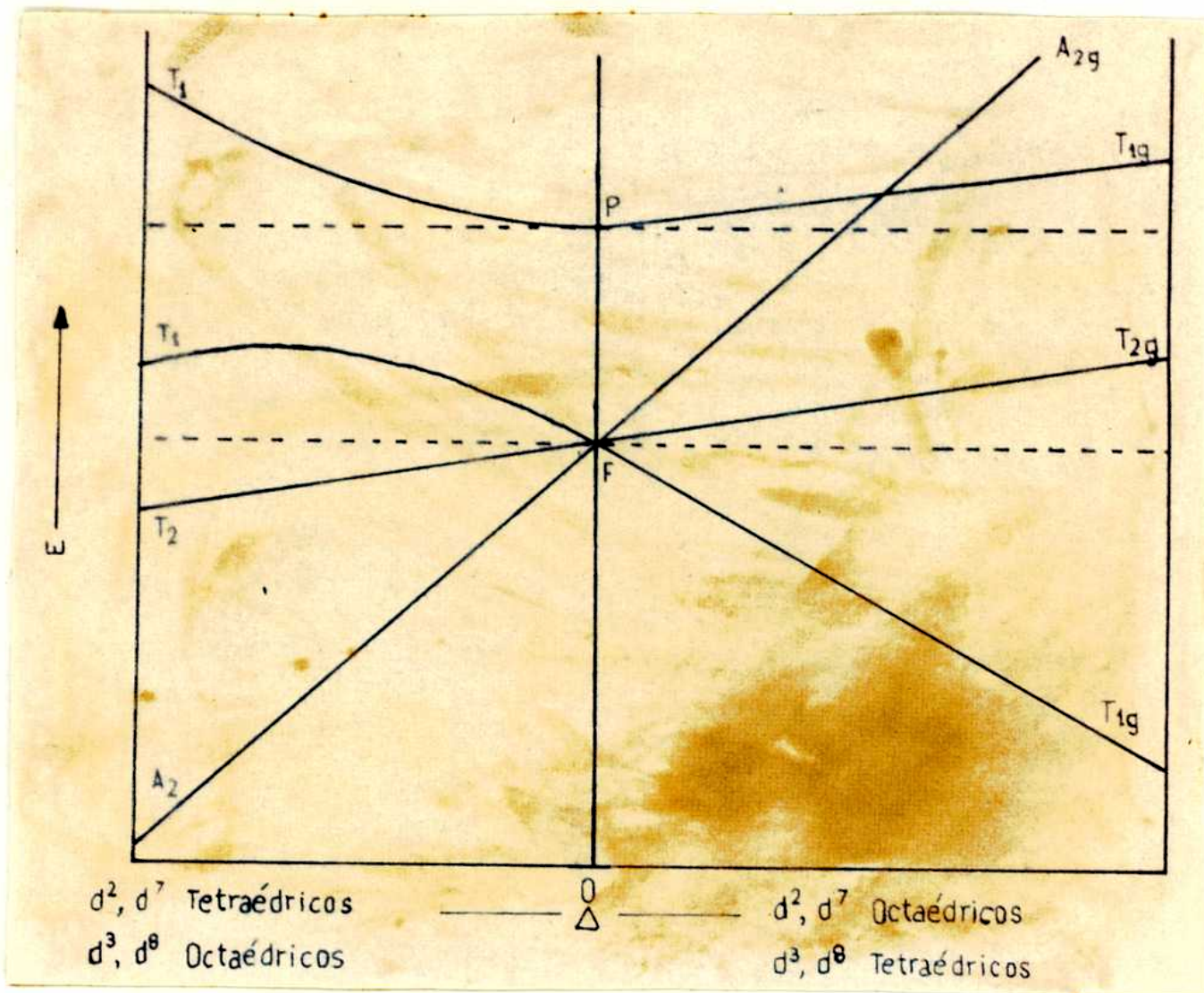


Figura 1.4

Esquema de Niveles de Energías para Términos de Igual Multi-
plicidad Provenientes de las Configuraciones d^2, d^3, d^7 y d^8 .
 (Ver Explicación en el Texto).

se pueden ver los esquemas de energías para las configuraciones d^2 , d^3 , d^7 y d^8 en campos octaédricos y tetraédricos, para los términos de igual multiplicidad que el fundamental. En este último gráfico está considerada la interacción $T_{lg}(F) - T_{lg}(P)$ que corrige las energías de esos dos niveles y es de especial aplicación en las configuraciones d^2 y d^7 tetraédricas y d^3 y d^8 octaédricas.

En el esquema de la Teoría de Campo Ligante (27) se tiene en cuenta la disminución de la repulsión electrónica cuando se considera que los ligantes no son cargas puntuales sino átomos o moléculas cuyos orbitales interactuarán con los del ión central reduciendo la repulsión electrónica y por lo tanto los parámetros de Racah B y C. Se define

$\beta = B'/B$ a la razón de la disminución de B y se lo interpreta como grado de covalencia. Si este factor es menor que 0,7 conviene usar el modelo de Orbitales Moleculares puesto que el de Campo Ligante, que a su vez es una modificación del de Campo Cristalino, no responde en esos casos a la realidad física. Este modelo, sin embargo, tiene la ventaja de no poseer las dificultades matemáticas y de obtención de información involucradas en la Teoría de Orbitales Moleculares y, además, explica más realísticamente los hechos experimentales, que la Teoría de Campo Cristalino.

En las figuras 1.5 y 1.6 se muestran los diagramas de Tanabe y Sugano (27) para las configuraciones d^7 y d^8

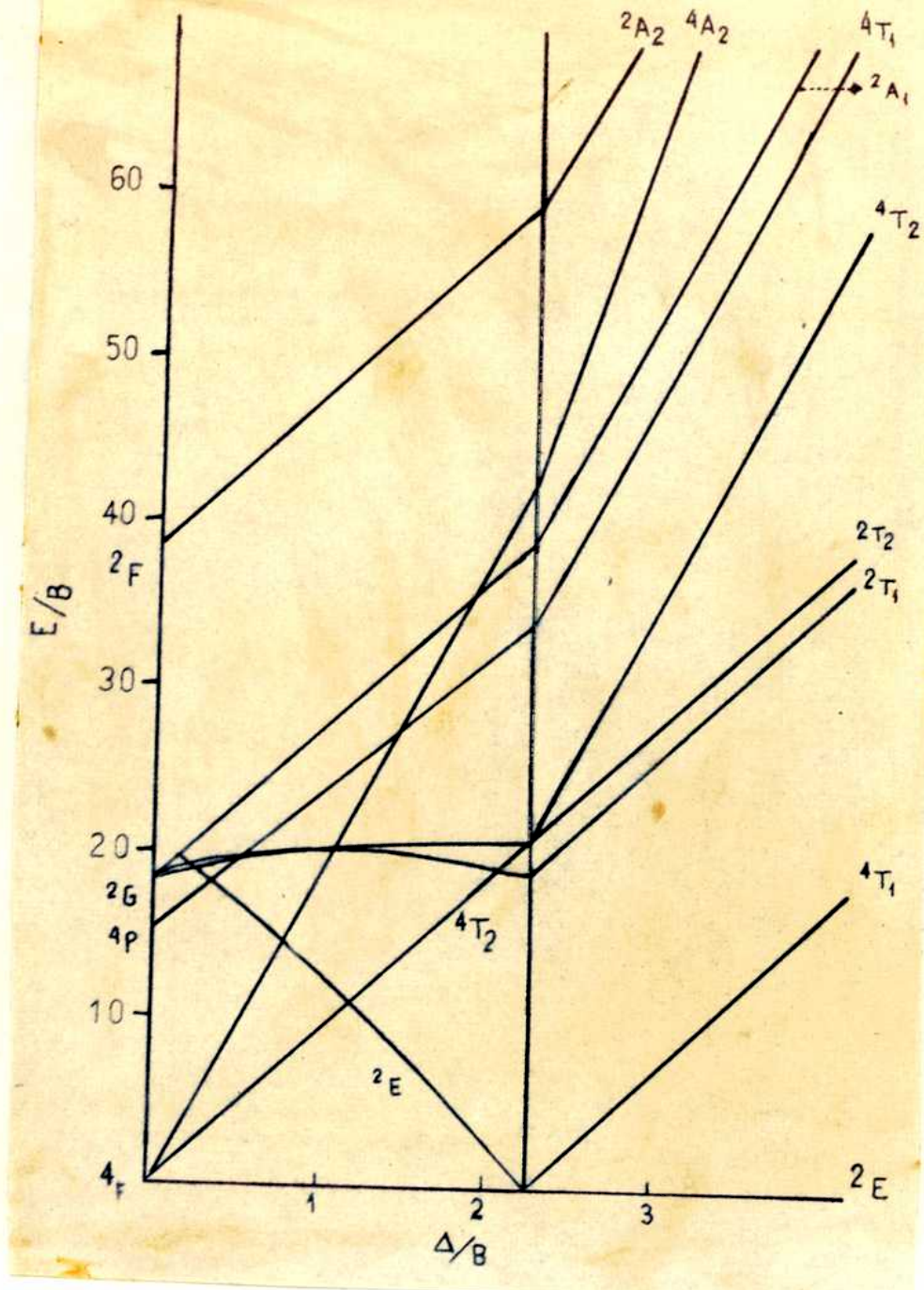


Figura 1.5

Diagrama de Energías de Tanabe y Sugano. Configuración Electrónica d^7 en Simetría Octaédrica.

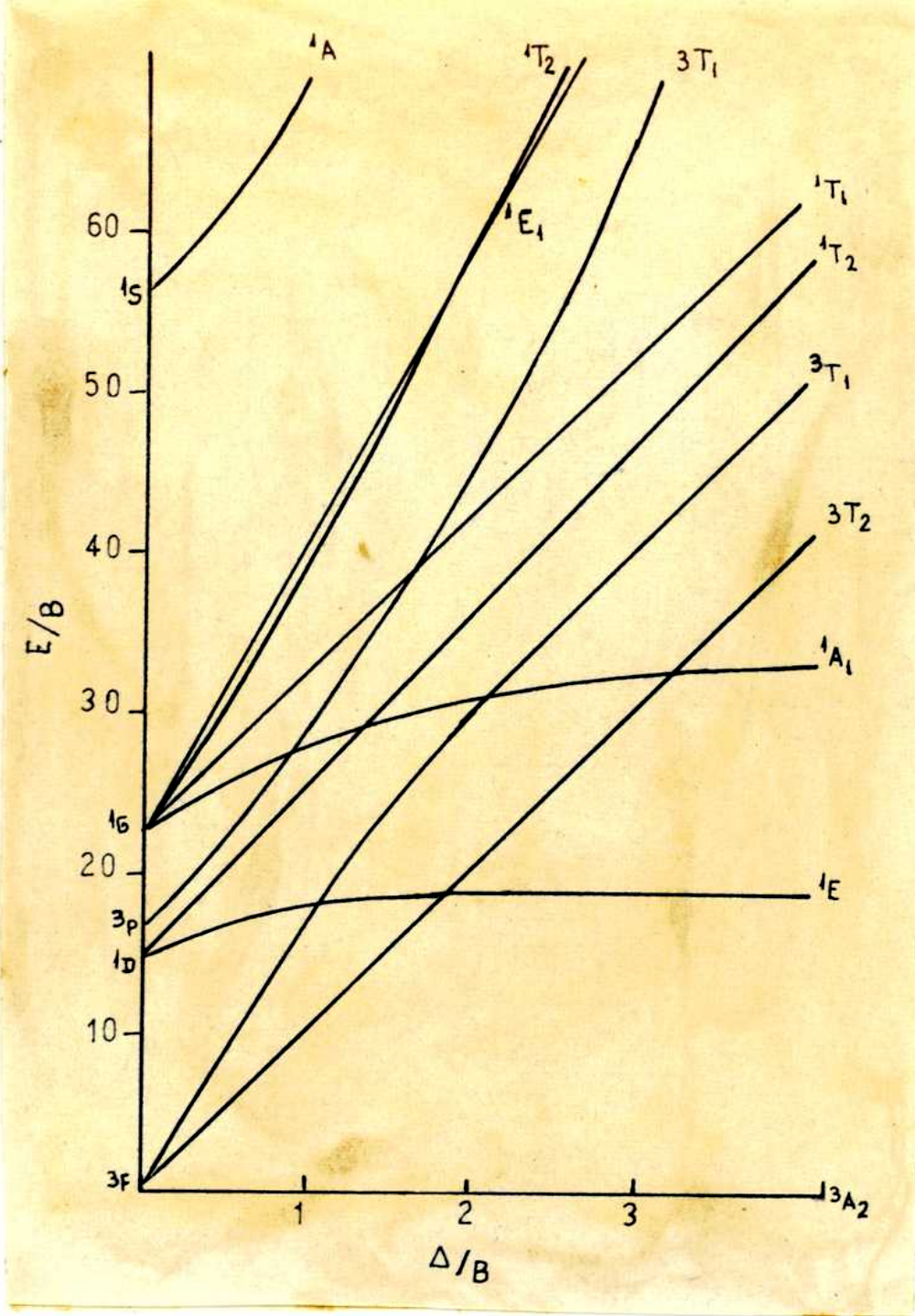


Figura 1.6

Diagrama de Energías de Tanabe y Sugano. Configuración Electrónica d^8 en Simetría Octaédrica.

octaédricas en campo débil y fuerte y teniendo como parámetro al factor B. Nótese que el término 2E proveniente del 2G pasa a ser estado fundamental en el caso de campo fuerte (figura 1.5) y que no se consideró acoplamiento spin-órbita.

Las transiciones electrónicas posibles, entre el estado fundamental y los estados excitados, serán aquellos en que no cambie la multiplicidad de spin y, además, cumplan la regla de Laporte. En el caso de simetría octaédrica las transiciones que corresponden a términos de campo cristalino que provengan de una configuración dada no son permitidas. Para la simetría tetraédrica, en cambio, dichas transiciones son permitidas ($\xi \simeq 10^2$) (18). Sin embargo, se encuentran transiciones en el caso octaédrico con $\xi \simeq 10$. Se explica esto último por el hecho de que las funciones de onda totales correspondientes a los términos involucrados en la transición contienen una función de onda vibracional que hace que no sea nula la transición (20).

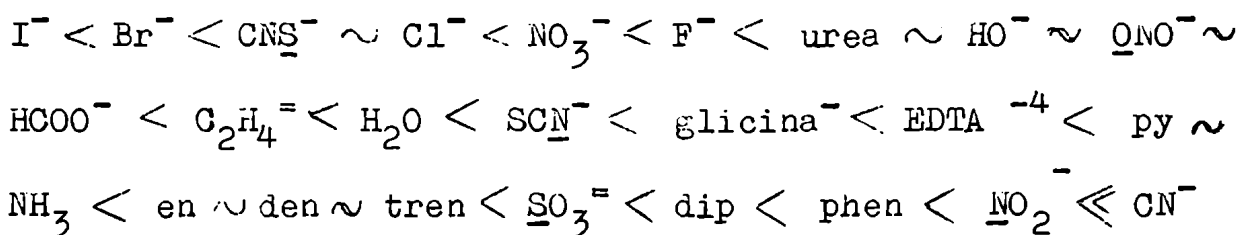
Abraham y Price (28) y Griffiths y Owen (29), entre otros, consideraron, a partir del esquema de campo débil, el efecto que produce el acoplamiento spin-órbita sobre los términos de campo cristalino. Se llega a una nueva separación de niveles de energía y por los métodos anteriores se hallan las energías correspondientes (18). El diagrama completo de niveles correspondientes a las simetrías octaédrica y tetraédrica incluyendo el acoplamiento spin-órbita ha sido calculado

recientemente por Liehr (30) y por Ferguson y colaboradores (31) (32). En la medida que lo necesitemos vamos a usar el esquema con acoplamiento spin-órbita incluido.

1.3. Asignación de Espectros Electrónicos.

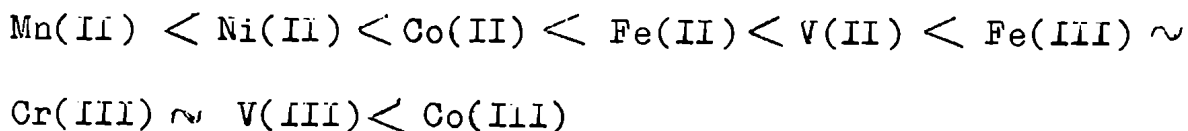
Con lo que hemos discutido hasta acá, estamos en condiciones de encarar el problema de la asignación de los espectros electrónicos, que nos darán información respecto del valor de Δ y de β . Estos dos parámetros dan lugar a dos series de ordenamientos de ligantes: las series espectroquímica y nefelauxética. La 1ª tiene en cuenta el valor de Δ y la segunda el valor de β . Para interpretar ambas adecuadamente, se necesita el modelo de la Teoría de Campo Ligante (26). También se pueden estudiar las propiedades de los iones de los metales de transición con las series espectroquímica y nefelauxética correspondiente.

1) Serie Espectroquímica de Ligantes (en orden creciente Δ)



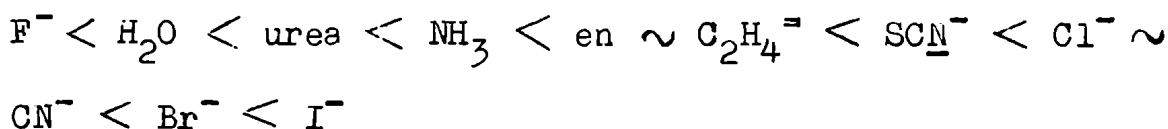
2) Serie Espectroquímica de Iones Centrales

(en orden creciente de Δ)



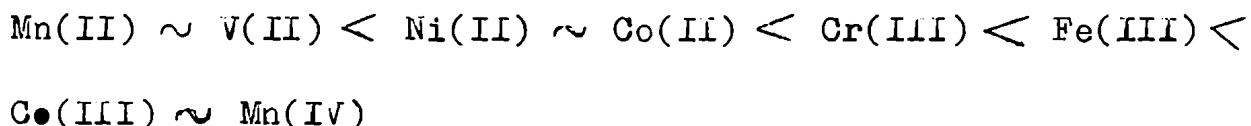
3) Serie Nefelauxética de Ligantes

(en orden creciente de $1 - \beta$)



4) Serie Nefelauxética de Iones Centrales

(en orden creciente de $1 - \beta$)



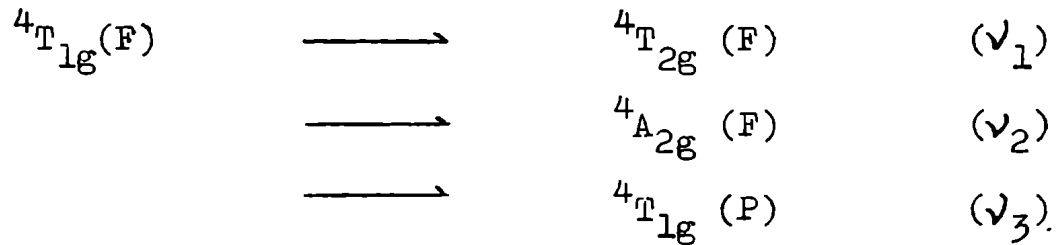
Esta serie para iones centrales es menos definida que la anterior.

Nos limitaremos a presentar la asignación de espectros electrónicos en los casos de las configuraciones $3d^7$ y $3d^8$ en un campo de simetría octaédrica y en el esquema de campo débil.

Según las figuras 1.4, 1.5 y 1.6 son de esperar tres transiciones, permitidas por multiplicidad de spin, entre el estado fundamental y los estados excitados y son :

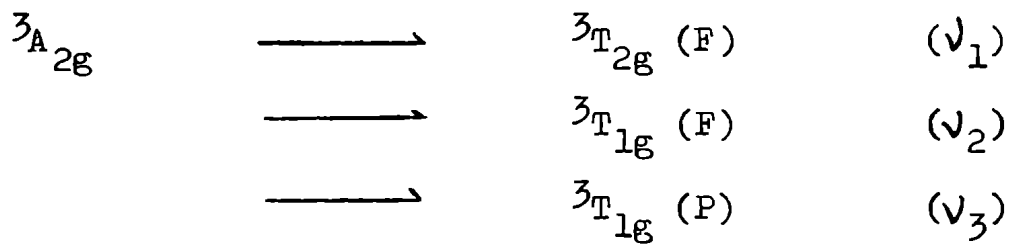
para la configuración

$3 d^7$



y para la configuración

$3 d^8$



Teniendo en cuenta la interacción de los términos $T_{1g}(P)$ y $T_{1g}(F)$, se llegan a los siguientes valores de la energía en función de Δ y B' :

d^7	
$E [{}^4T_{2g}(F)]$	[$0,2 \Delta$ - E]
$E [{}^4A_{2g}(F)]$	[$1,2 \Delta$ - E]

$$\begin{matrix} E \left[{}^4T_{1g} (F) \right] \\ E \left[{}^4T_{1g} (P) \right] \end{matrix} \quad : \quad \begin{bmatrix} - 0,6 \Delta - E & 0,4 \Delta \\ 0,4 \Delta & 15 B' - E \end{bmatrix}$$

De esto se obtienen las siguientes relaciones que resultan de utilidad : (21) (27)

d^7

$$\begin{aligned} \nu_1 &= 0,5 \Delta - \left(\frac{15}{2}\right) B' + Q \\ \nu_2 &= 1,5 \Delta - \left(\frac{15}{2}\right) B' + Q \\ \nu_3 &= 2 Q \\ \nu_2 - \nu_1 &= \Delta \\ \nu_3 - 2 \nu_1 &= 15 B' - \Delta \\ Q &= \frac{1}{2} \left[(15 B' - 0,6 \Delta)^2 + 2,4 \Delta \cdot 15 B' \right]^{1/2} \end{aligned}$$

Si no consideráramos interacción $T_{1g}(F) - T_{1g}(P)$, se tendría lo siguiente :

d^7

$$\begin{aligned} \nu_1 &= 0,8 \Delta \\ \nu_2 &= 1,8 \Delta \\ \nu_3 &= 0,6 \Delta + 15 B' \end{aligned}$$

Teniendo en cuenta la interacción de los términos $T_{1g}(P)$ y $T_{1g}(F)$, se llegan a los siguientes valores de la energía en función de Δ y B' para la configuración d^8 :

$$d^8$$

$$\begin{array}{l}
 E \left[{}^3A_{2g}(F) \right] \\
 E \left[{}^3T_{2g}(F) \right] \\
 E \left[{}^3T_{1g}(F) \right] \\
 E \left[{}^3T_{1g}(P) \right]
 \end{array}
 \begin{array}{l}
 \left[-1,2\Delta - E \right] \\
 \left[-0,2\Delta - E \right] \\
 \left[\begin{array}{cc} 0,6 & -E \\ 0,4\Delta & \end{array} \right. \\
 \left. \begin{array}{cc} & 0,4\Delta \\ & 15B' - E \end{array} \right]
 \end{array}$$

De esto las relaciones que resultan de utilidad son : (21) (27)

$$\begin{aligned}
 \nu_1 &= \Delta \\
 \nu_2 &= 1,5\Delta + \left(\frac{15}{2}\right) B' - Q \\
 \nu_3 &= 1,5\Delta + \left(\frac{15}{2}\right) B' + Q \\
 \nu_3 + \nu_2 &= 3\Delta + 15B' \\
 \nu_3 - \nu_2 &= 2Q
 \end{aligned}$$

$$Q = \frac{1}{2} \left[(-0,6\Delta + 15B')^2 + 0,64\Delta^2 \right]^{1/2}$$

Si no consideráramos interacción $T_{1g}(F) - T_{1g}(P)$, se tendría lo siguiente :

$$\begin{aligned}
 \nu_1 &= \Delta \\
 \nu_2 &= 1,8\Delta \\
 \nu_3 &= 1,2\Delta + 15B'
 \end{aligned}$$

Numerosos han sido los trabajos que confirman estas asignaciones y verifican valores de Δ y β congruentes con los ordenamientos de las series espectroquímicas y nefelauxéticas (26)

por lo que no nos extendremos más. En el capítulo 2 se aplicarán estos resultados a los complejos obtenidos. Sólo vale la pena aclarar dos puntos que son de importancia : (a) el "desdoblamiento" de la banda ν_2 del Ni^{++} ($3d^8$) octaédrico para ligantes con $\Delta \simeq 8000 \text{ cm}^{-1}$, (ureas, formiato, agua) y no para ligantes con campo mayor (NH_3 , en) con $\Delta \simeq 10.000 \text{ cm}^{-1}$. Para el primer valor de campo, en la zona de la transición ${}^3A_{2g}(F) \longrightarrow {}^3T_{1g}(F)$ ocurre la transición ${}^3A_{2g}(F) \longrightarrow {}^1E_g(D)$ como se puede ver en la figura 1.6. Dicha transición, prohibida por multiplicidad de spin, puede ganar intensidad por interacción, vía acoplamiento spin-órbita, con estados tripletes (33). Para valores de Δ mayores, dichos niveles están muy separados y la interacción no ocurre (18) (19).

(b) La no aparición de ν_2 en algunos complejos de Co(II) . Jörgensen (34) y Koide (35) encontraron la posición donde debería aparecer, atribuyeron la baja intensidad al hecho de que es un salto de dos electrones y confirmaron teóricamente ese valor.

Antes de dejar el tema enumeraremos los factores que se tienen en cuenta en la Teoría de Campo Ligante y que influyen sobre los valores de Δ . Estos son : (a) Interacción electrostática pura ; (b) Efecto de pares de electrones σ pertenecientes al ligante ; (c) Efecto de la unión $d_{\pi} \rightleftharpoons p_{\pi}$ metal-ligante.

Las propiedades de los orbitales d ya vistos y la de los ligantes, son factores que se ponen de manifiesto constante-

mente y que influyen en las características de los compuestos de coordinación que forman. Así, la energía de estabilización por campo cristalino (EECC), que influye en la estabilidad del compuesto ; las capacidadesceptoras (ó donoras) de los orbitales y de los ligantes, que influirán en los estados de oxidación (36) y la posibilidad de tener compuestos de alto ó bajo spin, que se traducirá en la existencia (ó no) de paramagnetismo y que contribuirá como información estructural primordialmente (20'), son, entre otros los factores principales que, además, están estudiadas con mucho detalle en recientes trabajos de investigación.

Nos queda un tema que por su importancia vamos a considerar y es el correspondiente a la discusión de los factores que condicionan la adopción de una estructura definida con ligantes que producen un campo débil. El primero y principal es la EECC . En la Tabla 1.2 se observa que la mayor estabilización se logra para campos octaédricos. Es de notar que donde menos desfavorable se presenta la distribución tetraédrica es para las configuraciones electrónicas d^2 y d^7 y es más desfavorable para las d^3 y d^8 . Este hecho se pone de manifiesto al evaluar constantes termodinámicas de complejos, como ser energías de hidratación, constantes de formación (37). Otro factor que condiciona la adopción de estructuras es el impedimento estérico de los ligantes que hace que un complejo aparezca como tetraédrico o planar en lugar de octaédrico (14). También, y no menos importante, la estructura está condicionada

TABLA 1.2

Energías de Estabilización para Configuraciones
Electrónicas d^n en Campo Ligante débil octaédri-
co y Tetraédrico.

Configuración	Octaédrica	Tetraédrica	% Tet/Oct
d^1, d^6	4 Δ (oct)	6 Δ (tetr)(2.67 Δ (oct))	67
d^2, d^7	8 "	12 " (5.34 ")	67
d^3, d^8	12 "	8 " (3.56 ")	30
d^4, d^9	6 "	4 " (1.78 ")	30
d^0, d^5, d^{10}	0	0 " (0 ")	-

Los valores entre paréntesis corresponden al valor del campo tetraédrico teniendo en cuenta que

$$\Delta(\text{tetr}) \approx \frac{4}{9} \Delta(\text{oct}) .$$

a la capacidad aceptora σ y donora π del ión central (14) (15) (36) (38) (39). Por último es de destacar el papel que juega la espectroscopía infrarroja (20) (40) (41). Su aplicación es decisiva en muchos casos para diagnosticar tipos de uniones metal ligante.

1.4 Antecedentes.

En lo que sigue desarrollaremos con detalle la información que actualmente se tiene con respecto al comportamiento de ligantes oxígeno-donores, particularmente, amidas y lactamas N-sustituídas, y plantearemos el comportamiento de ureas N-sustituídas.

Bull, Madan y Willis (42), Drago y colaboradores (43) (44), Kraihanzel y Grenda (45), Jonassen y colaboradores (46) y Nardelli (47), entre otros, han estudiado el comportamiento de algunos ligantes oxígeno-donores del tipo citado con elementos de la primera serie de transición.

En las Tablas 1.3 y 1.4 están resumidas las propiedades espectroscópicas y magnéticas de los principales complejos obtenidos con Co(II) y Ni(II). Los ligantes pertenecen al grupo de las amidas y al de las lactamas que son las más parecidas a las ureas en lo que se refiere a sus estructuras.

Las principales conclusiones que obtienen estos autores son :

TABLA 1.3

COMPUESTOS	Color	Frec. estir.		$\mu(20^\circ\text{C})$	Ref.
		ν	$\Delta\nu$		
DMA		1662	-	-	42
$(\text{ClO}_4)_2[\text{Co}(\text{DMA})_6]$	Violeta	1630	- 32	-	42
$[\text{Co}(\text{DMA})_2\text{Cl}_2]$	Azul	1615 1596	- 47 - 66	4,73	42
$[\text{Co}(\text{DMA})_2\text{Br}_2]$	Azul	1615 1597	- 47 - 65	4,71	42
$\text{Cl}_2\text{Ni} \cdot 2\text{DMA} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Verde claro	1604	- 58	3,11	42
$\text{Br}_2\text{Ni} \cdot 2\text{DMA} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	Azul verdoso	1604	- 58	2,67	42
DAM	-	1734(a)	-	-	45
$(\text{ClO}_4)_2[\text{Co}(\text{DAM})_3]$	Rosa	1726	- 8	5,20	45
$(\text{ClO}_4)_2[\text{Ni}(\text{DAM})_3]$	Azul pálido	1725	- 7	3,11	45
EU	-	1660		-	46
$\text{Cl}_2\text{Co} \cdot 3\text{EU}$	Azul	1658	- 2	4,35	46

(a) : esta frecuencia está asignada a una vibración simétrica de la estructura imida (57).

TABLA 1.4

COMPUESTOS (a)	Corrimiento ν_{OH} (cm^{-1})	Parámetros de C.Ligante		Ref.
		$\Delta(\text{oct})(\text{cm}^{-1})$	$\beta(\text{oct})$	
$(\text{ClO}_4)_2[\text{Ni}(\text{NMF})_6]$	261	8380	0,87	43
$(\text{ClO}_4)_2[\text{Ni}(\text{DMF})_6]$	294	8500	0,86	43
$(\text{ClO}_4)_2[\text{Ni}(\text{DEF})_6]$	302	8400	0,88	43
$(\text{ClO}_4)_2[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_6]$	270	8240	0,85	43
$(\text{ClO}_4)_2[\text{Ni}(\text{NMA})_6]$	292	7520	0,87	43
$(\text{ClO}_4)_2[\text{Ni}(\text{DMA})_6]$	345	7690	0,87	43
$(\text{ClO}_4)_2[\text{Ni}(\text{DMBu})_6]$	325	7490	0,88	43
$(\text{ClO}_4)_2[\text{Ni}(\text{BuL})_6]$	-	8100	0,88	44
$(\text{ClO}_4)_2[\text{Ni}(\text{NMBuL})_6]$	341	7800	0,87	44
$(\text{ClO}_4)_2[\text{Ni}(\text{VaL})_6]$	-	8300	0,85	44
$(\text{ClO}_4)_2[\text{Ni}(\text{NMVaL})_6]$	357	7590	0,87	44
$(\text{ClO}_4)_2[\text{Ni}(\text{CaL})_6]$	-	8340	0,85	44
$(\text{ClO}_4)_2[\text{Ni}(\text{NMCaL})_6]$	350	7490	0,89	44
$(\text{ClO}_4)_2[\text{Ni}(\text{DAM})_6]$	-	9000	-	45
$(\text{ClO}_4)_2[\text{Co}(\text{DAM})_6]$	-	10.000	-	45

(a) : Todos los complejos que corresponden a las referencias 43 y 44 son verdes claros.

(a) Unión metal-ligante . Invariablemente, la unión metal-ligante se verifica a través del átomo de oxígeno (45), como se puede ver por el corrimiento en la vibración correspondiente al estiramiento $C = O$ hacia longitudes de onda menores, en la Tabla 1.3. Este hecho ha sido atribuido (42) (48) a una delocalización del par de electrones no ligante en el nitrógeno en un orbital molecular π que incluye al oxígeno, carbono y nitrógeno.

Este tipo de delocalización puede ocurrir en amidas, lactamas y ureas. Drago y colaboradores (48) mostraron, usando un modelo de orbitales moleculares, que para estructuras amida y urea, la carga efectiva sobre el oxígeno es mayor en este último caso. Además, Bull, Madan y Willis demostraron empleando modelos apropiados la interacción estérica desfavorable a que está sometido el complejo si el ligante se uniera por el nitrógeno, en el caso de amidas N-sustituidas. El mismo efecto debería observarse si consideramos ureas y lactamas N-sustituidas.

Dejando de lado problemas estéricos sólo es posible encontrar unión metal-ligante vía nitrógeno si se pudiera formar un orbital molecular entre el par de electrones del orbital molecular no ligante del nitrógeno y los orbitales d del ión central, que sea más estable que el anterior. Si esto sucede, la unión $C = O$ se vería reforzada encontrándose la vibración de estiramiento correspondiente en longitudes de onda mayores. Lo mismo ocurriría con la vibración de estira-

miento N - H. Se ha encontrado unión nitrógeno - metal con ureas N-sustituídas con elementos de la segunda y tercera series de transición (49) (50).

En la Tabla 1.3 se puede observar que en algunos complejos la banda de vibración correspondiente al estiramiento C = O está desdoblada y ambos picos están separados por 20 cm^{-1} . Se han observado desdoblamientos semejantes, para la banda P = O, en complejos de Co(II) con óxidos de fosfinas como ligantes (51). Cotton sugiere que este desdoblamiento puede ser causado por : i) el acoplamiento de dos vibraciones M = O vía el átomo metálico al cual ambas están coordinadas, produciendo una separación en modos de vibración simétrico y asimétrico, ó ii) la existencia de ligantes no equivalentes en el cristal, lo cual hará diferir las frecuencias vibracionales.

(b) Estructuras : Frente a sales de Co(II) y Ni(II) con aniones poco deformables, estos ligantes facilitan una estructura octaédrica del tipo $[\text{ML}_6]\text{X}_2$. Como se puede ver en las Tablas 1.3 y 1.4 los complejos de Ni(II) son octaédricos aún en el caso de que la sal de níquel sea un haluro. Así, según Bull, los complejos $\text{Cl}_2\text{Ni} \cdot 2\text{DMA} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Br}_2\text{Ni} \cdot 2\text{DMA} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ son octaédricos, mientras que los análogos de Co(II), $[\text{Co}(\text{DMA})_2\text{Cl}_2]$ y $[\text{Co}(\text{DMA})_2\text{Br}_2]$, son tetraédricos. Este hecho, bastante común cuando se comparan estructuras de Co(II) y Ni(II), se atribuye a la energía de estabilización tetraédrica favorable en el caso del ión Co(II) y desfavore-

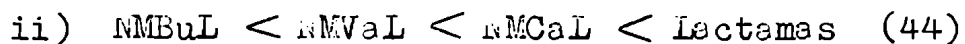
rable para el Ni(II) . (Tabla 1.2).

Estimamos que el valor del momento magnético de 2,67 magnetones de Bohr para el bromo derivado octaédrico de Ni(II) es marcadamente bajo. Por último, no está demostrada en forma concluyente la estructura del compuesto $\text{Cl}_2\text{Co}\cdot 3\text{EU}$ obtenido por Jonassen y colaboradores (46), quienes sugieren que el complejo posee un ordenamiento geométrico de bipirámide trigonal. Haría falta un análisis completo de las transiciones electrónicas en el visible e infrarrojo cercano para poder dilucidar el problema, puesto que la estructura $[\text{CoCl}_4][\text{Co}(\text{EU})_6]$ no es descartable.

(c) Campo Ligante : Es interesante estudiar los factores que determinan los valores del parámetro $\Delta(\text{oct})$ para estos complejos y racionalizarlos a los efectos de predecir lo que ocurrirá con las ureas N-sustituídas.

Mediante la formación de aductos con fenol (43) (44) (52) e iodo (53) (54), Drago y colaboradores midieron el carácter donador de amidas y lactamas N-sustituídas. En la Tabla 1.4 se puede observar el corrimiento de la banda de vibración correspondiente al estiramiento O - H, respecto de la del fenol libre, para dichos ligantes. De ello se establecen los siguientes ordenamientos crecientes de carácter donador :

i) $\text{NMF} \sim \text{acetamida} < \text{NMA} \sim \text{DMF} < \text{DEF} < \text{DMBu} < \text{DMA}$ (43).



No ha sido posible obtener valores para el corrimiento de la vibración correspondiente al estiramiento H - O para los aductos de fenol con lactamas debido a interferencias de las bandas de vibración N - H. De todos modos es de esperar que el carácter donador de las lactamas sustituidas sea menor que el de las N-sustituidas.

Contrariamente a lo que cabría esperar, el orden creciente de los valores de $\Delta(\text{oct})$ en complejos de Ni(II) no sigue el correspondiente al de las basicidades crecientes recién indicado. Así, para las amidas N-sustituidas se encontró un grupo de ellas con $\Delta(\text{oct}) \simeq 8500 - 8200 \text{ cm}^{-1}$ y otro grupo con $\Delta(\text{oct}) \simeq 7700 - 7500 \text{ cm}^{-1}$. El ordenamiento encontrado por Drago para las amidas N-sustituidas es :

Ligante	DMBU \sim NMA < DMA \ll acetamida < DEF \sim NMF < DMF						
$\Delta(\text{oct})$ en cm^{-1}	7490	7520	7690	8240	8400	8380	8500

Para lactamas y lactamas N-sustituidas se encontró un grupo con $\Delta(\text{oct}) \simeq 8100 - 8350 \text{ cm}^{-1}$ y otro con $\Delta(\text{oct}) \simeq 7800 - 7500 \text{ cm}^{-1}$. En el primero se encuentran las lactamas no sustituidas y en el segundo las N-sustituidas.

Drago y colaboradores concluyeron que los efectos estéricos son los más importantes y los efectos inductivos juegan un papel secundario. Además, compararon los valores

de campo de las lactamas con los de las amidas e infirieron que el grupo N-metilo de la N-metilacetamida debe estar en posición cis con respecto al carbonilo y por lo tanto esta amida debe encontrar el mismo efecto estérico que la NN-dimetilacetamida en complejos de Ni(II) octaédricos, puesto que sus valores de $\Delta(\text{oct})$ son cercanos. En las lactamas no sustituidas, el grupo metileno unido al nitrógeno está en posición trans con respecto al carbonilo y entonces pueden encontrarse valores más altos de $\Delta(\text{oct})$ que los esperados en el caso de que exista N-sustitución. Por último, concluyeron que no es fácil racionalizar datos para lactamas sustituidas o no sustituidas en términos de modelos simples.

Krainanzel y Grenda (45) encuentran que los efectos estéricos son de suma importancia. Estos autores observaron que en los complejos de Ni(II) con acetil-acetamida como ligante bidentado, el campo ligante octaédrico es apreciablemente alto para esta clase de ligantes. Su valor, 9000 cm^{-1} , se encuentra entre el correspondiente al NH_3 (10.600 cm^{-1}) y al H_2O (8600 cm^{-1}).

Como resumen presentamos un ordenamiento en los valores crecientes de campo ligante octaédrico, extraído de la bibliografía para ligantes oxígeno-donores del tipo descripto. Los valores que figuran entre paréntesis después de cada ligante, y que corresponden al campo ligante, están medidos en cm^{-1} .

$\text{NMCaL (7490)} \simeq \text{DMBu (7490)} < \text{NMA (7520)} < \text{NMVal (7590)} <$
 $\text{DMA (7690)} < (\text{CH}_3)_2\text{SO (7730)} < \text{NMBuL (7800)} \ll \text{BuL (8100)} <$
 $\text{acetamida (8240)} < \text{Val (8330)} \simeq \text{CaL (8340)} < \text{NMF (8380)} \simeq$
 $\text{DEF (8400)} \simeq \text{C}_2\text{H}_5\text{NO (8400)} < \text{DMF (8500)} < \text{H}_2\text{O (8600)} \ll$
 $\text{diacetamida (9000)} \ll \text{Ni}_3 (10.600)$

La conclusión más importante que se saca de los valores de β que figuran en la Tabla 1.4 es la baja contribución covalente del ligante que se manifiesta, como ya se discutió en la sección 1.3, en la reducción del término 15 B. Este hecho nos permite clasificar a los ligantes tratados como poco polarizables (55) (56), esto es, no hay ó hay muy poca contribución covalente ligante metal ó unión $d_{\pi} \rightleftharpoons p_{\pi}$ metal- ligante.

En el presente trabajo se estudiará el comportamiento de ureas mono y di-sustituídas con sales de Co(II) y Ni(II) a los efectos de compararlos con los resultados obtenidos con ligantes semejantes y, además, para obtener información adicional sobre el tema.

2. RESULTADOS Y DISCUSION.

Para un mejor ordenamiento de los resultados obtenidos, conviene estudiar por separado las características de los complejos sólidos y su comportamiento en solución.

2.1. Complejos Sólidos.

2.1.a Complejos Octaédricos

Resultados :

Se logró sintetizar una serie numerosa de complejos sólidos de Co(II) y Ni(II) con ureas N-, N,N'- y N,N-sustituidas como ligantes y diferentes aniones. Todos los complejos de Co(II) son sólidos rosados y los de Ni(II) verdes claros, excepto los iodo-derivados que son amarillos rojizos, solubles en agua, etanol, metanol, acetona, acetonitrilo y nitrobenzeno. Los sulfatos son insolubles en algunos de estos solventes. Los puntos de fusión varían entre 80°C y 120°C. En algunos haluros, antes de fundir, se verifican cambios de color (ver 2.1.c), mientras que para otros, la fusión ocurre con liberación y descomposición de ligante. Los nitrato y sulfato derivados no sufren cambios durante el proceso de fusión.

En las figuras 2.1 y 2.2 se pueden observar los espectros

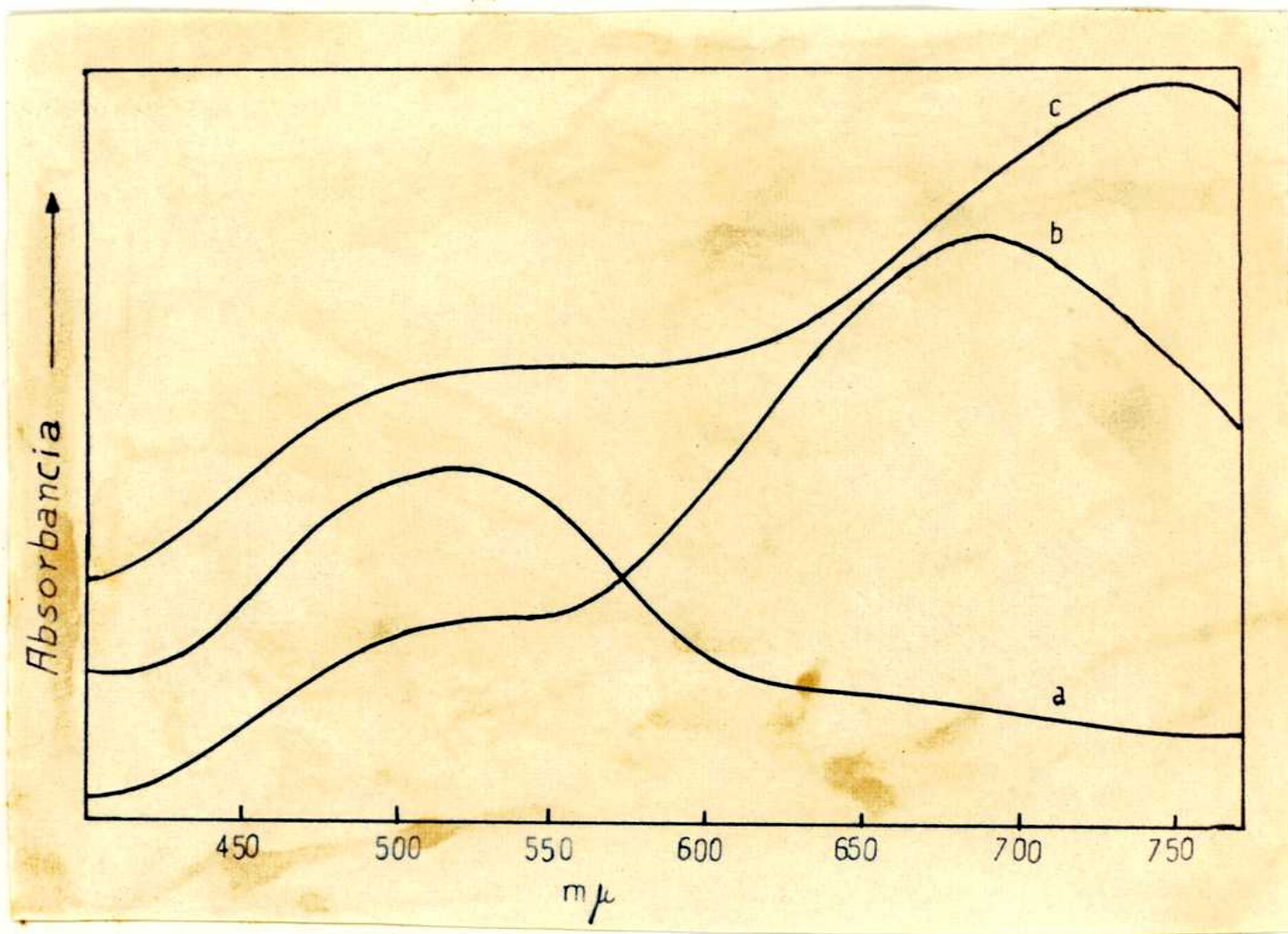


Figura 2.1

Espectros de Reflexión Difusa en la Región del Visible.

- (a) : $(\text{NO}_3)_2[\text{Co}(\text{NNDETU})_6]$; (b) : $[\text{CoCl}_4][\text{Co}(\text{ETU})_6]$
 (c) : $[\text{CoBr}_4][\text{Co}(\text{ETU})_6]$.

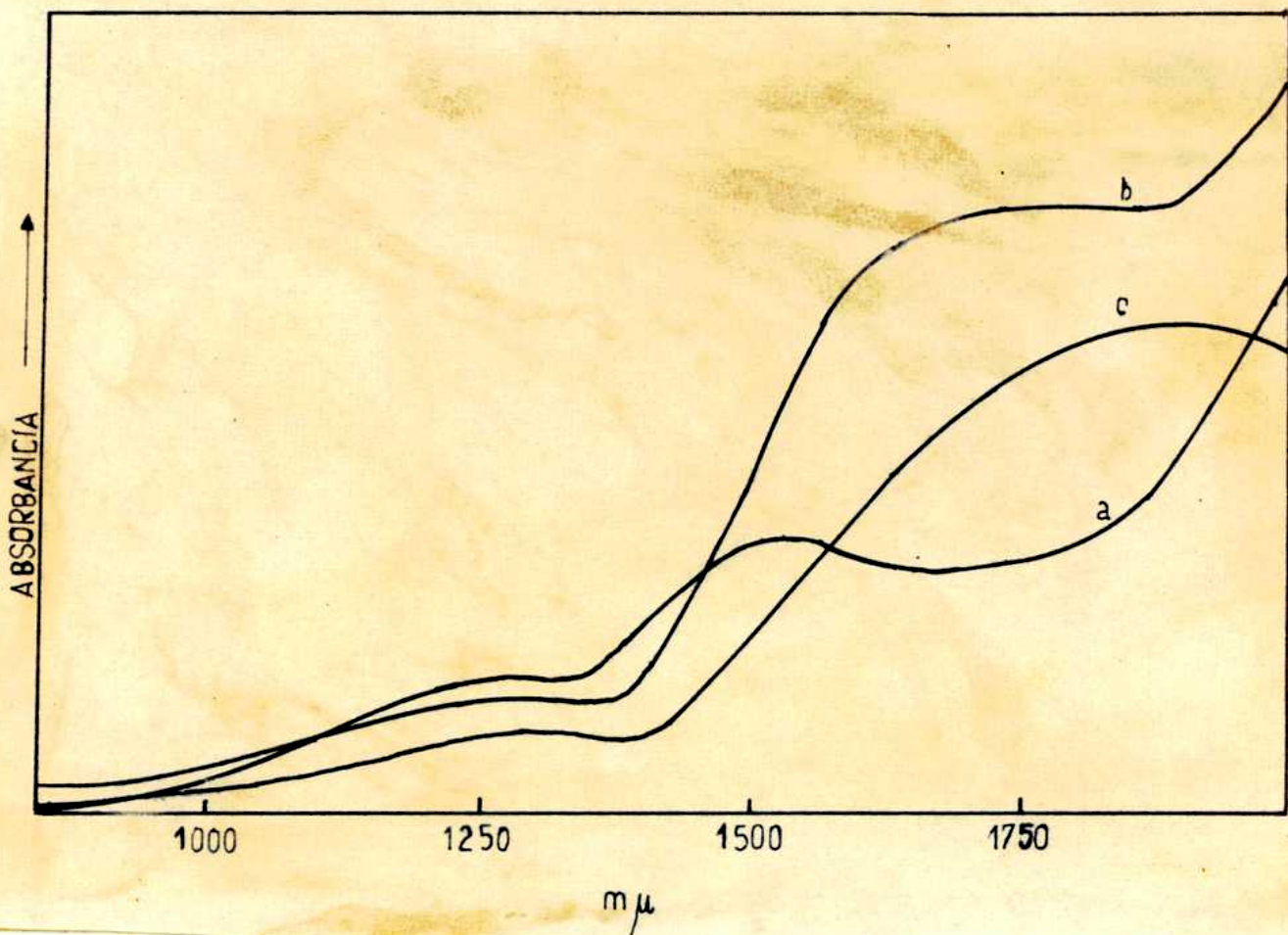


Figura 2.2

Espectros en el Infrarrojo Cercano (Emulsión de Nujol) :

(a) : $(\text{NO}_3)_2[\text{Co}(\text{NND}(\text{ETU})_6)]$; (b) : $[\text{CoCl}_4][\text{Co}(\text{ETU})_6]$ y

(c) : $[\text{CoBr}_4][\text{Co}(\text{ETU})_6]$.

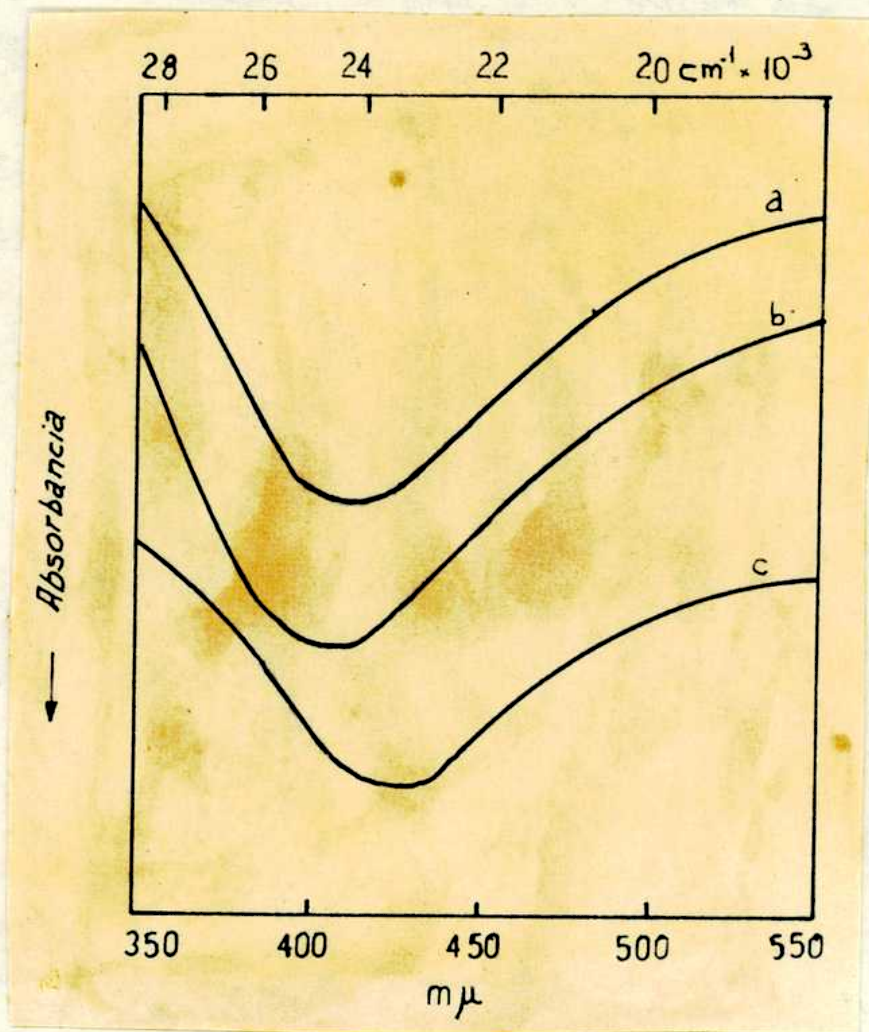


Figura 2.3

Espectros de Reflexión Difusa. Región $\nu_3(\text{oct})$, Ni(II).

(a) : $\text{Br}_2[\text{Ni}(\text{PU})_6]$; (b) : $\text{I}_2[\text{Ni}(\text{ETU})_6]$ y (c) : $(\text{NO}_3)_2[\text{Ni}(\text{BU})_6]$.

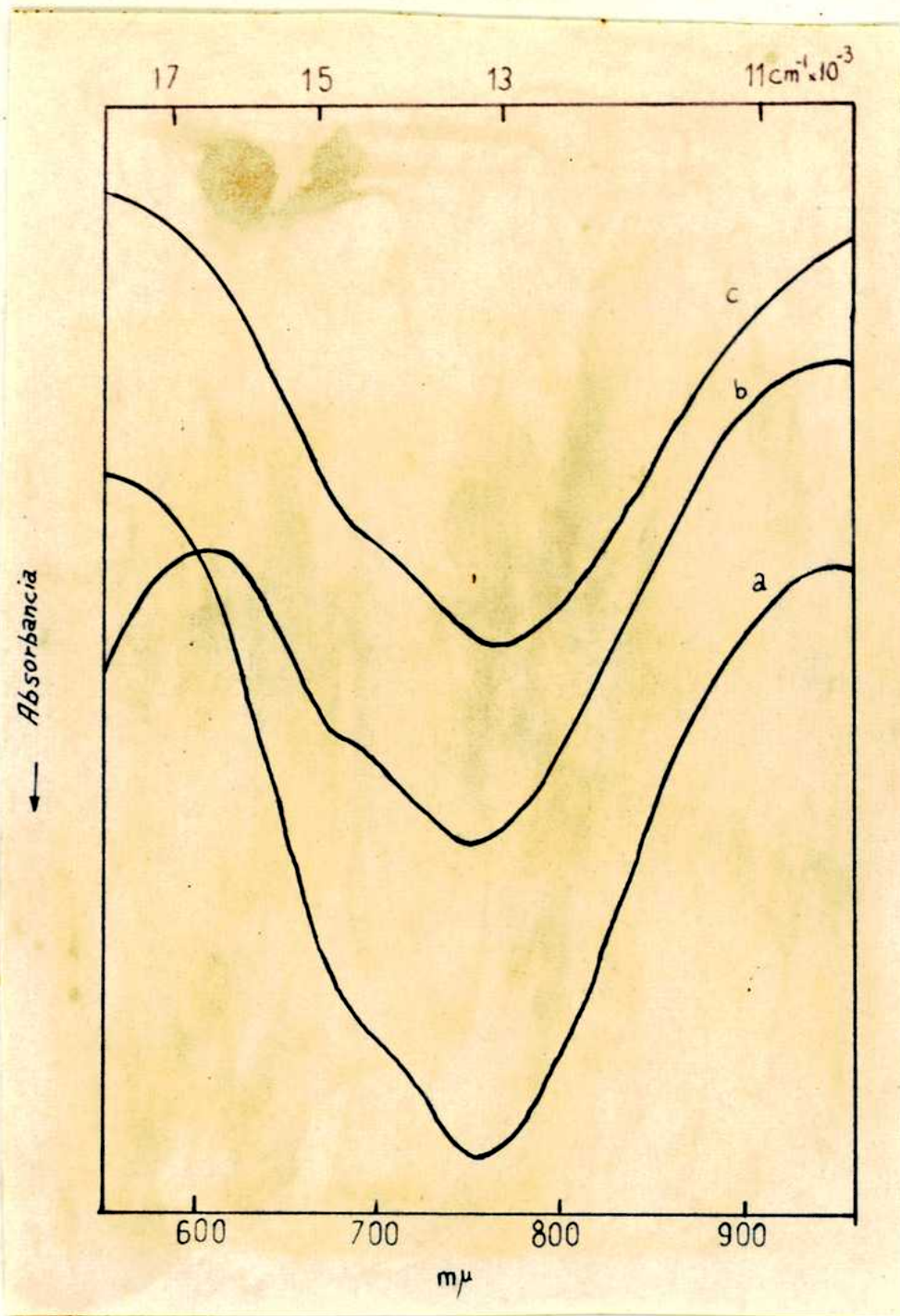


Figura 2.4

Espectros de Reflexión Difusa. Región $\nu_2(\text{oct})$, Ni(II).

(a) : $\text{Br}_2[\text{Ni}(\text{PU})_6]$; (b) : $\text{I}_2[\text{Ni}(\text{ETU})_6]$ y (c) : $(\text{NO}_3)_2[\text{Ni}(\text{BU})_6]$.

correspondientes a transiciones electrónicas de algunas especies de Co(II) que se verifican en la región del visible y del infrarrojo cercano. En las figuras 2.3 y 2.4 se pueden observar espectros análogos de Ni(II) en las mismas regiones que en el caso anterior.

En las Tablas 2.1 y 2.2 se encuentran los datos completos de las transiciones electrónicas observadas para los complejos obtenidos, junto con los datos de momentos magnéticos determinados por el método de Gouy (20'). La elección de los valores de los máximos de absorción en las bandas anchas es arbitraria y ha sido hecha por estimación visual del centro de gravedad de la intensidad total.

En la Tabla 2.1 se observa una banda en la zona de 19.000 cm^{-1} ($520 \text{ m}\mu$) que se asigna a la transición $\nu_3, [{}^4T_{1g}(F) \longrightarrow {}^4T_{1g}(P)]$, y otra banda en la zona de 7500 cm^{-1} ($1300 \text{ m}\mu$) que se asigna a la transición $\nu_1, [{}^4T_{1g}(F) \longrightarrow {}^4T_{2g}(F)]$ para complejos de simetría octaédrica de Co(II) en un campo ligante débil (18).

En la Tabla 2.2 se incluyen las transiciones que ocurren en las zonas de 24.000 cm^{-1} ($410 \text{ m}\mu$), 13.000 cm^{-1} ($760 \text{ m}\mu$) y 8000 cm^{-1} ($1250 \text{ m}\mu$), y que se asignan a las transiciones $\nu_3, [{}^3A_{2g}(F) \longrightarrow {}^3T_{1g}(P)]$, $\nu_2, [{}^3A_{2g}(F) \longrightarrow {}^3T_{1g}(F)]$, y $\nu_1, [{}^3A_{2g}(F) \longrightarrow {}^3T_{2g}(F)]$, respectivamente, para complejos de simetría octaédrica de Ni(II) en un campo ligante débil (18).

TABLA 2.1

COMPUESTOS	Espectros Electrónicos (cm^{-1})		μ (20°C)
	$\nu_3(\text{oct})$	$\nu_1(\text{oct})$	M.B.
$(\text{NO}_3)_2[\text{Co}(\text{MU})_6]$	19.000	7450	-
$(\text{NO}_3)_2[\text{Co}(\text{ETU})_6]$	19.000	7500	5,0
$(\text{NO}_3)_2[\text{Co}(\text{NND\text{E}TU})_6]$	19.100	7700	5,2
$(\text{NO}_3)_2[\text{Co}(\text{NN'DMU})_6]$	19.300	7800	-
$(\text{NO}_3)_2[\text{Co}(\text{EU})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	19.500	8000	-
$\text{SO}_4[\text{Co}(\text{MU})_6]$	19.000	7650	5,2
$\text{SO}_4[\text{Co}(\text{ETU})_6]$	18.800	7500	5,1
$\text{Cl}_2[\text{Co}(\text{MU})_6]$	19.750	7650	-
$\text{Cl}_2[\text{Co}(\text{NND\text{E}TU})_6]$	18.850	7650	5,1
$\text{Br}_2[\text{Co}(\text{MU})_6]$	19.000	7650	5,1
$\text{Br}_2[\text{Co}(\text{ETU})_6]$	19.000	7600	5,1

TABLA 2.2

COMPUESTOS	Espectros Electrónicos (cm ⁻¹)			μ(20°C)
	ν ₃ (oct)	ν ₂ (oct)	ν ₁ (oct) ^(a)	M.B.
(ClO ₄) ₂ [Ni(U) ₆]	24.270	13.230	8065-7810	3,05
(ClO ₄) ₂ [Ni(ETU) ₆]	24.270	13.550	8200-7900	3,05
(ClO ₄) ₂ [Ni(PU) ₆]	24.155	13.070	7870-7700	3,05
(ClO ₄) ₂ [Ni(BU) ₆]	24.270	13.260	8050-7700	2,95
(NO ₃) ₂ [Ni(ETU) ₆]	23.810	13.160	7930-7700	3,10
(NO ₃) ₂ [Ni(PU) ₆]	23.810	13.230	8065-7810	3,10
(NO ₃) ₂ [Ni(BU) ₆]	23.365	13.090	7870-7750	3,10
Br ₂ [Ni(ETU) ₆]	24.265	13.230	8000-7875	-
Br ₂ [Ni(PU) ₆] · 2H ₂ O	24.270	13.230	8000-7875	3,15
Br ₂ [Ni(BU) ₆]	24.155	13.055	7935-7750	2,95
I ₂ [Ni(ETU) ₆]	24.630	13.230	8000-7700	3,05
I ₂ [Ni(PU) ₆]	24.155	13.300	8000-7700	-
I ₂ [Ni(BU) ₆]	24.155	13.120	8000-7700	3,20

(a) : la banda ν₁ es muy ancha. Solo se da el rango en la región donde aparece.

En las Tablas 2.3 y 2.4 están resumidos los valores de los parámetros de campo ligante Δ (oct) y β (oct), hallados según el procedimiento indicado en la sección 1.3 (27), usando los valores de las transiciones electrónicas observadas. Los valores hallados para los complejos de Co(II) (Tabla 2.3) se calcularon despreciando la interacción $T_{1g}(F) \text{ --- } T_{1g}(P)$, pues la separación de estos niveles es grande, aproximadamente $15B(\text{Co(II)}) + 1,2(\text{oct})(\text{Co(II)}) \simeq 20.000 \text{ cm}^{-1}$. Esto se pone de manifiesto en el diagrama de Tanabe y Sugano reproducido en la figura 1.5. Se puede observar en dicho diagrama que, para $\Delta/B \simeq 1$, que es nuestro caso, los niveles ${}^4T_{1g}(F)$ y ${}^4T_{1g}(P)$ son funciones prácticamente lineales de Δ .

Los valores hallados para los complejos de Ni(II) (Tabla 2.4) se obtuvieron considerando esta interacción, pues la separación de estos niveles es del orden de $15 B(\text{Ni(II)}) - 0,6 \Delta(\text{oct})(\text{Ni(II)}) \simeq 10.000 \text{ cm}^{-1}$; hecho que por otra parte se pone de manifiesto en el diagrama de Tanabe y Sugano reproducido en la figura 1.6 y en el que se observa una dependencia no lineal de los niveles ${}^3T_{1g}(F)$ y ${}^3T_{2g}(P)$ en la zona en el que $\Delta/B \simeq 1$. Para el cálculo se usaron las bandas ν_3 y ν_2 pues ν_1 resultó ser muy ancha. En la Tabla 2.4 figuran, además, los valores estimados en el espectro y los calculados teóricamente para la citada transición.

TABLA 2.3

Parámetros de Campo Ligante.

COMPUESTOS	Δ (oct) (cm^{-1})	β (oct)
$(\text{NO}_3)_2[\text{Co}(\text{MU})_6]$	9300	0,93
$(\text{NO}_3)_2[\text{Co}(\text{ETU})_6]$	9350	0,93
$(\text{NO}_3)_2[\text{Co}(\text{NNDETU})_6]$	9600	0,92
$(\text{NO}_3)_2[\text{Co}(\text{NN'DMU})_6]$	9750	0,93
$(\text{NO}_3)_2[\text{Co}(\text{EU})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10.000	0,93
$\text{SO}_4[\text{Co}(\text{MU})_6]$	9550	0,93
$\text{SO}_4[\text{Co}(\text{ETU})_6]$	9400	0,92
$\text{Cl}_2[\text{Co}(\text{MU})_6]$	9550	0,97
$\text{Cl}_2[\text{Co}(\text{NNDETU})_6]$	9550	0,91
$\text{Br}_2[\text{Co}(\text{MU})_6]$	9550	0,92
$\text{Br}_2[\text{Co}(\text{ETU})_6]$	9550	0,92

TABLA 2.4

COMPUESTO	Parámetros de Campo Cristalino		Transición Electrónica ν_1 (cm^{-1})	
	$\Delta(\text{oct})(\text{cm}^{-1})$	β	Calc.	Encontrada (rango)
$(\text{ClO}_4)_2[\text{Ni}(\text{U})_6]$	7900	0,88	7904	8065 - 7810
$(\text{ClO}_4)_2[\text{Ni}(\text{ETU})_6]$	8150	0,85	8140	8200 - 7900
$(\text{ClO}_4)_2[\text{Ni}(\text{PU})_6]$	7800	0,88	7795	7870 - 7700
$(\text{ClO}_4)_2[\text{Ni}(\text{BU})_6]$	7900	0,87	7924	8050 - 7700
$(\text{NO}_3)_2[\text{Ni}(\text{ETU})_6]$	7900	0,85	7886	7930 - 7700
$(\text{NO}_3)_2[\text{Ni}(\text{PU})_6]$	7950	0,84	7939	8065 - 7810
$(\text{NO}_3)_2[\text{Ni}(\text{BU})_6]$	7850	0,82	7872	7870 - 7750
$\text{Br}_2[\text{Ni}(\text{ETU})_6]$	7900	0,88	7904	8000 - 7875
$\text{Br}_2[\text{Ni}(\text{PU})_6]$	7900	0,88	7904	8000 - 7875
$\text{Br}_2[\text{Ni}(\text{BU})_6]$	7800	0,88	7783	7935 - 7750
$\text{I}_2[\text{Ni}(\text{ETU})_6]$	7880	0,90	7880	8000 - 7700
$\text{I}_2[\text{Ni}(\text{PU})_6]$	7960	0,86	7963	8000 - 7700
$\text{I}_2[\text{Ni}(\text{BU})_6]$	7830	0,88	7827	8000 - 7700

En la Tabla 2.5 están reunidos los datos obtenidos en la zona del infrarrojo en el rango de 5000 cm^{-1} ($2 \text{ m}\mu$) a 650 cm^{-1} ($16 \text{ m}\mu$) correspondientes a las frecuencias de estiramiento C = O (aprox. 1600 cm^{-1}) y N-H (aprox. 3000 cm^{-1}), para una gran cantidad de los complejos de Co(II) obtenidos y el correspondiente a algunos complejos que nos interesarán en la discusión.

En la Tabla 2.6 figuran los datos obtenidos para algunos complejos de Ni(II) correspondientes a las frecuencias de estiramiento C = O.

Discusión.

Para ordenar la discusión, consideraremos por separado los problemas correspondientes a las estructuras adoptadas, el significado de los valores de Δ (oct) y β (oct) hallados y las características de la unión metal-ligante.

ESTRUCTURAS :

Las asignaciones de las transiciones electrónicas para complejos de Co(II) y Ni(II) con simetría octaédrica en campo ligante débil ya fueron hechas por Abragam y Price (28) y por Jörgensen (58) (59), entre otros. Las transiciones encontradas y las asignaciones hechas en este trabajo, junto con los parámetros de campo ligante calculado están en excelente acuerdo con los hallados previa-

TABLA 2.5

Bandas de Estiramiento C = O y N - H (cm^{-1}).

COMPUESTOS	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$	$\nu_{\text{N}-\text{H}}$		
MU	1640	3440,	3340,	3130
$(\text{NO}_3)_2[\text{Co}(\text{MU})_6]$	1640	3430,	3310,	3140
$\text{SO}_4[\text{Co}(\text{MU})_6]$	1635	3420,	3320,	3130
$\text{Cl}_2[\text{Co}(\text{MU})_6]$	1640	3440,	3330,	3150
$\text{Br}_2[\text{Co}(\text{MU})_6]$	1635	3430,	3340,	3150
$[\text{Pd}(\text{MU})_2\text{Cl}_2]$ (50)	1690	3320,	3160,	3050
ETU	1640	3430,	3380,	3320
$(\text{NO}_3)_2[\text{Co}(\text{ETU})_6]$	1635, 1625	3450,	3350,	3320
$\text{SO}_4[\text{Co}(\text{ETU})_6]$	1640	3430,	3360,	3210
$[\text{Pd}(\text{ETU})_2\text{Cl}_2]$ (50)	1760	-	3130,	2930
EU	1660	3440,	3330,	3220
$(\text{NO}_3)_2[\text{Co}(\text{EU})_6]$	1660	3440,	3330,	3210
$\text{Cl}_2[\text{Co}(\text{EU})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1660	3440,	3330,	3220
$\text{Cl}_2[\text{Pd}(\text{EU})_4]$ (50)	1735	-	3220,	3050
NNDETU	1645	3420,	3350,	3230
$(\text{NO}_3)_2[\text{Co}(\text{NNDETU})_6]$	1640	3420,	3350,	3260
$\text{Cl}_2[\text{Co}(\text{NNDETU})_6]$	1640, 1635	3420,	3340,	3250
$\text{Br}_2[\text{Co}(\text{NNDETU})_6]$	1645	3410,	3340,	3260
NN'DMU	1630	3440,	3320,	3220
$(\text{NO}_3)_2[\text{Co}(\text{NN'DMU})_6]$	1630, 1625	3440,	3320,	3220

TABLA 2.6

Banda de Estiramiento C = O (cm⁻¹).

COMPUESTOS	$\nu_{C=O}$
UREA	1660
(ClO ₄) ₂ [Ni(U) ₆]	1640
ETU	1640
(ClO ₄) ₂ [Ni(ETU) ₆]	1640
(NO ₃) ₂ [Ni(ETU) ₆]	1615
I ₂ [Ni(ETU) ₆]	1615
PU	1640
(ClO ₄) ₂ [Ni(PU) ₆]	1630
(NO ₃) ₂ [Ni(PU) ₆]	1625
BU	1640
(ClO ₄) ₂ [Ni(BU) ₆]	1630
(NO ₃) ₂ [Ni(BU) ₆]	1625
Br ₂ [Ni(BU) ₆]	1630

mente. Esto nos permite asegurar la distribución octaédrica de los seis ligantes alrededor del ión metálico, en todos los casos.

Es interesante notar que los valores de $\Delta(\text{oct})$ para el Ni(II) (Tabla 2.4) ^{son} de un orden tal que cabría esperar interacción entre términos de distinta multiplicidad, vía acoplamiento spin-órbita (18). Este efecto permite explicar eventualmente el desdoblamiento en la banda ν_2 de los complejos de Ni(II) (figura 2.2). Además se puede predecir que al aumentar el valor de $\Delta(\text{oct})$ el citado desdoblamiento no debería aparecer. Esto se pone de manifiesto para ligantes con campo ligante alto, como el NH_3 , en el que la banda ν_2 aparece corrida hacia mayores longitudes de onda y no desdoblada (19).

En el caso de los complejos de Co(II), no se observa de manera inequívoca la transición correspondiente a ν_2 . Este hecho puede ser atribuido, como ya se discutió previamente en la sección 1.3, a una transición de dos electrones que hace que la intensidad sea mucho más baja (34) (35).

Los valores de los momentos magnéticos medidos (Tablas 2.3 y 2.4), que son del orden de 5,0 a 5,2 magnetones de Bohr para los complejos de Co(II) y de 2,9 a 3,2 para los de Ni(II), confirman la distribución octaédrica de los ligantes alrededor de dichos iones (20').

VALORES DE Δ (oct) y β (oct).

Los valores de Δ (oct) y β (oct) (Tablas 2.3 y 2.4) para ambos iones muestran que los complejos tienen una baja contribución covalente y un campo ligante débil que nos permite ubicar a los ligantes - en la mayoría de los casos - por debajo del valor correspondiente al del agua, en la serie espectroquímica. Además, los valores de Δ y β de los derivados octaédricos de Ni(II) están dentro del rango de los que se encuentran en la literatura para ligantes poco polarizables que se coordinan por el oxígeno, como se puede observar por comparación de las Tablas 1.4 y 2.4, y nos permite clasificar a las ureas como ligantes "duros" ó de clase "a" (55) (56).

Por otra parte, el hecho de que no exista la posibilidad de unión $d_n \rightleftharpoons p_n$ metal-ligante, confirma que estos valores de campo ligante deben ser entonces el resultado de la influencia de la interacción electrostática pura y, en parte, de la unión σ ligante metal.

Un hecho experimental poco claro es la falta de periodicidad en los valores de Δ (oct) y β (oct) para una serie de diferentes ureas sustituidas y un mismo anión debido a efectos inductivos de los sustituyentes del ligante. Como ya se discutió en la sección 1.4, los efectos estéricos son importantes y el hecho de no encontrar congruencia entre basicidad y valores de Δ (oct) se puede

atribuir a dichos efectos (42 - 45).

En forma tentativa ubicaremos en una serie de valores crecientes de Δ (oct) para el Ni(II), a las amidas N-sustituídas (42), lactamas y lactamas N-sustituídas (43) y ureas sustituídas encontradas en este trabajo. El ordenamiento es el siguiente, figurando entre paréntesis el rango de valores de Δ (oct) expresados en cm^{-1} :

Lactamas N-Sust. (7500 - 7800) \simeq Acetamidas N-Sust.(7500-7700) <
 Ureas N-Sust. (7700 - 8100) < Lactamas (8100 - 8300) \simeq
 Formamidas N-Sust.(8300-8500) < H₂O (8600)

Si tenemos en cuenta que la diacetamida como ligante tiene un Δ (oct)(Ni(II)) = 9000 cm^{-1} y además, sabiendo que es bidentado, lo supondremos con poco impedimento estérico, podemos concluir que el orden enunciado es el correspondiente a impedimentos estéricos decrecientes.

Muy poca información se tiene con respecto a los derivados de Co(II) como para confirmar este ordenamiento ó, al menos, estudiar comparativamente el comportamiento de ambos iones. De todos modos, el valor de Δ (oct) para la acetilacetamida (45) es mayor que el encontrado para ureas sustituídas, lo que coincide con la serie espectroquímica hallada para el Ni(II).

UNION METAL LIGANTE :

Un hecho que se ve confirmando mediante la espectroscopía infrarroja es la naturaleza de la unión metal-ligante. Como ya discutieron varios autores anteriormente, debido a la delocalización del par de electrones no ligantes en el nitrógeno en un orbital molecular π que incluye el O, C y N y que se manifiesta en estructuras tipo amidas, lactamas y ureas, existiría una carga electrónica efectiva sobre el oxígeno (48) que se incrementará por efectos inductivos cuando los átomos de hidrógeno de, o de los, nitrógenos estén sustituidos por radicales metilos, etilos ó propilos. Por lo tanto, si se verifica unión por el oxígeno con contribución σ oxígeno-metal, se deberá encontrar un decrecimiento en la vibración correspondiente al estiramiento C = O.

En nuestro caso, dicho decrecimiento respecto de los ligantes libres es muy poco notorio (Tablas 2.5 y 2.6) comparado con el que se observa con amidas y lactamas coordinadas (Tabla 1.3). En la Tabla 2.5 figuran también datos de complejos con elementos de la 2^a y 3^a series de transición con ureas sustituidas como ligantes, obtenidos por Penland, Mizushima, Curran y Quagliano (49) y Levitus y colaboradores (50) en que se encuentra unión nitrógeno-metal y verificándose por lo tanto un incremento en la vibración C = O por verse reforzada dicha unión. Asimismo,

en esos iones las vibraciones correspondientes al estiramiento N - H se ven alteradas apreciablemente como era de preveer.

El hecho de que en los complejos con ureas sustituidas no se encuentran estos tipos de corrimientos es índice de que la unión ligante - metal se efectúa por el oxígeno en todos los casos. Sin embargo, el bajo corrimiento observado en la frecuencia de estiramiento C = O (0 a 15 cm^{-1}) no puede ser atribuido solamente a una baja interacción ligante-metal puesto que es sabido que las distintas ureas sustituidas no coordinadas presentan importantes cambios en la vibración C = O y N - H debido a interacciones del tipo puentes de hidrógeno (41).

2.1.b.

Complejos Mixtos

Resultados :

Existen muy pocos ejemplos de este tipo de complejos en la literatura (60). Los derivados de Co(II) del tipo $\text{X}_2\text{Co}\cdot\text{L}_3$ son sólidos de color azul violáceo, solubles en agua, etanol, metanol, acetona y acetonitrilo.

En la figura 2.1 se puede observar el espectro correspondiente a transiciones electrónicas que se encuentran en la región del visible y cercano infrarrojo, para algunos de los complejos sintetizados.

En la Tabla 2.7 se encuentran los datos completos de las transiciones electrónicas observadas, para los complejos obtenidos, junto con los datos de momentos magnéticos hallados por el método de Gouy. En dicha Tabla se pueden observar cuatro transiciones, dos en la región del visible y otras dos en la del cercano infrarrojo. En ambas zonas una de las bandas es más intensa, lo que hace suponer la existencia de transiciones correspondientes a complejos con simetrías tetraédrica y octaédrica.

Se asignan las bandas que aparecen en la zona de 19.000 cm^{-1} ($520 \text{ m}\mu$) y 7500 cm^{-1} ($1300 \text{ m}\mu$) a las transiciones $\nu_3, [{}^4T_{1g}(F) \longrightarrow {}^4T_{1g}(P)]$, y $\nu_1, [{}^4T_{1g}(F) \longrightarrow {}^4T_{2g}(F)]$, respectivamente, que corresponde a complejos de Co(II) en campo ligante débil de simetría octaédrica y cuyas posiciones coinciden en forma satisfactoria con las observadas en los complejos octaédricos de Co(II) discutidos en la sección 2.1.a y cuyos datos figuran en la Tabla 2.1.

Por otra parte, las bandas más intensas, que aparecen en 14.000 cm^{-1} ($710 \text{ m}\mu$) y 5500 cm^{-1} ($1800 \text{ m}\mu$), se pueden asignar a las transiciones $\nu_3, [{}^4A_{2g}(F) \longrightarrow {}^4T_{1g}(P)]$, y $\nu_2, [{}^4A_{2g}(F) \longrightarrow {}^4T_{1g}(P)]$, respectivamente, pertenecientes a Co(II) en campo ligante débil de simetría tetraédrica y que, además, coinciden con los datos experimentales obtenidos por Cotton, Goodgame y Goodgame (61) para $[\text{CoCl}_4]^-$ y $[\text{CoBr}_4]^-$.

TABLA 2.7

COMPUESTOS	Espectros Electrónicos (cm^{-1})				$\mu(20^\circ\text{C})$ M.B.
	$\nu_3(\text{oct})$	$\nu_3(\text{tetr})$	$\nu_1(\text{oct})$	$\nu_2(\text{tetr})$	
$\text{CoCl}_4 \left[\text{Co}(\text{ETU})_6 \right]$	19.200	14.500	7800	5600	4.75
$\text{CoCl}_4 \left[\text{Co}(\text{NNDETU})_6 \right]$	19.200	15.600	7550	5450	4.95
$\text{CoCl}_4 \left[\text{Co}(\text{NN}^{\cdot}\text{DMU})_6 \right]$	18.600	14.900	(a)	5650	4.7
$\text{CoBr}_4 \left[\text{Co}(\text{ETU})_6 \right]$	19.600	13.400	7700	5150	4.8

(a) : esta absorción aparece como una banda muy ancha en la región comprendida entre 7400 y 7900 cm^{-1} .

En la Tabla 2.8 están resumidos los valores de los parámetros de campo ligante Δ y β para las especies octaédrica y tetraédrica, hallados según el procedimiento indicado en la sección 1.3. En el cálculo de los parámetros para el Co(II) en campo ligante débil de simetría tetraédrica se usó el esquema correspondiente al Ni(II) en simetría octaédrica, pero sin considerar la interacción $T_{1g}(F)-T_{1g}(P)$ por ser el $\Delta(\text{tetr}) < \Delta(\text{oct})$. Es de esperar por lo tanto, que debido a la proximidad de los términos, la interacción de ese tipo sea mucho menor.

En la elección de las posiciones de las bandas se siguió el mismo criterio que en la sección 2.1.a. La banda ν_2 octaédrica no aparece por las razones ya expuestas y la ν_1 tetraédrica, debería aparecer en la zona del infrarrojo (3300 cm^{-1} , 3μ), por lo que no fué observada.

En la Tabla 2.9 figuran los datos obtenidos en la zona del infrarrojo, análogos a los de la Tabla 2.5.

Discusión :

Entendemos que el aspecto más importante de estos complejos es la discusión de su estructura.

Con los complejos octaédricos puros de Co(II), la medida del momento magnético oscilante entre 5,0 a 5,2 magnetones de Bohr era un argumento más en favor de dicha estructura. Ballhausen (18) y Cotton y colaboradores (61)

TABLA 2.8. Parámetros de Campo Ligante.

COMPUESTOS	$\Delta(\text{oct})$ cm^{-1}	$\Delta(\text{tetr})$ cm^{-1}	$\beta(\text{oct})$	$\beta(\text{tetr})$
$[\text{CoCl}_4][\text{Co}(\text{ETU})_6]$	9500	3100	0.92	0.74
$[\text{CoCl}_4][\text{Co}(\text{NNDETU})_6]$	9750	3050	0.94	0.83
$[\text{CoCl}_4][\text{Co}(\text{NN'DMU})_6]$	-	3150	-	0.77
$[\text{CoBr}_4][\text{Co}(\text{ETU})_6]$	9650	2850	0.95	0.69

TABLA 2.9. Bandas de Estiramiento C=O y N-H (cm^{-1})

COMPUESTOS	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{N-H}}$
ETU	1640	3430, 3380, 3220
$[\text{CoCl}_4][\text{Co}(\text{ETU})_6]$	1640	3440, 3360, 3230
NNDETU	1645	3420, 3350, 3230
$[\text{CoCl}_4][\text{Co}(\text{NNDETU})_6]$	1645	3420, 3340, 3250
NN'DMU	1630	3440, 3320, 3220
$[\text{CoCl}_4][\text{Co}(\text{NN'DMU})_6]$	1630	3440, 3320, 3220

encontraron que los valores de los momentos magnéticos para especies tetraédricas puras son del orden de 4,5 a 4,7 magnetones de Bohr. En nuestro caso es de esperar, que si al complejo lo forman una especie octaédrica $[\text{CoL}_6]^{+2}$ (L = urea sustituida) y una tetraédrica $[\text{CoX}_4]^{-2}$ (X = Cl, Br), el momento magnético resultante tome un valor intermedio entre los correspondientes a esas estructuras, (62). Efectivamente, los resultados obtenidos (Tabla 2.7) son intermedios y corresponden a un promedio entre los momentos magnéticos correspondientes a especies octaédricas y tetraédricas.

Este método ya fué aplicado con éxito por Cotton y Francis (60) y por Janz y colaboradores (63), al dilucidar las estructuras de $\text{Cl}_2\text{Co}(\text{DMS})_3$ y $\text{Cl}_2\text{Co}(\text{CH}_3\text{CN})_3$, respectivamente.

Estos resultados corroboran la asignación de las transiciones electrónicas observadas (Tabla 2.7). Además, el hecho de que tanto $\Delta(\text{oct})$, $\beta(\text{oct})$ y $\Delta(\text{tetr})$, $\beta(\text{tetr})$ (Tabla 2.8) coincidan con los encontrados en la sección 2.1.a para especies $[\text{CoL}_6]^{+2}$ y por Cotton, Goodgame y Goodgame para especies $[\text{CoX}_4]^{-2}$, respectivamente, confirman que la estructura de los complejos de Co(II) discutidos en esta sección, es del tipo mixto, $[\text{CoX}_4][\text{CoL}_6]$ (L = urea sustituida, X = Cl, Br).

Los datos del espectro infrarrojo en la zona estudiada

(Tabla 2.9) proveen de información adicional respecto de la naturaleza de la unión metal-ligante para las especies $[\text{CoL}_6]^{+2}$ y las conclusiones son las mismas que las sacadas en la sección 2.1.a.

Análogamente, las conclusiones respecto del significado de los valores de Δ (oct) y β (oct) son similares y se pueden integrar a las deducidas en la sección anterior.

En la sección 3.1 discutiremos las posibles causas que condujeron al fracaso en la síntesis intentada de varias especies. El hecho de que no haya sido posible aislar ningún compuesto de Ni(II) del tipo NiX_2L_3 , lo atribuimos a la energía de estabilización desfavorable de las especies tetraédricas $(\text{NiX}_4)^{-2}$, además de las dificultades experimentales intrínsecas.

2.1.c. Complejos Tetraédricos.

Resultados y Discusión.

En muy pocos casos se pudo obtener, en forma inequívoca, especies tetraédricas conteniendo ureas sustituidas como ligantes, por calentamiento de especies octaédricas. Sólo calentando algunos complejos de Co(II) se obtuvieron resultados concluyentes en ese sentido, no observándose

la descomposición del complejo resultante y/o del ligante libre. La EECC desfavorable en el caso de Ni(II) sumada a otros factores desfavorables como ser la poca contribución covalente del ligante que permitiría estabilizar la carga del ión central con 4 ligantes (36) (64), hizo imposible aislar tales especies.

Podemos observar entonces a las dos especies complejas de Co(II) que se han obtenido (mezclado con ligante libre), como el resultado de interacción de las ureas sustituidas sobre el anión $[\text{CoX}_4]^{-2}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) más estable. Esto es un argumento más para justificar el hecho de que para $X = \text{NO}_3^-$ ó $\text{SO}_4^{=}$ no ha sido posible, no sólo obtenerlo por calentamiento de sus especies octaédricas en forma segura, sino que ni siquiera se tuvieron indicios durante las tentativas ensayadas en fase sólida por calentamiento, pues no se observó ningún cambio en el color de dichos complejos octaédricos hasta su fusión.

En algunos de los haluros octaédricos el cambio de color se verificó durante su fusión y en otros casos se produjo la descomposición del ligante y no ha sido posible concluir nada valedero (ver 3.1, análisis en Tabla 3.3).

En la figura 2.5 se puede observar los cambios en los espectros correspondientes a transiciones electrónicas antes y después del calentamiento para la especie octaédrica original $[\text{Co}(\text{NNDETU})_6] \text{Br}_2$ en la zona correspondiente al visible.

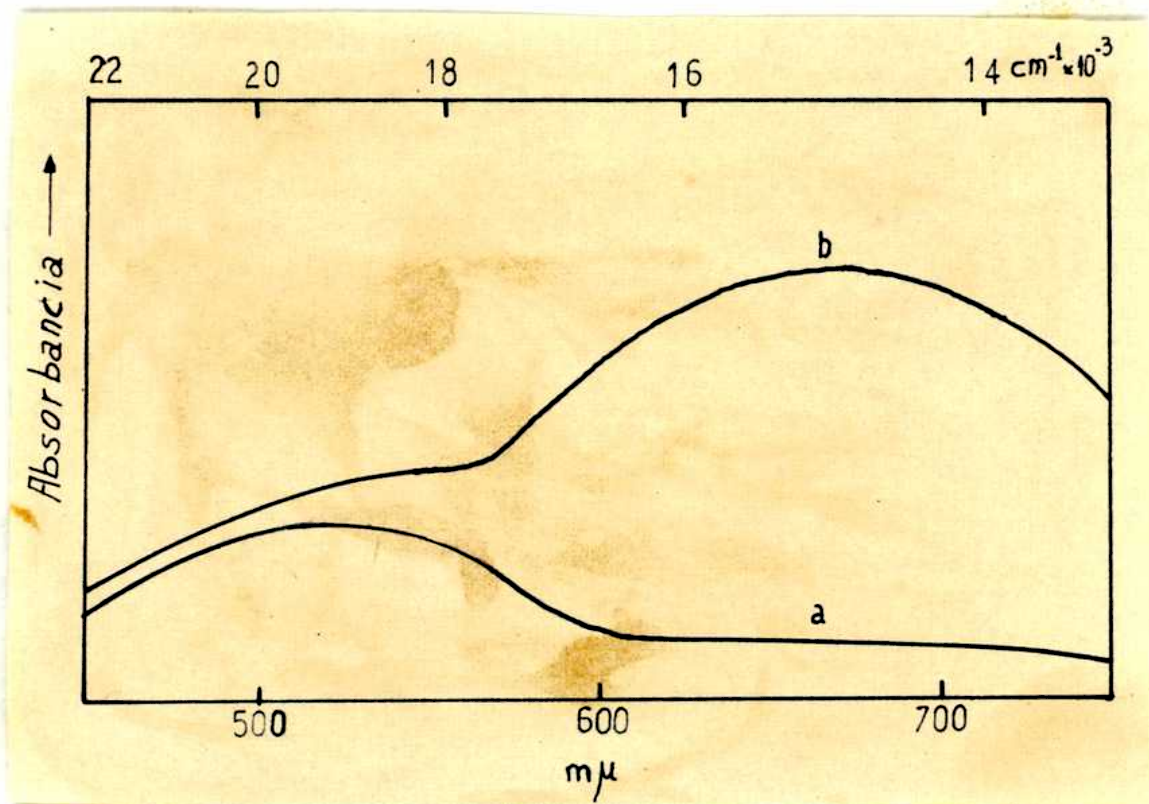


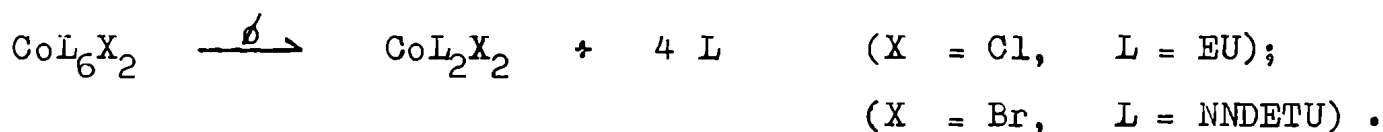
Figura 2.5

Espectros de Reflexión Difusa en la Región del Visible.

(a) : $\text{Br}_2[\text{Co}(\text{NNDTU})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y (b) : Complejo anterior calentado durante 15 minutos a 85°C .

En la Tabla 2.10 se incluyen los datos correspondientes a transiciones electrónicas en las zonas de trabajo ya citadas, junto con los parámetros de campo ligante Δ y β para las especies octaédricas originales y las tetraédricas obtenidas por calentamiento.

Estos hechos experimentales son congruentes con la siguiente reacción :



Los valores de Δ (tetr) son del orden de 3300 cm^{-1} . Este valor es coincidente con un campo promedio entre Δ (tetr) del $[\text{CoCl}_4]^{-2} \simeq 3100 \text{ cm}^{-1}$ y $[\text{CoL}_4]^{+2} \simeq 3600 \text{ cm}^{-1}$ para $\text{L} = \text{HMPA}$ (Hexametilfosforamida) obtenido por Donoghue y Drago (65).

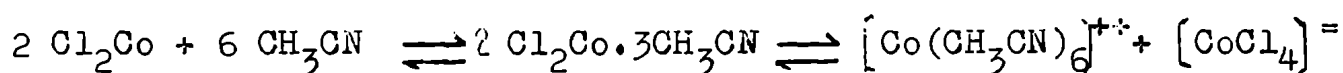
Es interesante destacar que nosotros obtuvimos un valor de Δ (tetr) $\simeq 3600 \text{ cm}^{-1}$ para las especies del tipo $[\text{CoL}_4]^{+2}$ ($\text{L} = \text{ureas sustituidas}$) (ver sección 2.2), lo que confirma la asignación precedente.

TABLA 2.10

COMPUESTOS	Espectros Electrónicos (cm^{-1})		$\Delta(\text{tetr})$	$\beta(\text{tetr})$
	$\nu_3(\text{tetr})$	$\nu_2(\text{tetr})$	cm^{-1}	
$[\text{Co}(\text{EU})_2\text{Cl}_2]$	14.750	5950	3300	0,74
$[\text{Co}(\text{NNDTU})_2\text{Br}_2]$	14.900	5900	3250	0,75

solventes, el Cl_3Fe disuelto en $\text{OP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, no puede formar la especie $[\text{FeCl}_4]^-$ ya que el solvente no involucra átomos de cloro. Sin embargo, el cuidadoso estudio de Meek y Drago (66) sobre el sistema $\text{Cl}_3\text{Fe} - \text{OP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, demostró la formación de ese ión, lo que probaría conclusivamente la solidez del modelo de coordinación.

En muchos casos ha sido posible caracterizar algunas de las especies intermedias del tipo de las indicadas en la eq. 2.1. Janz y colaboradores (63), como resultado de un estudio detallado del sistema $\text{Cl}_2\text{Co} - \text{CH}_3\text{CN}$ postularon los siguientes equilibrios



Estos autores aislaron el complejo intermedio y demostraron que posee una estructura del tipo $[\text{CoCl}_4][\text{Co}(\text{CH}_3\text{CN})_6]$. Por otro lado, Kern (68) aisló numerosos complejos similares al trabajar en acrilonitrilo y propionitrilo con los cloruros de los iones divalentes de los elementos de la primera serie de transición. Los resultados de este tipo de estudios encuadran satisfactoriamente con los esperados de acuerdo a la teoría del modelo de coordinación.

Desde el punto de vista de la naturaleza del solvente, los factores que aparentemente determinan el grado de desplazamiento de los equilibrios descritos en la ec. 2.1

son : (a) basicidad intrínseca, (b) solvatación específica y (c) constante dieléctrica (53)(54). Dentro de este contexto los solventes pueden clasificarse en :

(a) Débilmente Básicos - Constante Dieléctrica Baja

(Ej.: C_6H_6 , Cl_2CH_2).

(b) Débilmente ó Moderadamente Básicos - Constante

Dieléctrica Alta, (Ej.: DMA).

(c) Fuertemente Básicos - Constante Dieléctrica Alta,

(Ej.: H_2O , CH_3OH).

Es posible predecir que, en las soluciones de solutos inorgánicos en solventes del tipo (a), la especie en solución más importante será del tipo X_nMS_y . Este hecho es sumamente importante ya que a menudo es conveniente preservar la estructura del soluto en la solución para poder extraer conclusiones respecto de la naturaleza del sólido (ordenamiento geométrico, tipo de unión metal-ligante, etc).

En cambio, en los solventes del tipo (b) el grado de interacción soluto-solvente es mucho mayor. Por ejemplo, Drago y sus colaboradores (67) obtuvieron evidencias de la formación del ión $[Cl_4Fe]^-$ en el sistema $Cl_3Fe - DMA$. Es de destacar que la obtención de especies tetraédricas de este tipo depende marcadamente de la naturaleza del elemento de transición en cuestión, además de los factores ya enunciados. Fine (69)(70) , al trabajar con haluros de

Ni(II) en acetona y acetonitrilo entre otros solventes no acuosos, encontró, además de dos especies tetraédricas ($[\text{NiX}_4]^-$, $[\text{NiSX}_3]^-$), especies octaédricas del tipo $[\text{NiS}_x\text{X}_y]^{2-y}$ ($x+y = 6$, $y \leq 2$). Con los haluros de Co(II), en esos mismos solventes, las especies octaédricas son más dificultosas de detectar.

Para los solventes del tipo (c), la interacción es aún mayor por lo que se podrá esperar la formación preferencial de las especies escritas a la derecha de la ec. 2.1, dependiendo de las capacidades donoras y solvantes, además de la constante dieléctrica del solvente, que se llegue al extremo del esquema. Drago sugiere que en el sistema $\text{Cl}_3\text{Fe} - \text{H}_2\text{O}$ se encuentran las especies $[\text{FeS}_6]^{+++}$, $[\text{FeS}_5\text{Cl}]^{++}$, $[\text{FeS}_4\text{Cl}_2]$ y Cl^- .

Es interesante señalar que Buffagni y Dunn (71) encontraron, estudiando el sistema $[\text{CoCl}_4]^- + \text{S}$, el siguiente ordenamiento de solventes según la capacidad para mantener inalterado al ión tetrahalocobaltato (II) :



Este ordenamiento encuadra perfectamente en las consideraciones del modelo de coordinación debido a Drago, ya que el Cl_2CH_2 es el solvente ideal para obtener especies inalteradas, en solución, respecto del sólido.

Por último Drago sugirió que los efectos estéricos del solvente pueden eventualmente alterar el esquema y significan un factor importante en el desplazamiento del equilibrio indicado en la ecuación 2.1, y, consecuentemente, en la interpretación del comportamiento del solvente. Como lo mencionamos anteriormente, la estructura electrónica del elemento de transición involucrado incidirá en la posibilidad de existencia de especies con un ordenamiento geométrico dado. Por ejemplo, para el Co(II) deberán observarse más frecuentemente estructuras tetraédricas que para el Ni(II) ó Cr(III) en un mismo solvente.

En nuestro caso, la investigación del comportamiento de los complejos de Co(II) y Ni(II) en solución se limitó al uso de acetona y acetonitrilo como solventes.

2.2b Complejos de Co(II) y Ni(II) en Acetona.

Variación en Función de la Concentración : Las sales de Co(II) preparadas en este trabajo y que contienen al anión NO_3^- , se disuelven en acetona para dar soluciones rosadas pálidas que contienen, indudablemente, especies octaédricas. La figura 2.6 ilustra el comportamiento de $(\text{NO}_3)_2[\text{Co}(\text{NNDTU})_6]$ con la dilución y en la Tabla 2.11 figuran los datos espectrofotométricos y de conductividad. Puesto que estas

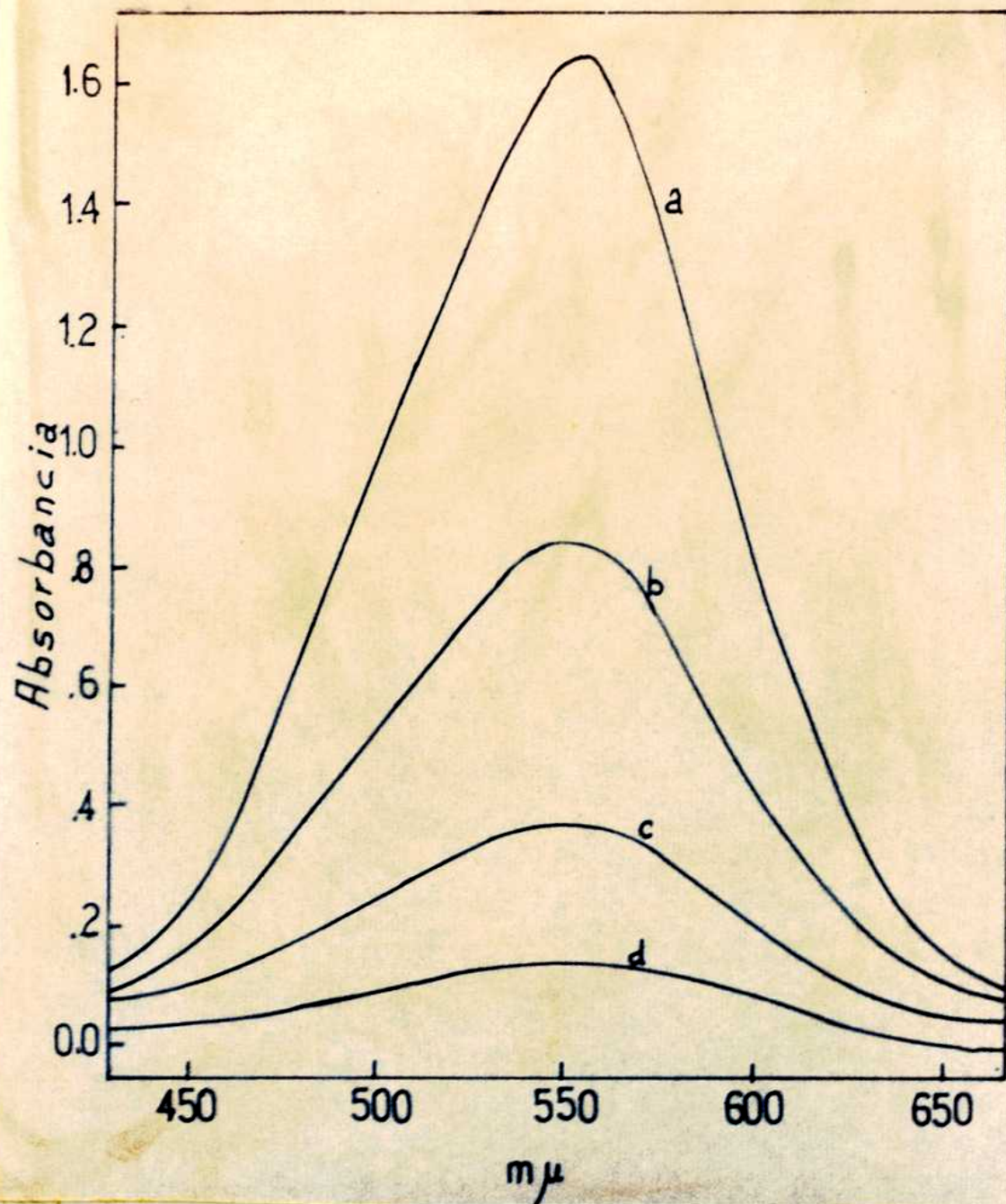


Figura 2.6

Espectros Visibles de $(\text{NO}_3)_2 [\text{Co}(\text{NNDETU})_6]$ en acetona.

(a) : $5,3 \times 10^{-3}\text{M}$ (celda de 4 cm); (b) : $2,7 \times 10^{-3}\text{M}$ (celda de 4 cm); (c) : $6,7 \times 10^{-4}\text{M}$ (celda de 8 cm) y (d) : $3,3 \times 10^{-4}\text{M}$ (celda de 8 cm).

TABLA 2.11

Soluciones Acetónicas de Nitrato Complejos
de Co(II) y Ni(II).

COMPUESTOS	Conc. Molar	Datos Espectroscópicos ν (m μ) () = ξ	Λ_c 25°C
$(NO_3)_2 [Co(NNDETU)_6]$	$5,3 \times 10^{-3}$	550 (67)	21
	$2,7 \times 10^{-3}$	550 (-)	22
	$1,3 \times 10^{-3}$	550 (69)	22
	$6,7 \times 10^{-4}$	550 (69)	26
	$3,3 \times 10^{-4}$	550 (69)	31
$(NO_3)_2 [Ni(ETU)_6]$	$1,3 \times 10^{-1}$	408 (-) (a)	- (a)
	$5,2 \times 10^{-2}$	408 (16) (b)	30(b)
	$1,5 \times 10^{-2}$	410 (17)	40
$(NO_3)_2 Ni \cdot 6H_2O$	$1,4 \times 10^{-1}$	408 (11)	8
	$5,7 \times 10^{-2}$	408 (16)	9
	$1,5 \times 10^{-2}$	408 (17)	10

(a) : No se disolvió totalmente el complejo.

(b) : Se notó una ligera turbidez. Por lo que se supone que $\xi = 16$, y de allí se evalúa la concentración real y el valor de $\Lambda_c(25^\circ C)$.

soluciones tienen baja conductancia, $20 - 30 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, en el rango de $5,3 \times 10^{-3} \text{ M}$ a $3,3 \times 10^{-4} \text{ M}$ (72), se puede considerar que las especies predominantes en solución son del tipo $[\text{CoL}_x\text{S}_y(\text{NO}_3)_2]$ ($x+y = 4$) (73).

A las mismas conclusiones se llega con las sales de Ni(II) que contienen al ión nitrato como anión. En la Tabla 2.11 figuran los datos espectrofotométricos y de conductividad obtenidos para el complejo $(\text{NO}_3)_2[\text{Ni}(\text{ETU})_6]$. Además, en la misma Tabla se puede observar que las soluciones de $(\text{NO}_3)_2\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en acetona contienen principalmente a la especie no conductora $[\text{NiS}_4(\text{NO}_3)_2]$. El hecho de que la conductividad sea mayor para las especies complejas que para la sal sola puede ser interpretado suponiendo la presencia simultánea de especies conductoras del tipo $[\text{ML}_x\text{S}_y]^{++}$ ($x+y = 6$) ó $[\text{ML}_x\text{S}_y(\text{NO}_3)]^+$ ($x+y = 5$).

Los cloro y bromo complejos de Co(II), por otra parte, interactúan con la acetona para dar soluciones azules, virtualmente no conductoras, (Tabla 2.12) que contienen especies tetraédricas. En este caso, la ubicación de las bandas y la magnitud de los coeficientes de extinción están marcadamente afectados por la dilución. En la figura 2.7 se indica el comportamiento del complejo $\text{Cl}_2[\text{Co}(\text{MU})_6]$ a distintas concentraciones. Puede observarse que a dilución extrema, el espectro resultante se asemeja al de la especie $[\text{CoS}_2\text{Cl}_2]$ (74). En función de este resultado, es razonable postular

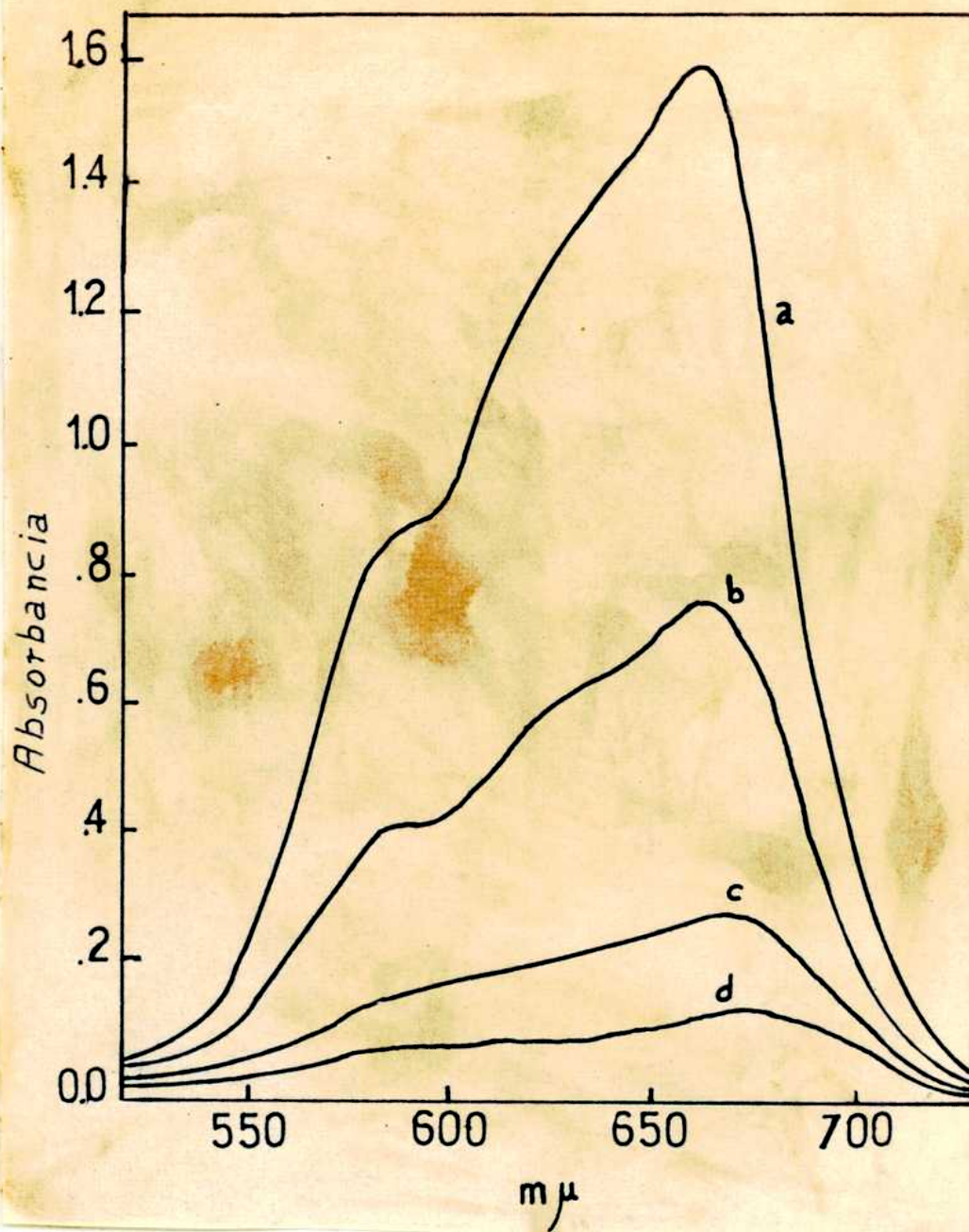


Figura 2.7

Espectro Visible de $\text{Cl}_2[\text{Co}(\text{MU})_6]$ en acetona.

(a) : $9,4 \times 10^{-4} \text{M}$; (b) : $4,7 \times 10^{-4} \text{M}$; (c) : $1,9 \times 10^{-4} \text{M}$ y
 (d) : $9,4 \times 10^{-5} \text{M}$ (celdas de 1 cm).

TABLA 2.12

Soluciones Acetónicas de Haluros Complejos de
Co(II) y Ni(II).

COMPUESTOS	Cnc. Moles Co ⁺⁺ /l.sol.	Datos Espectroscópicos		Λ_c 25°C
		ν (m μ)	() = ξ	
[CoCl ₄] [Co(ETU) ₆]	9,0 x 10 ⁻³	662 (445)	; 584 (250)	4
	4,5 x 10 ⁻³	666 (430)	; 584 (230)	4
	2,3 x 10 ⁻³	666 (405)	; 584 (220)	4
	1,1 x 10 ⁻³	666 (400)	; 584 (205)	5
	5,8 x 10 ⁻⁴	668 (365)	; 584 (190)	6
	2,9 x 10 ⁻⁴	672 (360)	; 584 (190)	9
	1,5 x 10 ⁻⁴	674 (320)	; 584 (185)	10
[Br ₂ [Co(ETU) ₆]	9,3 x 10 ⁻³	678 (470)	; 650 (430)	-
	4,7 x 10 ⁻³	-	-	7
	2,3 x 10 ⁻³	678 (470)	; 650 (430)	6
	1,2 x 10 ⁻³	680 (450)	; 650 (410)	8
	5,8 x 10 ⁻⁴	680 (410)	; 650 (370)	10
	2,9 x 10 ⁻⁴	680 (380)	; 650 (345)	18
Cl ₂ [Co(MU) ₆]	9,4 x 10 ⁻³	660 (420)	; 588 (230)	1
	4,7 x 10 ⁻³	662 (400)	; 580 (220)	2
	1,9 x 10 ⁻³	667 (370)	; 582 (210)	3
	9,0 x 10 ⁻⁴	672 (320)	; 584 (190)	5

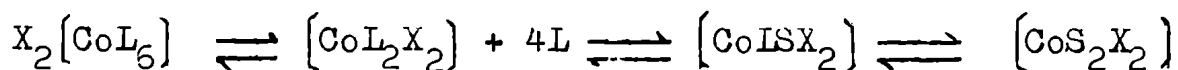
... cont...

... cont... Tabla 2.12.

COMPUESTOS	Conc.Moles Co ⁺⁺ /1.sol.	Datos Espectroscópicos		Λ_c 25°C
		ν (m μ)	() = ϵ	
Br ₂ [Ni(ETU) ₆]	2,1 x 10 ⁻²	360 (-)	; 420 (-); 670(-)	-(a)
	8,2 x 10 ⁻³	356 (30)	; 664 (11)	22
	4,1 x 10 ⁻³	356 (28)	; 664 (10)	28
Br ₂ Ni (anh)	2,2 x 10 ⁻²	380 (61)	; 650 (39)	17
	2,1 x 10 ⁻²	376 (54)	; 650 (36)	-
	1,0 x 10 ⁻²	370 (32)	; 648 (23)	15
	8,2 x 10 ⁻³	366 (30)	; 648 (18)	-

(a) : No se disolvió totalmente el complejo.

el siguiente equilibrio :



Por disolución de los bromo complejos de Ni(II), en acetona, se obtienen soluciones celeste verdosas, poco conductoras, con dos bandas de absorción características en la región correspondiente al visible, con extinciones molares bajas, como se puede observar en la Tabla 2.12. En esa misma Tabla figuran, además, los datos espectroscópicos y de conductividad para el $Br_2Ni(anh)$. Los resultados obtenidos coinciden con los de Fine (69) en el sentido de que estamos en presencia de un equilibrio entre especies tetraédricas y octaédricas. De acuerdo a ello, la banda de absorción observada en $648 - 650 m\mu$ se puede atribuir a la especie conductora tetraédrica $[NiSBr_3]^-$. Fine (69), usando el método de Rossotti y Rossotti (75), descartó la posibilidad de que la especie sea $[NiS_2Br_2]$ y, además, comprobó lo mismo usando el cloro complejo en lugar del bromuro. La banda observada en $380 - 366 m\mu$ se puede atribuir a una especie octaédrica que, dado el bajo valor de conductividad observado, probablemente tenga la formula $[NiS_4Br_2]$.

Teniendo en cuenta estos hechos se puede considerar que al disolver los bromo derivados de Ni(II) en acetona se forman, en el rango de concentraciones estudiado,

especies tetraédricas y octaédricas.

Los ejemplos que figuran en Tablas fueron estudiados cuantitativamente. El estudio hecho para los demás complejos fué cualitativo, observándose un comportamiento análogo en todos los casos, notándose sólo diferencias en la solubilidad de los complejos.

Es interesante destacar que los halo complejos de Co(II) y Ni(II) disueltos en acetona difieren en sus estructuras. Esto puede ser interpretado considerando las diferentes energías de estabilización por campo cristalino para las distintas disposiciones espaciales de estos iones. Así, mientras los haluro complejos de Co(II) dan especies tetraédricas, los de Ni(II) presentan un equilibrio entre especies octaédricas y tetraédricas.

Los resultados obtenidos nos permiten ubicar a la acetona en el grupo (b) de la clasificación de solventes de Drago pues su comportamiento es parecido al del nitrometano (71) y a la DMA (67).

Agregado de Ligante : Los cambios en el espectro de las nitrato sales debido a la adición de ligante libre dependen marcadamente de la estructura de la urea particular y del elemento de transición. Así, la adición de ligante libre a soluciones acetónicas de los nitrato complejos de N-metilurea, N,N'-dimetilurea, N,N'-etilenurea y N-propilurea de

Co(II) y/o Ni(II), produce la precipitación de sales sólidas $(NO_3)_2[ML_6]$, siendo octaédricas todas las especies intermedias solubles como puede observarse en la figura 2.8 para el agregado de NN'DMU al complejo correspondiente. En la Tabla 2.13 figuran los datos correspondientes a los sistemas estudiados cuantitativamente.

Por otra parte, adiciones sucesivas de pequeñas cantidades de N-butilurea y N,N-dietilurea a soluciones acetónicas de las respectivas sales complejas de Co(II), cambian el color de dichas soluciones de rosado a azul-violáceo. No ha sido posible obtener cambios análogos empleando los nitratos de Ni(II) preparados en este trabajo. En la Tabla 2.14 figuran los datos espectrofotométricos y de conductividad para los sistemas estudiados. Dichos datos sugieren que las especies en solución pueden ser consideradas como electrolitos del tipo $[CoL_4]^{++}$. El hecho de que pudo observarse el mismo efecto para sales de Co(II) que contienen ClO_4^- en acetona, nos permite descartar la coordinación del ión NO_3^- (ver Tabla 2.14). Los datos de conductividad no son muy concluyentes porque el agregado de ligante cambia la constante dieléctrica y la viscosidad del medio y, además, las concentraciones son altas (76). Sin embargo, los valores de $\Lambda_c(25^\circ C)$ para soluciones diluídas tienden a las de un electrolito 2:1 (72).

En la figura 2.9 se muestran los cambios de una solución

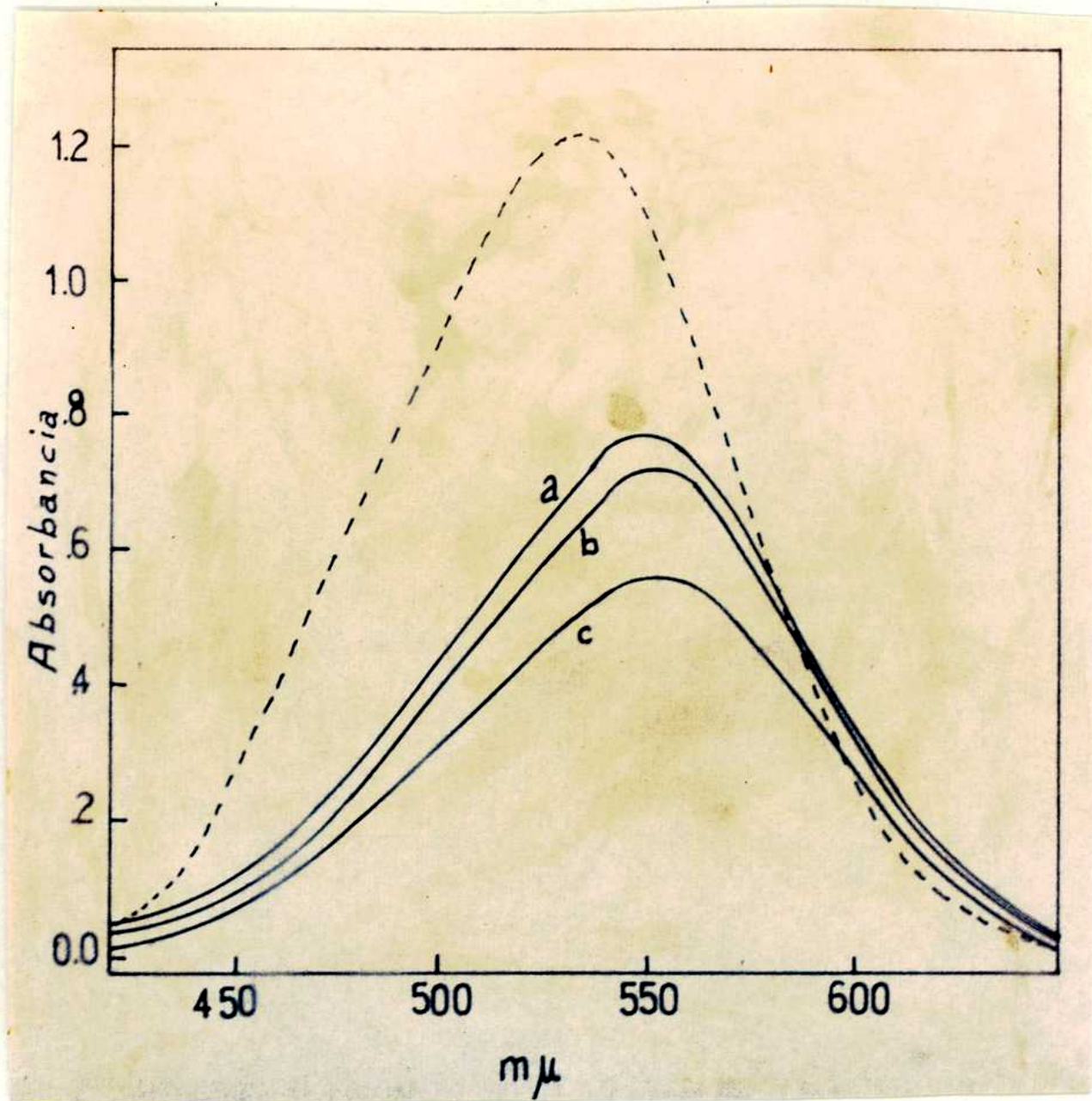


Figura 2.8

Espectro Visible de $(\text{NO}_3)_2\text{Co} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $2,2 \times 10^{-2}\text{M}$ en acetona
(----) y con Agregados de NN'DMU libre.

(a) : Co^{++} : L = 1:6 ; (b) : Co^{++} : L = 1:25 y (c) Co^{++} : L = 1:40
(celda de 1 cm).

TABLA 2.13

Soluciones Acetónicas de Nitratos Complejos de Ni(II) y Co(II). Agregado de Ligante Libre.

Compuestos y Concentraciones	L/M	Datos Espectroscópicos	
		$\nu(\mu)$	() = ξ
$(\text{NO}_3)_2\text{Co} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0	534 (49)	
$1,0 \times 10^{-2}\text{M} + \text{NN'DMU}$	6:1	550 (77)	
	25:1	552 (73)	
	40:1	552 (57)	(a)
$(\text{NO}_3)_2\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0	408 (17)	
$1,5 \times 10^{-2}\text{M} + \text{ETU}$	2:1	410 (17)	
	6:1	410 (17)	(b)
	25:1	418 (-)	(b)

(a) : precipitó $(\text{NO}_3)_2\{\text{Co}(\text{NN'DMU})_6\}$

(b) : precipitó $(\text{NO}_3)_2\{\text{Ni}(\text{ETU})_6\}$

de $(\text{NO}_3)_2\text{Co} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con el agregado de N-butilurea. En este caso, se puede suponer la existencia de dos especies ; una octaédrica no conductora con el ión NO_3^- coordinado, como resulta comparando las figuras 2.6 y 2.9 , y otra tetraédrica conductora. Los valores de conductividad hallados, además de estar afectados por las influencias de la concentración, constante dieléctrica y viscosidad, pueden verse también alteradas por esta distribución de especies.

Los parámetros $\Delta(\text{tetr})$ y $\beta(\text{tetr})$ que se obtienen del análisis del espectro de la especie $[\text{CoL}_4]^{++}$ (figura 2.10), que resultan ser $\Delta(\text{tetr}) = 3600 \text{ cm}^{-1}$ y $\beta(\text{tetr}) = 0,8$, se pueden comparar con los obtenidos por Donoghue y Drago (65) para los complejos análogos $[\text{Co}(\text{HMPA})_4]^{+2}$ (HMPA : hexametilfosforamida), en el que se encuentra $\Delta(\text{tetr}) = 3640 \text{ cm}^{-1}$ y $\beta(\text{tetr}) = 0,8$.

Los resultados obtenidos sugieren que la formación de especies tetraédricas $[\text{CoL}_4]^{++}$ con ureas con sustituyentes voluminosos está favorecida por la influencia decisiva de factores estéricos. Por consideraciones basadas solamente en argumentos electrónicos (ver 1.4) debería esperarse que las ureas coordinadas por el átomo de oxígeno formen, preferencialmente, complejos octaédricos.

En la Tabla 2.15 , que resume lo observado para sales del tipo $\text{X}_2[\text{ML}_6]$ (X = Cl, Br) se destacan los siguientes

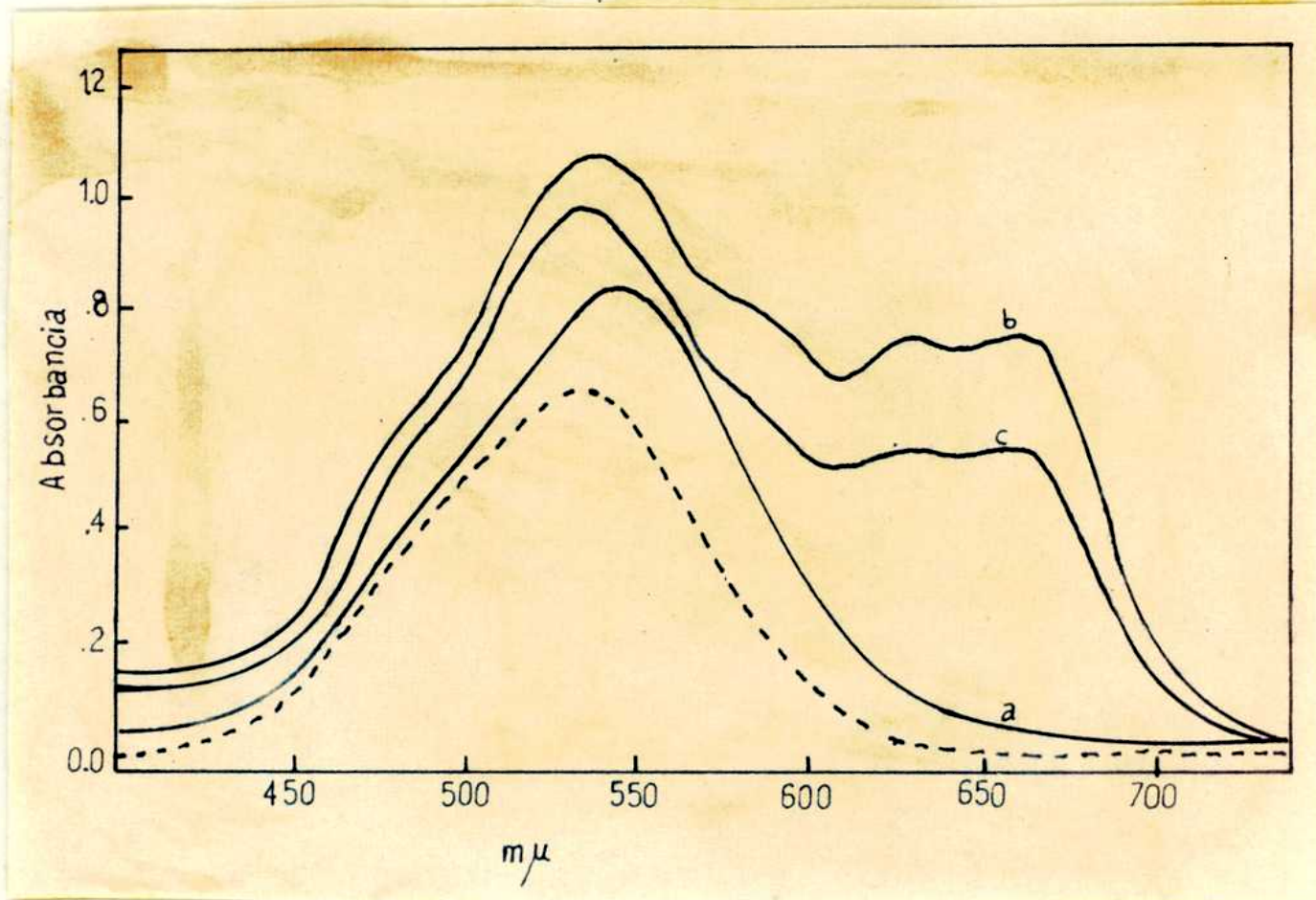


Figura 2.9

Espectros Visibles de $(\text{NO}_3)_2\text{Co}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $1,7 \times 10^{-2}\text{M}$ en acetona
(----) (celda de 1 cm) y con Agregados de BU libre.

(a) : Co^{++} : L = 1:6 (celda de 1 cm); (b) : Co^{++} : L = 1:25
(celda de 4 cm) y (c) : Co^{++} : L = 1:52 (celda de 4 cm).

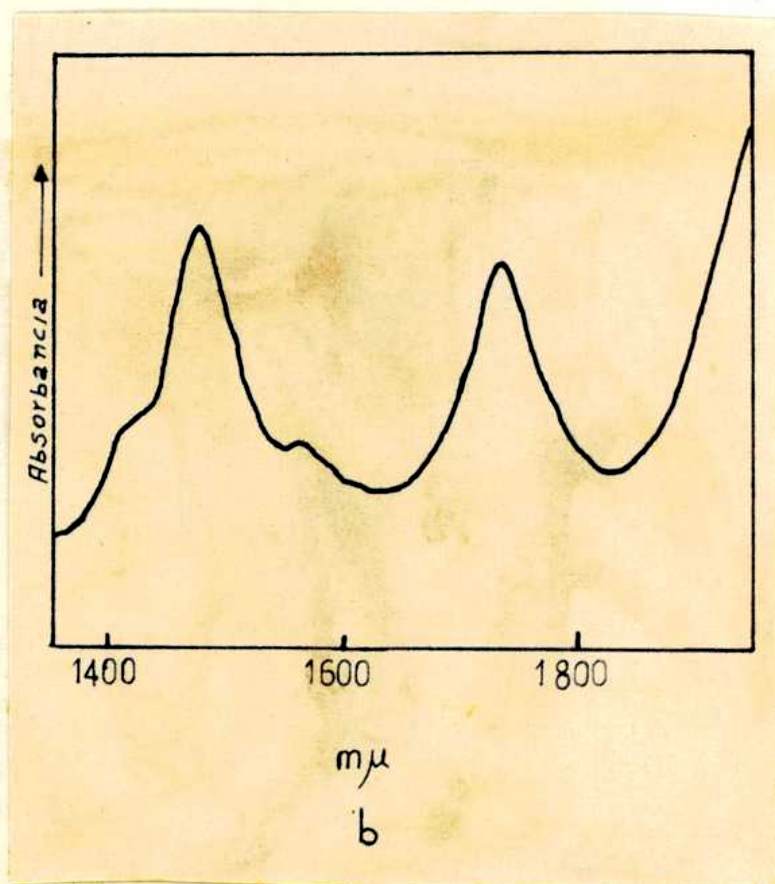
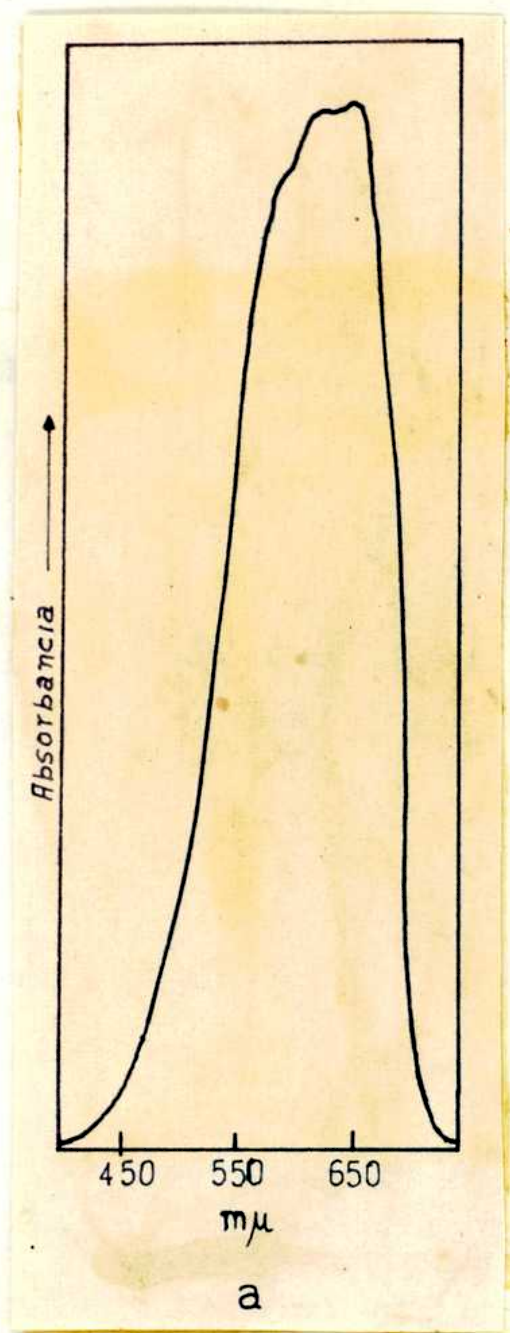


Figura 2.10

Espectro Obtenido por Agregado de un Gran Exceso de NNDETU
a una Solución de $(NO_3)_2 [Co(NNDETU)_6]$ en acetona.

(a) : Visible y (b) : Infrarrojo Cercano.

Tabla 2.14

Soluciones Acetónicas de Algunos Complejos de
Co(II) . Agregado de Ligante Libre.

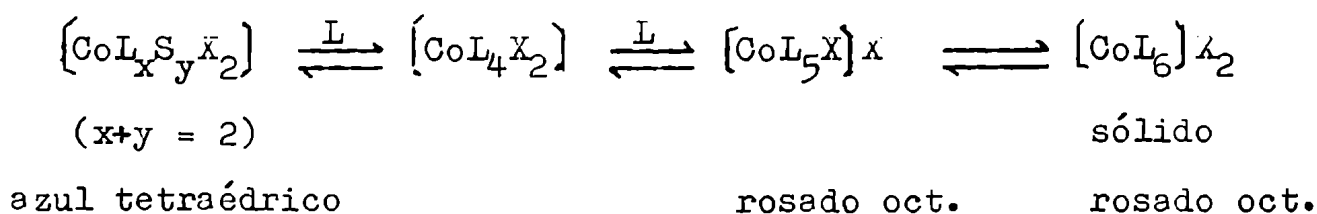
Compuestos y Concentraciones	L/M	Datos Espectroscópicos ν (m μ)	() = ϵ	Λ_c 25°C
$(NO_3)_2[Co(NNDETU)_6]$	-	540 (60)		-
$1,6 \times 10^{-2}M + NNDETU$	44:1	544 (61)		-
	90:1	546 (64)		-
	140:1	546 (66)		-
	140:1	aprox. 554 (-) (a)		-
	>140:1	615 (-)	650 (-)	-
$(ClO_4)_2Co \cdot 6H_2O$	0	518 (6)		-
$2,5 \times 10^{-2}M \neq NNDETU$	8:1	534 (22)		-
	48:1	546 (23)		-
	80:1	556 (28)		-
	116:1	570 (33)		-
	150:1	570 (38)		65
$(ClO_4)_2Co \cdot 6H_2O$	150:1	592 (92)		113
$5,0 \times 10^{-3}M + NNDETU$				
$(ClO_4)_2Co \cdot 6H_2O$	150:1	592 (42) ;	646 (47)	160
$1,0 \times 10^{-3}M + NNDETU$				
$(NO_3)_2Co \cdot 6H_2O$	0	534 (48)		20
$1,65 \times 10^{-2}M + BU$	6:1	546 (50)		23
	25:1	538 (16) ;	660 (12)	42
	52:1	536 (15) ;	660 (8)	42
$(NO_3)_2Co \cdot 6H_2O$	52:1	535 (12) ;	662 (8)	50
$1,0 \times 10^{-3} M + BU$				

(a) : Comenzó a precipitar $(NO_3)_2[Co(NNDETU)_6]$ rosado.

hechos : en las sales de Co(II) estudiadas, el agregado de ligante libre produce una disminución en la absorción en la región de $13.500 - 15.000 \text{ cm}^{-1}$ ($650 - 670 \text{ m}\mu$) y un aumento en la conductividad. En algunos de los casos estudiados cualitativamente, se obtuvo un precipitado rosado correspondiente al complejo $X_2[CoL_6]$. En la figura 2.11 se muestra el efecto descrito para el agregado de NN'DMU a $Cl_2Co(anh)$.

Para las halo sales de Ni(II) estudiadas, el agregado de ligante libre conduce a la precipitación del complejo octaédrico $X_2[NiL_6]$, quedando el sólido en equilibrio con una solución que contiene, indudablemente, la misma especie. Ello puede observarse en la figura 2.12 donde se muestran los espectros visibles correspondientes a soluciones acetónicas de $Br_2Ni(anh)$, $Br_2[Ni(ETU)_6]$ y este último complejo más un gran exceso de ETU, junto con el espectro de reflexión del sólido $Br_2 Ni(ETU)_6$.

Por todo lo observado, el comportamiento en solución acetónica de los compuestos $X_2[CoL_6]$ y $X_2[NiL_6]$ ($X = Cl, Br$) con el agregado de ligante libre, puede ser resumido de acuerdo al siguiente esquema :



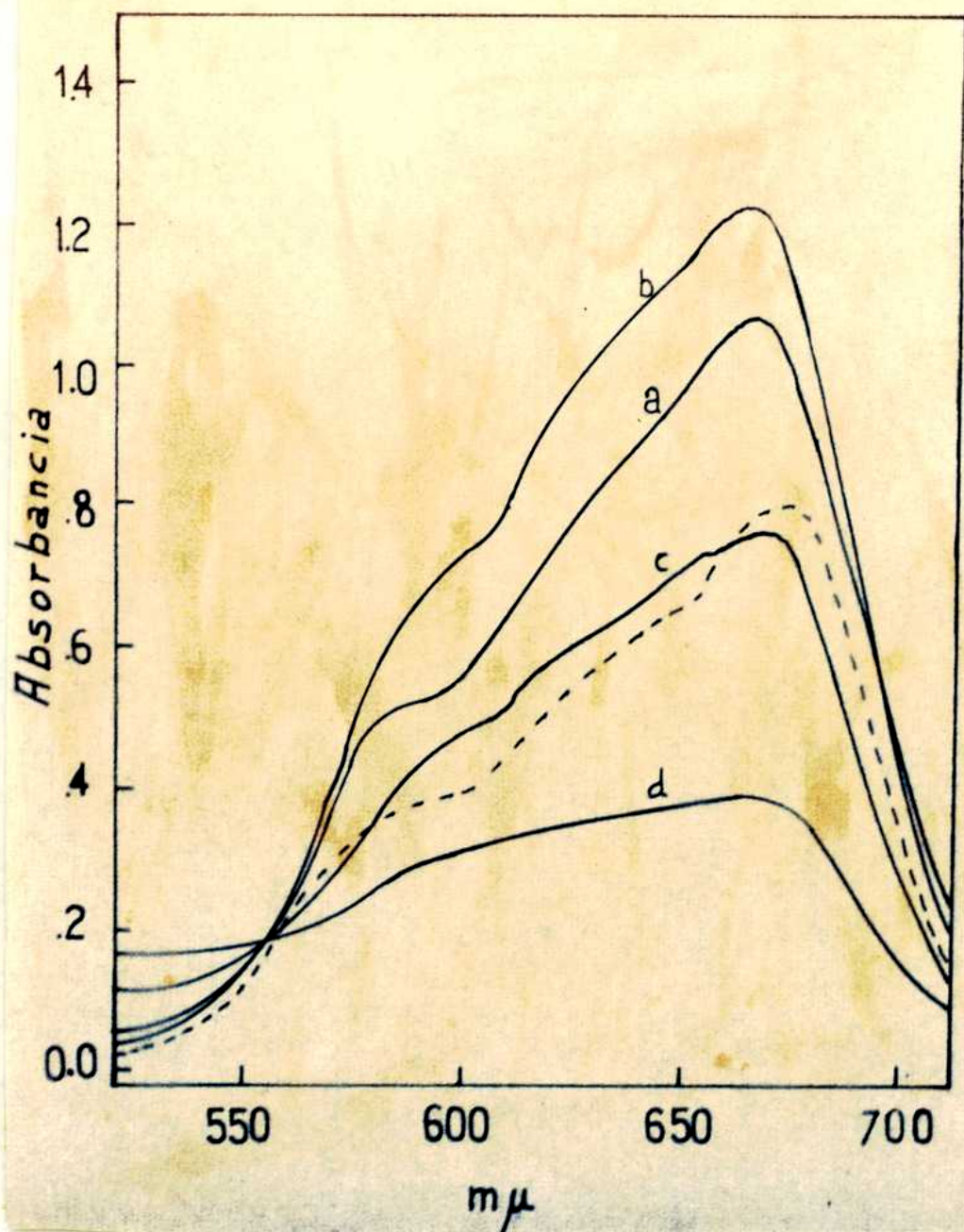


Figura 2.11

Espectros Visibles de Cl_2Co $3,3 \times 10^{-3}\text{M}$ en acetona (----) y con el Agregado de NN'DMU libre.

(a) : Co^{++} : L = 1:6 ; (b) : Co^{++} : L = 1:60; (c) : Co^{++} : L = 1:160
 y (d) : Co^{++} : L < 1:160 (celdas de 1 cm).

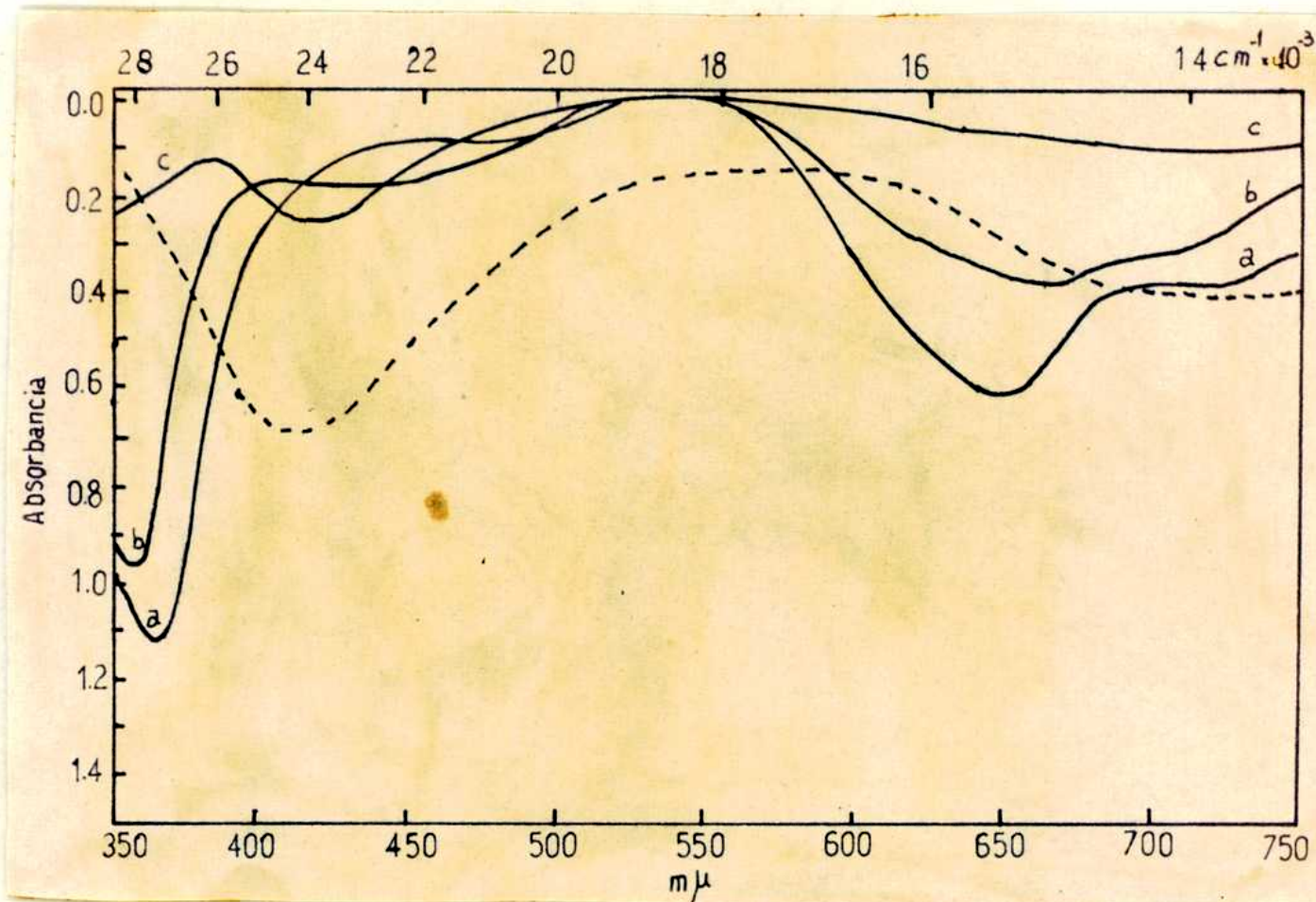


Figura 2.12

Espectros Visibles de Ni(II) $8,2 \times 10^{-3}M$ en acetona.

(a) : $Br_2Ni(anh)$; (b) : $Br_2[Ni(ETU)_6]$ y (c) : $Br_2[Ni(ETU)_6] + ETU$ (Ni^{++} : L = 1:30) (celdas de 4 cm).

Espectro de Reflexión Difusa en la Región del Visible.

(d) : $Br_2[Ni(ETU)_6]$ (-----) .

TABLA 2.15

Soluciones Acetónicas de Haluro Complejos de
Co(II) y Ni(II) . Agregado de Ligante Libre.

Compuestos y Concentraciones	L/M	Datos Espectroscópicos		Λ_c 25°C
		ν (m μ)	() = ϵ	
Cl ₂ Co(anh)				
3,3 x 10 ⁻³ M + NN'DMU	0	674 (250)	;	9
	6:1	670 (330)	;	13
	60:1	666 (380)	;	23
	160:1	666 (230)	;	27
	>160:1	666 (120)	;	60
Cl ₂ Co(anh)				
6,9 x 10 ⁻⁴ M + ETU	6:1	664 (290)	;	586 (165) 12
	20:1	658 (330)	;	592 (190) 28
	40:1	658 (360)	;	592 (215) 36
	60:1	658 (350)	;	592 (215) 45
	100:1	658 (280)	;	592 (180) 61
Br ₂ Ni(anh)				
8,2 x 10 ⁻³ M + ETU	0	366 (30)	;	650 (18) 15
	2:1	364 (29)	;	654 (16) 17
	6:1	360 (28)	;	664 (11) 22
	30:1	418 (7)(a);	aprox. 760(3)	29

(a) luego precipitó Br₂[Ni(ETU)₆] .

En la Tabla 2.16 estan resumidos los resultados obtenidos para el agregado de EPU libre a $\text{Br}_2\text{Ni}(\text{anh})$ y $(\text{NO}_3)_2\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ disueltos en acetonitrilo. El comportamiento observado para otros ligantes fué cualitativamente análogo.

Es de notar que para estas sales se obtiene, al disolverlas, un precipitado higroscópico, de color celeste, en muy poca proporción. Janz y colaboradores (63) obtuvieron el mismo tipo de sólidos al estudiar Cl_2Co en este solvente y lo atribuyeron a un compuesto de adición del tipo $(\text{Cl}_2\text{Co} \cdot 3\text{CH}_3\text{CN})_2$ que coincide con el esperado en términos de la teoría del modelo de coordinación, (ver 2.1.b y 2.2.a). Suponemos, que en nuestro caso el precipitado obtenido corresponde a un compuesto del mismo tipo. El hecho de no poder determinar la masa de dicho precipitado nos impide hacer cálculos cuantitativos de absorciones y conductividad, por lo que los datos que figuran en la Tabla 2.16 sólo corresponden a bandas de absorción.

En un intento de comparar algunas propiedades de la acetona y el acetonitrilo como solventes, se estudió el comportamiento del $(\text{ClO}_4)_2\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en los mismos con agregados sucesivos de ligante. En ningún momento se notó la formación de precipitados. En la Tabla 2.17 están resumidos los resultados espectrofotométricos y de conductividad obtenidos para el agregado de EPU libre a

TABLA 2.16

Soluciones de $\text{Br}_2\text{Ni}(\text{anh})$ y $(\text{NO}_3)_2\text{Ni}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
en Acetonitrilo. Agregado de ETU Libre.

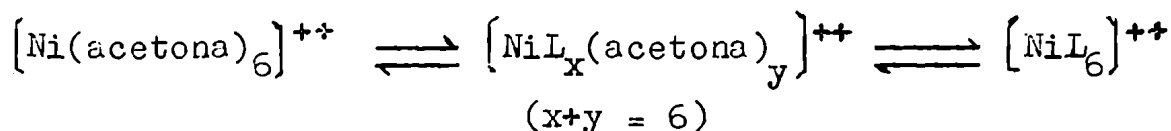
Compuestos y Concentraciones	L/M	Datos Espectroscópicos ν ($\text{m}\mu$)	
$\text{Br}_2\text{Ni}(\text{anh})$	0	392	; 656
$2,4 \times 10^{-2} \text{ M} + \text{ETU}$	2:1	378	; 660
	6:1	406	; 700
	30:1	412	; -
$(\text{NO}_3)_2\text{Ni}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$			
$7,5 \times 10^{-3} \text{ M} + \text{ETU}$	0	390	; 642
	2:1	392	; 652
	6:1	396	; 660
	30:1	410	; -

Con el agregado de ligante se produce la precipitación de $\text{X}_2[\text{NiL}_6]$, verde. Con otros ligantes el efecto es el mismo, dependiendo de la solubilidad y del complejo, el momento en que se produce la precipitación.

$(\text{ClO}_4)_2\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ disuelto en acetona y en acetonitrilo.

Para grandes cantidades de ligante agregado, se nota una coincidencia indudable entre el espectro de reflexión del sólido $(\text{ClO}_4)_2\{\text{Ni}(\text{ETU})_6\}$ y el obtenido en esas condiciones para ambos solventes.

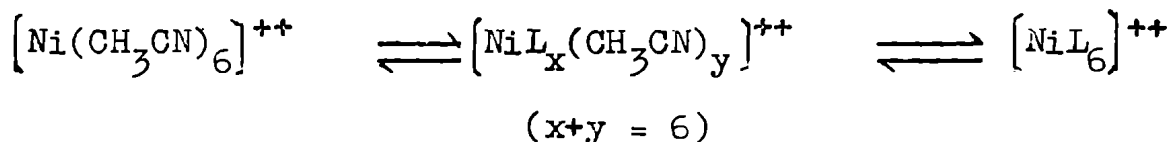
En la figura 2.13 se pueden observar estos hechos y, consecuentemente, es razonable proponer los siguientes equilibrios :



verde claro

verde claro

verde claro



celeste

celeste verdoso

verde claro

De todo lo observado en esta sección podemos destacar algunas diferencias entre estos solventes :

(a) El carácter donador de ambos solventes se ve reflejado en los valores de Δ (oct) y β (oct) que se obtienen para las especies $[\text{NiS}_6]^{++}$ que son: Δ (oct)(acetona) = 8150, β (oct)(acetona) = 0,89 ; Δ (oct)(acetonitrilo) = 10.100 cm^{-1} ,

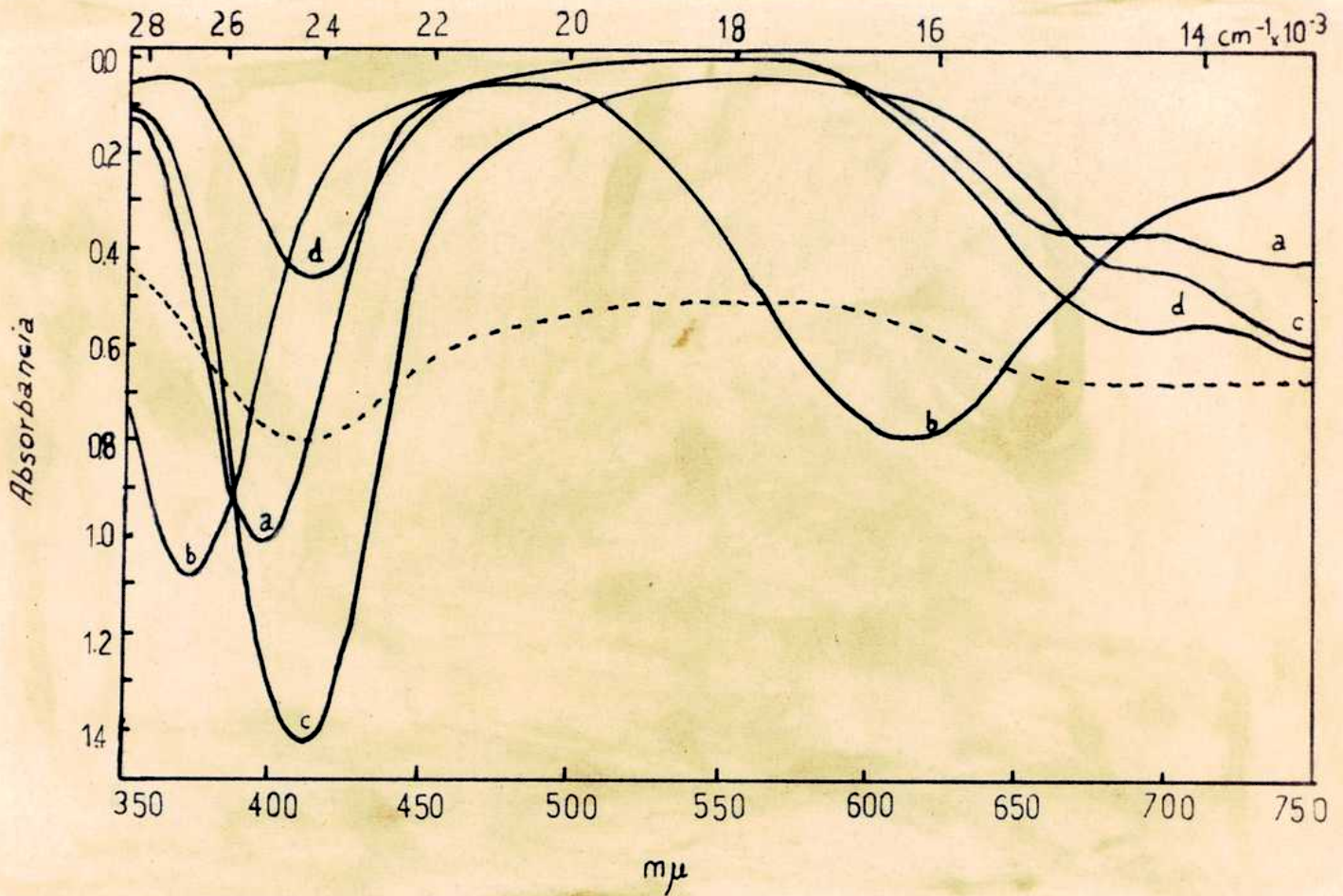


Figura 2.13

Espectros Visibles de Soluciones de $(\text{ClO}_4)_2\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

(a): $8,4 \times 10^{-2}\text{M}$ en acetona (celda de 1 cm); (b): $4,9 \times 10^{-2}\text{M}$ en Acetonitrilo (celda de 4 cm); (c) : $8,4 \times 10^{-2}\text{M}$ en acetona + ETU libre (Ni^{++} : L = 1:30)(celda de 1 cm); (d): $4,9 \times 10^{-2}\text{M}$ en acetonitrilo + ETU libre (Ni^{++} : L = 1:30) (celda de 1 cm).

Espectro de Reflexión Difusa en la Región del Visible.

(---) : $(\text{ClO}_4)_2[\text{Ni}(\text{ETU})_6]$.

TABLA 2.17.

Soluciones de $(\text{ClO}_4)_2\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en Acetona y
Acetonitrilo. Agregado de ETU Libre.

Solvente Concentración	L/M	Datos Espectroscópicos ν (m μ)		Λ_c 25°C
			() = ξ	
Acetona	0	402 (4,3)	; 734 (2,4)	63
8,4 x 10 ⁻² M	2:1	404 (6,3)	; 748 (2,9)	67
	6:1	410 (9,3)	; -	65
	30:1	412 (10,5)	; -	64(a)
Acetonitrilo	0	374 (5,6)	; 614 (4,1)	128
4,9 x 10 ⁻² M	2:1	390 (6,1)	; 652 (3,5)	123
	6:1	410 (7,3)	; -	118
	30:1	414 (9,6)	; -	114(b)

(a) : diluciones de esta solución a $5 \times 10^{-4}\text{M}$ dieron un valor de Λ_c (25°C) de 170 que corresponde a un electrolito 2:1 (72).

(b) : diluciones de esta solución a $5 \times 10^{-4}\text{M}$ dieron un valor de Λ_c (25°C) de 230 que corresponde a un electrolito 2:1 (78).

$\beta(\text{oct}) = 0,89$. Los resultados obtenidos son comparables al que presentan las especies $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{++}$ y $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{++}$, respectivamente (79) y no hacen más que confirmar la coordinación de la acetona por el oxígeno y la del acetonitrilo por el nitrógeno,

(b) Longhi y Drago (80) aislaron la especie tetraédrica sólida $[\text{NiL}_2\text{Cl}_2]$ al trabajar con TMG (tetrametil-guanidina) y atribuyeron el hecho al carácter fuertemente básico de dicho solvente. En nuestro caso, si bien para el acetonitrilo se observa un mayor carácter donador y una mayor contribución covalente que para la acetona, estos factores no parecen ser lo suficientemente importantes como para postular la existencia de un mecanismo $d_{\parallel} \rightleftharpoons p_{\parallel}$ metal ligante que facilite distorsiones tetragonales ó disposiciones planares ó tetraédricas (36)(64)(79).

(c) Por último, el acetonitrilo forma un compuesto de adición en varios de los casos estudiados y la acetona no lo forma. Además, al disolver $(\text{NO}_3)_2\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en acetonitrilo se obtienen especies tetraédricas y octaédricas (77), mientras que al hacerlo en acetona sólo se hallan especies octaédricas, en forma apreciable. Estos hechos nos permiten intentar la ubicación del acetonitrilo también en el tipo (b) de la clasificación de solventes de Drago, pero con características tales que nos indican que las

interacciones con los complejos disueltos son menores que en el caso de la acetona.

Para finalizar, queremos recalcar la importancia que tiene el uso de solventes diferentes del tipo (a) de la clasificación de Drago, en la interpretación de las propiedades de los elementos de transición y en la evaluación de las características donoras y estéricas de los ligantes que nos facilitarán, además, la interpretación de fenómenos más complejos. En este sentido cabe destacar el trabajo realizado por Yagupsky y Levitus con la N,N'-difeniltiourea y N,N'-díciclohexiltiourea como ligantes en complejos de Co(II) (81). Dichos autores encuentran especies pseudo-tetraédricas en soluciones de solventes no acuosos y, además, ambos ligantes sufren cambios estructurales en solución que alteran sus tendencias coordinantes.

2.3 Conclusiones.

En esta sección trataremos los resultados obtenidos y discutidos en las secciones 2.1 y 2.2 con el objeto de evaluar las posibilidades que existen para profundizar la investigación sobre el tema. Para un mejor ordenamiento trataremos primero a los complejos sólidos y luego sus soluciones.

2.3.a Complejos Sólidos.

Nardelli y colaboradores (47)(82) han determinado la estructura completa de varios complejos del tipo $X_2[M(MU)_6]$ ($X = Cl, \frac{1}{2}SO_4$), con elementos de la primera serie de transición. Estos compuestos poseen una celda elemental de simetría hexagonal que contiene 6 moléculas y dedujeron, en el caso de los sulfatos, que los cationes complejos $[M(MU)_6]^{++}$ y los aniones SO_4^- están distribuidos en la posición de seis puntos sobre el eje ternario. Además, mediante un análisis detallado de los parámetros cristalográficos obtenidos infirieron la existencia de interacciones entre los aniones y los cationes complejos. Entendemos que estos efectos deben tener consecuencias no despreciables en las propiedades que manifiesten los complejos.

Drago y colaboradores, al estudiar amidas y lactamas sustituidas como ligantes en complejos de Ni(II) (43)(44), concluyeron que las interacciones estéricas intramoleculares son importantes y que los efectos inductivos de los sustituyentes jugaban un papel secundario. Kraihanzel y Grenda (45) estudiaron a la diacetamida como ligante bidentado en complejos de Ni(II) y hallaron un valor de $\Delta(oct) (Ni(II)) \approx 9100 \text{ cm}^{-1}$,

que es excepcionalmente alto, Δ Atribuyeron este valor anormal a la ausencia de impedimento estérico asociada con la estructura del ligante.

Al trabajar con ureas sustituidas como ligantes en complejos de Ni(II) hallamos valores de Δ (oct) comparables a los encontrados por Drago y colaboradores en los trabajos citados y lo atribuimos a impedimentos estéricos de los ligantes, sin descartar la posible interacción catión complejo - anión en el sólido (ver 2.1.a).

Entendemos que para obtener aún más información sería conveniente realizar estudios análogos a los desarrollados pero con otros elementos de transición y otros ligantes oxígeno-donores que tengan estas características. Al mismo tiempo, la obtención de parámetros cristalográficos de estos complejos nos permitiría interpretar mejor los hechos

Nelson y colaboradores (14)(15) estudiaron detalladamente las causas que determinan el grado de desplazamiento del equilibrio entre especies tetraédricas y octaédricas para complejos de Co(II) y Ni(II) con ligantes N-donores. Encontraron que uno de los factores que condiciona el equilibrio hacia la estabilización de especies tetraédricas es el impedimento estérico de los ligantes. Así, con, α -picolina, α -lutidina y quinolina como ligantes hallaron que se favorece la formación de complejos tetraé-

dricos del tipo $[\text{NiL}_2\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{haluros}$). Además, Nyholm y colaboradores también discutieron la importancia de este factor al trabajar con pirazinas como ligantes en complejos de Co(II) (83).

Por otra parte, Nelson y colaboradores analizaron una serie de halo complejos de Ni(II) y destacaron la importancia de la polarizabilidad del anión, en la adopción de estructuras distintas de las octaédricas. Así concluyeron que para complejos del tipo $[\text{NiL}_4\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) la distorsión tetragonal se debía incrementar en el orden $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$, si L fuera un ligante tal que sea capaz de aceptar electrones vía unión $d_{\pi} \longrightarrow p_{\pi}$ metal-ligante. Dentro de este contexto el ión I^- , debido a su alta polarizabilidad, sería el haluro que adoptaría con más facilidad estructuras tetraédricas, independientemente de la probable competencia de otros factores no menos importantes.

Los complejos preparados en el presente trabajo con haluros de Ni(II) y ureas sustituidas son octaédricos del tipo $\text{X}_2[\text{NiL}_6]$. La estructura de los mismos fué determinada mediante los espectros electrónicos y las propiedades magnéticas (2.1.a) (ver análisis químicos en 3.1). Nelson (15) explicó la imposibilidad de aislar el complejo $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{halógeno}$) en términos de la ~~imposibilidad~~ ^{difficultad} de aceptar electrones vía unión $d_{\pi} \longrightarrow p_{\pi}$ metal-ligante del grupo NH_3 . Este efecto neutralizaría eventualmente la

transferencia de carga del haluro estabilizando la estructura $\{NiL_4X_2\}$ (36)(64). En el caso de las ureas, no se pudo aislar ningún complejo del tipo $\{ML_4X_2\}$ ($X = \text{halógeno}$, $M = Co, Ni$). Este hecho puede atribuirse a la baja polarizabilidad de las ureas, como lo evidencia el alto valor del parámetro β (oct) obtenido experimentalmente.

Sólo en muy pocos casos se obtuvieron compuestos tetraédricos del tipo $\{ML_2X_2\}$ ($M = Co$; $X = Cl, Br$) por cuidadoso calentamiento de las especies octaédricas correspondientes $X_2\{CoL_6\}$. Resulta razonable suponer que, en estos casos, la estabilización tetraédrica favorable del $Co(II)$ condiciona la adopción de dicha estructura. Por lo tanto, sería beneficioso, para obtener información adicional al respecto, estudiar termodinámicamente el hecho descrito para aquellas especies en las que pueda investigarse experimentalmente el equilibrio.

Donde las dificultades, respecto de la información estructural, pueden ser mayores es en el caso de los complejos mixtos del tipo $\{CoX_4\}\{CoL_6\}$. Los autores que se dedicaron a estudiar este tipo de compuestos (60)(63) coincidieron en asegurar dicha estructura y aportaron datos espectroscópicos y magnéticos (62) concluyentes. Los complejos aislados en este trabajo y los resultados obtenidos nos llevaron a las mismas conclusiones. Sin embargo, Jonassen y colaboradores (46) aislaron un complejo con

Cl_2Co y N,N'-etilenurea del tipo $\text{Cl}_2\text{Co} \cdot 3 \text{EU}$, sugiriendo un número de coordinación cinco para el ión central sin tener, a nuestro juicio, todas las pruebas que le permitirían demostrar inequívocamente esa hipótesis. Por otra parte, Ciampolini y colaboradores (84)(85) aislaron complejos de Co, Ni y Cu divalentes pentacoordinados, de alto spin con tris-(2-dimetilaminoetil) amina como ligante. La estructura de dichos complejos fué establecida por métodos de rayos-X y concluyeron que las condiciones que deben reunir los ligantes para que el complejo resulte pentacoordinado son : (a) deben poseer capacidad donora apreciable y poca tendencia a formar uniones π con el ión central, y (b) deben ser voluminosos y polidentados , a los efectos de "rodear" al ión central y desfavorecer la adopción de una configuración hexacoordinada. Entendemos que la N,N'-etilenurea no reúne estos requisitos por lo que es muy poco probable que la asignación debida a Jonassen sea correcta. De todos modos, creemos que es necesario determinar la estructura de algunos de los complejos mixtos sintetizados, mediante métodos cristalográficos.

2.3.b. Complejos en Solución.

Exceptuando las especies de Co(II) tetraédricas - halladas al agregar ureas con sustituyentes voluminosos a una solución acetónica de $(\text{ClO}_4)_2\text{Co} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ y $(\text{NO}_3)_2\text{Co} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -

el resto de los hechos observados no son sorprendentes. Así, al disolver los complejos en acetona y acetonitrilo se observaron, para una dilución extrema, la existencia de las especies citadas en la literatura por Katzin (73) para los nitratos y Fine (69)(70)(74) para los haluros de Co(II) y Ni(II). Estos hechos mostraron una interacción apreciable del solvente y sólo con el agregado de un gran exceso de ligante libre a las soluciones de los complejos se logró, en algunos casos, la especie $X_2[ML_6]$ (M = Co, Ni) precipitada o disuelta.

Por otra parte, la formación de aductos del tipo $(X_2Ni \cdot S_3)_2$ que se verificó para S = CH₃CN (63) y no para acetona, la existencia de especies 4-coordinadas que contienen al ión NO₃⁻ coordinado al disolver (NO₃)₂Ni·6H₂O en acetonitrilo (77), y la comparación espectroscópica de las especies $[Ni(acetona)_6]^{++}$ y $[Ni(CH_3CN)_6]^{++}$, nos permitió ubicar a ambos solventes en el grupo b de la clasificación de Drago y, además, concluir que la acetona interactúa más que el acetonitrilo en este caso.

Para obtener más información, entendemos que sería necesario estudiar algunos hechos cuya importancia es indudable. Estos serían : (a) el estudio del comportamiento de los complejos que contienen ligantes oxígeno-donores en solventes de diferentes características a los efectos de compararlos con la acetona, acetonitrilo, DMS, DMF, etc.

(b) La búsqueda de otras especies tetraédricas en solución por elección adecuada de ligantes con sustituyentes voluminosos de este tipo y solventes con menor interacción, de clase(a) si es preciso.

(c) El estudio de los equilibrios entre especies octaédricas y tetraédricas en solución - como los encontrados en este trabajo y con objeto de evaluar constantes termodinámicas- a los efectos de compararlos con los obtenidos en la literatura para otros sistemas.

Todas estas sugerencias están dadas para enriquecer la información experimental que sostiene a la teoría de Drago cuyo modelo encuadra satisfactoriamente con el comportamiento de soluciones correspondientes a compuestos de coordinación.

3. EXPERIMENTAL

3.1. Preparación de los Complejos de Co(II) y Ni(II).

Los complejos de fórmula general $X_2[CoL_6]$ ($X = NO_3, Cl, Br, \frac{1}{2}SO_4$) de color rosado, los complejos verdes o amarillentos de fórmula $X_2[NiL_6]$ ($X = ClO_4, NO_3, Br, I$) y los complejos azules-violáceos de $[Co_4X_4][CoL_6]$ ($X = Cl, Br$) fueron preparados con rendimientos mayores del 60 % por lenta evaporación de mezclas estequiométricas de ligante y sales de Co(II) ó Ni(II) apropiadas, en metanol caliente. Los sólidos obtenidos, cristalinos en la mayoría de los casos, fueron filtrados, lavados con éter etílico y secados al vacío, con la excepción de los ioduros que se descomponen con liberación de I_2 .

En el caso del SO_4Co se observó que el sobrecalentamiento de las soluciones metanólicas produce la formación de un sólido insoluble que no contiene ligante coordinado.

En la mayoría de los casos se ensayó la síntesis usando etanol ó acetona, en lugar de metanol, lográndose aislar los complejos octaédricos sin mucha dificultad. La alta solubilidad de algunos ligantes, sumado a la competencia solvente-ligante (ver 2.2), conduce a la obtención

de sólidos únicamente cuando la evaporación es grande, lo que nos lleva a la impurificación de los complejos con los ligantes no coordinados o a la sal de Co(II) ó Ni(II) del cual se partió. En estos casos, se mejoraron los resultados por recristalización, disminuyendose consecuentemente el rendimiento.

Cuando se emplearon ligantes con sustituyentes voluminosos (N-dodecilurea, N,N'-difenilurea, N,N'-díciclohexilurea) se observó que al evaporar el solvente, se separó únicamente el ligante sin coordinar. Cuando se usaron solventes en los cuales estos ligantes son muy solubles (butanol, isobutanol), se llegó a la separación de la sal mezclada con el ligante libre.

La obtención de los complejos del tipo $[\text{CoX}_4][\text{CoL}_6]$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) puros fué, en general, muy difícil debido a la precipitación simultánea de complejos octaédricos del tipo $\text{X}_2[\text{CoL}_6]$. Los análisis de los pocos complejos que han sido obtenidos al estado puro figuran en la Tabla 3.1. En esa misma Tabla figuran, además, los datos analíticos de los complejos octaédricos de Co(II) sintetizados en el presente trabajo. En la Tabla 3.2 figuran los resultados de los análisis de C, H y N correspondientes a los complejos octaédricos de Ni(II).

Respecto a las tentativas de obtener complejos del tipo $[\text{NiX}_4][\text{NiL}_6]$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) puros, se observó en algu-

TABLA 3.1.

Datos de Análisis.

COMPUESTOS	Encontrados (%)				Teóricos (%)			
	Co	C	H	N	Co	C	H	N
$(NO_3)_2 [Co(MU)_6]$	9,2	22,9	5,9	31,3	9,45	23,1	5,8	31,45
$(NO_3)_2 [Co(ETU)_6]$	8,3	31,0	6,8	27,4	8,3	31,4	6,8	27,5
$(NO_3)_2 [Co(NNDETU)_6]$	6,7	41,0	8,1	-	6,7	41,0	8,25	-
$(NO_3)_2 [Co(NN'DMU)_6]$	-	30,1	7,5	26,6	-	30,4	6,8	27,5
$(NO_3)_2 [Co(EU)_6] \cdot 2H_2O$	-	28,8	5,7	26,6	-	29,4	5,5	26,7
$SO_4 [Co(MeU)_6]$	9,8	23,5	6,0	28,0	9,8	24,0	6,0	28,0
$SO_4 [Co(ETU)_6]$	8,2	32,5	7,1	24,3	8,6	31,6	7,1	24,6
$Cl_2 [Co(MeU)_6]$	10,0	-	-	-	10,2	-	-	-
$Cl_2 [Co(NNDETU)_6]$	7,1	43,8	8,8	-	7,1	43,6	8,8	-
$Cl_2 [Co(EU)_6] \cdot 2H_2O$	-	32,0	5,7	-	-	31,7	5,9	-
$Br_2 [Co(MU)_6]$	8,9	22,0	5,6	25,2	9,1	21,7	5,5	25,3
$Br_2 [Co(ETU)_6]$	7,9	29,0	6,5	22,3	7,9	28,9	6,5	22,45
$Br_2 [Co(NNDETU)_6] \cdot 2H_2O$	-	37,7	7,8	-	-	37,8	8,05	-
$CoCl_4 [Co(ETU)_6]$	14,9	27,6	6,1	21,5	14,95	27,4	6,1	21,3
$CoCl_4 [Co(NNDETU)_6]$	12,5	37,6	7,4	-	12,6	37,6	7,6	-
$CoCl_4 [Co(NN'DMU)_6]$	14,7	-	6,6	21,0	14,95	-	6,1	21,3
$CoBr_4 [Co(ETU)_6]$	12,2	22,6	5,1	17,2	12,2	22,4	5,0	17,4

TABLA 3.2

Datos de Análisis

COMPUESTOS	Encontrados (%)			Teóricos (%)		
	C	H	N	C	H	N
$(\text{ClO}_4)_2[\text{Ni}(\text{U})_6]$	12.1	3.9	27.2	11.7	3.9	27.2
$(\text{ClO}_4)_2[\text{Ni}(\text{ETU})_6]$	27.2	-	20.3	27.5	-	21.3
$(\text{ClO}_4)_2[\text{Ni}(\text{PU})_6]$	32.2	7.1	19.6	33.1	7.0	19.3
$(\text{ClO}_4)_2[\text{Ni}(\text{BU})_6]$	37.2	7.5	17.1	37.7	7.6	17.6
$(\text{NO}_3)_2[\text{Ni}(\text{ETU})_6]$	30.4	6.8	27.5	30.4	6.8	27.6
$(\text{NO}_3)_2[\text{Ni}(\text{PU})_6]$	36.9	7.9	25.0	36.3	7.6	24.7
$(\text{NO}_3)_2[\text{Ni}(\text{BU})_6]$	41.0	8.4	-	41.0	8.3	-
$\text{Br}_2[\text{Ni}(\text{ETU})_6]$	28.8	6.3	21.8	28.9	6.5	22.5
$\text{Br}_2[\text{Ni}(\text{PU})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	33.0	-	19.2	33.2	-	19.4
$\text{Br}_2[\text{Ni}(\text{BU})_6]$	38.6	7.8	18.2	39.35	7.9	18.4
$\text{I}_2[\text{Ni}(\text{ETU})_6]$ (a)	24.7	5.8	20.8	25.7	5.75	20.0
$\text{I}_2[\text{Ni}(\text{PU})_6]$ (a)	30.0	6.1	-	31.2	6.5	-
$\text{I}_2[\text{Ni}(\text{BU})_6]$ (a)	35.0	6.8	15.7	35.7	7.2	16.6

(a): Los complejos amarillos de I_2Ni con ureas sustituidas no pudieron ser recristalizados debido a la descomposición del ioduro, por lo que los análisis muestran diferencias apreciables en algunos casos, respecto del valor teórico. De cualquier modo, cualquier otra fórmula tentativa ($\text{I}_2\text{Ni} \cdot 4\text{L}$; $\text{I}_2\text{Ni} \cdot 3\text{L}$) no coincide con los valores hallados experimentalmente.

nos casos que, al mezclar cantidades estequiométricas de $X_2Ni(\text{anh})$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) con ligante y siguiendo la técnica descripta pero evaporando al vacío y en presencia de Cl_2Ca , se obtuvo una mezcla de cristales verdes y celestes, estos últimos en muy bajo rendimiento y con la particularidad de ser altamente higroscópicos lo que hizo imposible toda tentativa de análisis e identificación.

Los complejos octaédricos rosados $X_2[\text{CoL}_6]$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) fueron convertidos, por calentamiento cuidadoso, en productos azules higroscópicos. En general, los sólidos así obtenidos consistían en una mezcla de un compuesto azul tetraédrico de Co(II) y ligante libre parcialmente descompuesto. En los casos de los complejos $\text{Cl}_2[\text{Co(EU)}_6]$ y $\text{Br}_2[\text{Co(NNETU)}_6]$ fueron obtenidos resultados analíticos satisfactorios como se puede observar en la Tabla 3.3.

Los bromo y iodo sales de Ni(II) sufrieron cambios de color al ser calentadas, pero dichos cambios ocurrieron con descomposición del ligante libre ó la liberación de I_2 , no siendo posible estudiar a los complejos de Ni(II) con el calentamiento.

Los microanálisis de C, H y N que figuran en las Tablas 3.1 y 3.3 fueron hechos por el Dr. A. Bernhardt del Mikroanalytisches Laboratorium en el Max Planck Institut für Kohlenforschung. Los microanálisis de C, H y

TABLA 3.3

Datos de Análisis .

COMPUESTOS	Encontrados (%)				Teóricos (%)			
	C	H	N	Cl	C	H	N	Cl
Cl ₂ [Co(EU) ₆]·2H ₂ O	32,0	5,7	-	10,4	31,7	5,9	-	10,4
[Co(EU) ₂ Cl ₂] + 4EU	32,0	5,7	-	10,6	32,4	5,6	-	10,9
Br ₂ [Co(NNDETU) ₆]·2H ₂ O	37,7	7,8	-	-	37,8	8,05	-	-
[Co(NNDETU) ₆ Br ₂] + + 4 NNDETU	38,4	7,7	17,8	-	39,3	7,9	18,3	-

NOTA : Los complejos octaédricos de esta
 Tabla así como también los complejos
 (NO₃)₂ Co(EU)₆·2H₂O y Br₂ Ni(PU)₆·2H₂O
 al ser secados en P₂O₅ al vacío acusan
 pérdida de agua que corresponde cuanti-
 tativamente a 2 moléculas de agua por
 molécula de complejo en todos los casos.

N que figuran en la Tabla 3.2 fueron hechos por la Dra. B.B. de Deferrari, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Buenos Aires.

3.2. Intentos de Síntesis de Complejos de Co(II) ó Ni(II) con los Iones ClO_4^- y NO_3^- Coordinados.

En años recientes se han sintetizado numerosos complejos de Ni(II) y Co(II) que contienen los iones ClO_4^- y NO_3^- coordinados, siendo los datos que se obtiene mediante la espectroscopía infrarroja una prueba indudable de la coordinación de dichos aniones (86)(40)(87).

Análogamente al ión sulfato (88)(89), cuando el perclorato se coordina como ligante monodentado, baja su simetría efectiva puntual de T_d a C_{3v} , siendo entonces permitida, debido a los cambios en las reglas de selección, la transición $X - O$ totalmente simétrica (ν_s) y notándose un desdoblamiento en la banda triplemente degenerada correspondiente al estiramiento $X - O$ (ν_{as}) del ión libre (40). Por otro lado, al coordinarse por dos átomos de oxígeno como ligante bidentado, baja la simetría de C_{3v} a C_{2v} y, además de aparecer la banda ν_s , se observa un desdoblamiento de la

bandas ν_{as} en tres bandas. Estos hechos fueron observados por Hathaway y colaboradores (87) en un estudio sobre sales del tipo $(ClO_4)_2M \cdot 2H_2O$ ($M = Ni, Mn, Co$ y Cu).

Con los nitratos, el problema es cualitativamente análogo, con la diferencia de que el ión nitrato pertenece a un grupo puntual de simetría menor, C_{3v} . Además se conocen complejos que contienen el grupo ν_{as} desde mucho antes y su comportamiento como ligante está mejor estudiado (86).

La conclusión a que se llega es que para que los oxianiones actúen como ligantes deben tener:

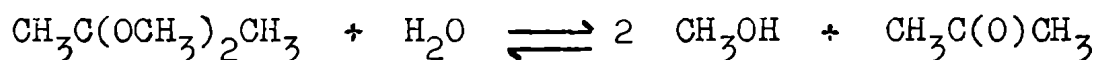
- (a) poca competencia con el solvente y/o ligantes presentes en el medio, y
- (b) una densidad de carga positiva apreciable en el metal central.

A diferencia de los ligantes N ó S-donores, los ligantes O-donores estudiados son "duros" en el sentido de Pearson (56) ó de clase "a" (55), y no favorecerán la coordinación de ningún oxianión empleando las técnicas que, al menos, se aconseja en estos casos.

Así, se disolvió $(ClO_4)_2M \cdot 6H_2O$ ó $(NO_3)_2M \cdot 6H_2O$ ($M = Co(II), Ni(II)$) en 2-2-dimetoxipropano caliente (77) (90) y se lo mezcló con ligante disuelto en una mezcla que consistía en 4 partes de metanol y 1 parte de 2-2-dimetoxipropano caliente, guardándose una relación $M^{++} : L = 1 : 4$.

Se concentró por evaporación al vacío en desecador que contenía Cl_2Ca y, en muchos casos, se obtuvieron cristales que no contenían perclorato ó nitrato coordinado como lo revelaron los espectros infrarrojos efectuados. Este tratamiento se ensayó para varias ureas sustituidas con resultado negativo. Por este método se encontró, también, $(\text{ClO}_4)_2[\text{Ni}(\text{urea})_6]$, el único complejo con urea no sustituida que se pudo obtener. Los datos de análisis figuran en la Tabla 3.2.

El uso de 2-2-dimetoxipropano como solvente data de pocos años y su utilidad principal reside en el hecho de que asegura la ausencia de agua en la solución de acuerdo a la siguiente reacción (90) :



3.3. Instrumentos Usados.

Espectros de Sólidos :

i) Reflexión Difusa . Estos espectros fueron obtenidos entre 400 y 750 μm , empleando un accesorio standard de reflexión normal adicionado al espectrofotómetro Perkin Elmer 137-UV y entre 550 y 1200 μm mediante un espectrofotómetro Beckman DU, provisto de un accesorio standard

de reflexión difusa integrada. En ambos casos se usó CO_3Mg como sustancia reflectora de referencia.

ii) Emulsiones . Los espectros de sólidos se obtuvieron también en forma de emulsiones de aceite de Nujol sobre un soporte de papel de filtro, (62) mediante el uso de los espectrofotómetros Perkin Elmer 137-UV para las regiones del ultravioleta y visible, y Beckman DK-2, para las regiones del visible e infrarrojo cercano. La coincidencia entre los resultados obtenidos en i) y ii) es aceptable.

Espectros Infrarrojos.

Los espectros infrarrojos fueron obtenidos empleando un espectrofotómetro Beckman IR-5 con óptica de ClNa . En algunos casos se empleó un espectrofotómetro Beckman IR-9 con óptica de BrK . Las muestras sólidas fueron estudiadas en forma de emulsiones en aceite de Nujol o Halocarbon y se usaron ventanas de ClNa .

Susceptibilidades Magnéticas.

Las medidas de susceptibilidades magnéticas fueron determinadas empleando una balanza de Gouy de diseño convencional, con campos magnéticos del orden de 6000 gauss y piezas polares de 10 cm de diámetro. Se usó $[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ Hg como calibrante, procediéndose según las indicaciones dadas

por Figgis y Lewis (20¹). Los valores medidos fueron corregidos por diamagnetismo mediante el uso de las constantes de Pascal, pero no fueron corregidos por paramagnetismo independiente de la temperatura. Las medidas se realizaron a temperatura ambiente.

Espectros de Soluciones.

Los espectros de soluciones fueron obtenidos empleando un espectrofotómetro Perkin Elmer 137-UV, para el rango de 300 a 750 m μ , con celdas de cuarzo de 1,4 ó 8 cm, según las condiciones de absorción y un espectrofotómetro Beckman DK-2 para el rango de 750 a 2000 m μ , con celdas de cuarzo de 1 ó 4 cm en algunos casos.

Conductividades.

Estas mediciones se efectuaron empleando un puente de conductividad de marca Industrial Instruments, modelo RC-16 B 2, a 25°C.

BIBLIOGRAFIA.

1. A. Werner, Z. Anorg.Chem., 3, 267 (1893).
2. G.N. Lewis, J. Am. Chem.Soc., 38, 762 (1916).
3. N.V. Sidgwick, "The Electronic Theory of Valency", Clarendon Press, Oxford, (1927).
4. F.J. Garrick, Phil.Mag., (a) 9, 131 (1930) ;
(b) 10, 71 (1930) ;
(c) 11, 741 (1931) ;
(d) 14, 914 (1932).
5. L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond", 3^a Ed., Cornell University Press, Ithaca, N.Y. (1960).
6. H. Bethe, Ann. Physik, (5), 3, 135 (1929).
7. W.G. Penney y R. Schlapp, Phys.Rev., 41, 194 (1932).
8. R. Schlapp y W.G. Penney, Ibid., 42, 666 (1932).
9. J.H. Van Vleck, J.Chem.Phys., 3, 807 (1935).
10. C.J. Ballhausen y C.K. Jörgensen, Acta Chem. Scand., 9, 137 (1955).
11. L.E. Orgel, 10^e Conseil de l'Institut International de Chimie Solvay, 289 (1956). Brussels ; Stoops.
12. O. Bostrup y C.K. Jörgensen, Acta Chem.Scand. 11, 1223 (1957).
13. R.J. Wolfsberg y L. Helmholz, J.Chem.Phys., 20, 837 (1952).
14. H.C.A. King, E. Körös y S.M. Nelson, J.Chem.Soc., 5449 (1963) ; 4832 (1964).
15. S.M. Nelson y T.M. Shepherd, Ibid., 3276 (1965).

16. P. George y D.S. McClure, en "Progress in Inorganic Chemistry", Vol. 1 pg. 381, Interscience Publishers, New York, (1959).
17. R.P. Held y D.E. Goldberg, Inorg.Chem., 2, 585 (1963).
18. C.J. Ballhausen, "Introduction to Ligand Field Theory", McGraw-Hill, New York, 1962.
19. F.A. Cotton y G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", Interscience Publishers, New York, 1962, 3^a parte, pg. 493.
20. T.M. Dunn, en "Modern Coordination Chemistry", editado por J. Lewis y R.G. Wilkins, Interscience Publishers, New York, (1960), pg. 229.
- 20'. B.N. Figgis y J. Lewis, en "Modern Coordination Chemistry", editado por J. Lewis y R.G. Wilkins, Interscience Publishers, New York, (1960), pg. 400.
21. R.L. Carlin, "Transition Metal Chemistry", Vol. 1, Cap. 1, Marcel Dekker, New York (1965).
22. H.N. Russel y F.A. Saunders, Astrophys. J., 61, 38 (1925).
23. J.C. Slater, "Quantum Theory of Atomic Structure", Vol. 1 McGraw-Hill, New York (1960).
24. E.U. Condon y G.H. Shortley, "The Theory of Atomic Spectra", 2^a ed., Cambridge University Press, London (1953).
25. H. Eyring, J. Walter y G.E. Kimball, "Quantum Chemistry", 10^a ed., John Wiley & Sons, New York, (1961).
26. C.K. Jørgensen, "Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes", Pergamon Press, London, (1961).
27. Y. Tanabe y S. Sugano, J.Phys.Soc.Japan, 9, 753 (1954).
28. A. Abragam y M.H.L. Price, Proc.Roy.Soc. (London), A-206, 175 (1951).

29. J.H.E. Griffits y J. Owen, *Ibid.*, A-213, 459 (1952).
30. A.D. Liehr, *J.Phys.Chem.*, 67, 1314 (1963).
31. J. Ferguson, *J.Chem.Phys.*, 39, 116 (1963).
32. J. Ferguson, D.L. Wood y K. Knox, *Ibid.*, 39, 881 (1963).
33. J.R. Miller, en "Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry", Vol. 4, pg. 133, Academic Press, New York (1962).
34. C.K. Jørgensen, *Acta Chem.Scand.*, 8, 1495 (1954).
35. S. Koide, *Phil.Mag.*, 4, 243 (1959).
36. R.S. Nyholm y M.L. Tobe, en "Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry", Vol. 5, pg. 1, Academic Press, New York, (1963).
37. F. Basolo y R.G. Pearson, "Mechanisms of Inorganic Reactions", John Wiley, New York, (1958).
38. D.P. Graddon y E.C. Watton, *Aust. J.Chem.*, 18, 507 (1965).
39. R.S. Nyholm, N.S. Gill, G.A. Barclay, T.I. Christie y P.J. Pauling, *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 18, 88 (1961).
40. K. Nakamoto, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", John Wiley & Sons Inc., New York, London, (1963).
41. L.J. Bellamy, "The Spectra of Complex Molecules", John Wiley & Sons, New York, (1958).
42. W.E. Bull, S.K. Madan y J.H. Willis, *Inorg.Chem.*, 2 303 (1963).
43. R.S. Drago, D.W. Meek, M.D. Joesten y L. LaRoche, *Ibid.*, 2, 124 (1963).
44. J.H. Bright, R.S. Drago, D.M. Hart y S.K. Madan, *Ibid.*, 4, 18 (1965).

45. C.S. Kraihanzel y S.C. Grenda, *Ibid.*, 4, 1037 (1965).
46. R.J. Berni, R.R. Benerito, W.M. Ayres y H.B. Jonassen, *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 25, 807 (1963).
47. L. Calvaca, M. Nardelli y L. Coghi, *Gazz.Chim.Ital.*, 87 903 (1957).
48. R.L. Middaugh, R.S. Drago y R.S. Niedzielski, *J.Am.Chem. Soc.*, 86, 838 (1964).
49. R.B. Penland, S. Mizushima, C. Curran y J.V. Quagliano, *Ibid.*, 79, 1575 (1957).
50. R. Eskenazi, J. Raskovan y R. Levitus, observaciones no publicadas.
51. F.A. Cotton, R.D. Barnes y E. Bannister, *J.Chem.Soc.*, 2199 (1960).
52. M.D. Joesten y R.S. Drago, *J.Am.Chem.Soc.*, 84, 2037 (1962).
53. R.S. Drago y D.A. Wenz, *Ibid.*, 84, 526 (1962).
54. R.S. Drago, D.A. Wenz y R.L. Carlson, *Ibid.*, 84, 1106 (1962).
55. S. Ahrland, J. Chatt, y N.R. Davies, *Q.Rev.Chem.Soc.*, 12, 265 (1958).
56. R.E. Pearson, *J.Am.Chem.Soc.*, 85, 3533 (1963).
57. T. Uno y K. Machida, *Bull.Chem.Soc.Japan*, 34, 551 (1961).
58. C.K. Jørgensen, *Acta Chem.Scand.*, 9, 1362 (1955).
59. C.K. Jørgensen, *Ibid.*, 10, 887 (1956).
60. F.A. Cotton y R. Francis, *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 17, 62 (1961) y la bibliografía citada allí.
61. F.A. Cotton, D.M.L. Goodgame y M. Goodgame, *J.Am.Chem. Soc.*, 83, 4690 (1961).

62. R.H. Lee, E. Griswold y J. Kleinberg, *Inorg.Chem.*, 3, 1278 (1964).
63. G.J. Janz, A.E. Marcinkowsky y H.V. Venkatesetty, *Electr. Acta*, 8, 867 (1963).
64. L. Pauling, *J.Chem.Soc.*, 1461 (1948).
65. J.T. Donoghue y R.S. Drago, *Inorg.Chem.*, 2, 572 (1963).
66. D.W. Meek y R.S. Drago, *J.Am.Chem.Soc.*, 83, 4322 (1961).
67. R.S. Drago, R.L. Carlson y K.F. Purcell, *Inorg.Chem.*, 4, 15 (1965).
68. R.J. Kern, *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 25, 5 (1963).
69. D.A. Fine, *Inorg.Chem.*, 4, 345 (1965).
70. D.A. Fine, *ibid.*, 5, 197 (1966).
71. S. Buffagni y T.M. Dunn, *J.Chem.Soc.*, 5105 (1961).
72. D.F. Evans, C.Zawoyski y R.L. Kay, *J.Phys.Chem.*, 69, 3878 (1965).
73. L.I. Katzin y E. Gebert, *J.Am.Chem.Soc.*, 72, 5455 (1950).
74. D.A. Fine, *Ibid.*, 84, 1139 (1962).
75. F.J.C. Rossotti y H. Rossotti, "The Determination of Stability Constants", McGraw-Hill Books, New York, (1961).
76. D.A. Robinson y R.H. Stokes, "Electrolyte Solutions", 2^a Ed., Butterworth and Co., London (1959).
77. M.R. Rosenthal y R.S. Drago, *Inorg.Chem.*, 4, 840 (1965).
78. D.M.L. Goodgame y L.M. Venanzi, *J.Chem.Soc.*, 616 (1963).
79. R.S. Drago, D.W. Meek, R. Longhi y M.D. Joesten, *Inorg.Chem.*, 2, 1056 (1963).
80. R. Longhi y R.S. Drago, *Ibid.*, 4, 11 (1965).

81. G. Yagupsky y R. Levitus, *Ibid.*, 4, 1589 (1965).
82. M. Nardelli y L. Coghi, *Gazz.Chim.Ital.*, 88, 355 (1958).
83. A.B.P. Lever, J. Lewis y R.S. Nyholm, *J.Chem.Soc.*,
1235 (1962).
84. M. Ciampolini, *Inorg.Chem.*, 5, 35 (1966).
85. M. Ciampolini y N. Nardi, *Ibid.*, 5, 41 (1966).
86. C.C. Addison y N. Logan, en "Advances in Inorganic
Chemistry and Radiochemistry", Vol. 6, pg. 72,
Academic Press, New York, (1964).
87. B.J. Hathaway, D.G. Holah y M. Hudson, *J.Chem.Soc.*,
4586 (1963).
88. F.A. Cotton, O.D. Faut y J.T. Mague, *Inorg.Chem.*, 3,
17 (1964).
89. G. Yagupsky y R. Levitus, *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 27, 263
(1965).
90. K. Starke, *Ibid.*, 11, 77 (1959).

~~10/2/66~~

Levitus