

Curso 1995/96  
CIENCIAS Y TECNOLOGÍAS

RITA HERNÁNDEZ MOLINA

Estudio sobre la capacidad coordinante  
de Bases de Schiff derivadas  
de *orto-* y *meta*-fenilendiaminas

Directores  
ALFREDO MEDEROS PÉREZ  
PEDRO GILI TRUJILLO



SOPORTES AUDIOVISUALES E INFORMÁTICOS  
Serie Tesis Doctorales

Quiero hacer constar mi agradecimiento a los profesores Alfredo Mederos Pérez y Pedro Gili Trujillo, bajo cuya dirección se ha realizado este trabajo.

Asimismo, mi gratitud al Dr. Sixto Domínguez Roldán y a Joaquín Sanchiz por su inestimable ayuda durante la realización de esta Tesis.

Igualmente, mi más sincero agradecimiento al Dr Francesc Lloret Pastor de la Universidad de Valencia, por la realización de las medidas magnéticas en función de la temperatura y por su desinteresada colaboración en la discusión de los resultados.

Quiero, también, mostrar mi agradecimiento al Dr. Pedro Núñez Coello de este Departamento y a los Dres. G. Germain y T. Debaerdemaeker de la Universidad de Lovaina por su colaboración en la resolución de las estructuras Ni(sal-3,4-toluen) y Fe(sal-*o*-phen)Cl. A los Dres. Xavier Solans y M. Font-Bardía, ambos de La Universidad Barcelona y a la Dra. Catalina Ruiz-Pérez de la Universidad de La Laguna por la resolución de las estructuras [Fe(3-EtO-sal-3,4-toluen)imd<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>, [Fe(3-MeO-4-Cl-*o*-phen)imd<sub>2</sub>]-ClO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O y Co<sub>2</sub>(sal-*m*-phen)<sub>2</sub>·CHCl<sub>3</sub>, y al Dr. Alfonso Castiñeiras de la Universidad de Santiago por su colaboración en la determinación por difracción de rayos X, de la estructura cristalina del complejo [Fe(3-MeO-sal-1,2-propen)imd<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>.

Mi gratitud a la Dra Ana Crespo Irizar de la Universidad de Pamplona por su desinteresada colaboración en la realización de algunos de los análisis elementales que se incluyen en esta Memoria y a Carlos Martín Hernández su colaboración "informática" durante la redacción de este trabajo.

Finalmente quiero mostrar mi agradecimiento a todos los miembros del Departamento de Química Inorgánica por la colaboración y el estímulo prestados durante estos años.

*A Antonio*  
*A mi madre*

<b>Introducción</b> .....	1
---------------------------	---

**CAPITULO I. Sección experimental**

I.1. Disoluciones y reactivos utilizados.....	19
I.2. Síntesis de las bases de Schiff.....	20
I.3. Identificación de las bases de Schiff.....	24
I.4. Aparatos y procedimientos.....	25
I.4.1. Dispositivo empleado en las valoraciones potenciométricas.....	25
I.4.2. Toma de datos en la valoración automática.....	27
I.5. Medida del potencial en DMSO.....	30
I.6. Calibrado del electrodo combinado.....	32
I.7. Equilibrios de formación de complejos. Ecuaciones fundamentales.....	34
I.8. Método de cálculo: Programa SUPERQUAD.....	37
I.9. Diagramas y representaciones gráficas.....	40
Referencias.....	41

**CAPITULO II. Estudios en disolución de bases de Schiff  
derivadas de *orto*-fenilendiaminas**

II.1. Introducción.....	43
II.2. Estudio espectrofotométrico de los ligandos H <sub>2</sub> sal-3,4-toluen y H <sub>2</sub> sal- <i>o</i> -phen en DMSO-agua 80:20 p/p.....	45
II.3. Constantes de ionización de los ligandos H <sub>2</sub> sal- <i>o</i> -phen, H <sub>2</sub> sal-3,4-toluen y H <sub>2</sub> sal-4-Cl- <i>o</i> -phen .....	46
III.3.1. Parte experimental	
III.3.2. Resultados y discusión.....	46
II.4. Estudio de la hidrólisis del Fe(III) en DMSO:agua 80:20 p/p .....	51
II.5. Constantes de estabilidad de las especies complejas formadas por H <sub>2</sub> sal- <i>o</i> -phen con Fe(III), Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II), Mg(II) y Ca(II), H <sub>2</sub> sal-3,4-toluen con Ni(II), Co(II), Zn(II),	



Cd(II), Mg(II) y Ca(II) y de H <sub>2</sub> sal-4-Cl- <i>o</i> -phen con Co(II), Zn(II), Ca(II) y Mg(II) .....	52
II.5.1. Parte experimental .....	52
II.5.2. Resultados y discusión .....	53
II.5.3. Diagramas de distribución de especies .....	62
Referencias .....	68

### CAPITULO III. Síntesis y estructura del complejo

#### Fe(sal-*o*-phen)Cl

III.1. Introducción .....	71
III.2. Síntesis del complejo Fe(sal- <i>o</i> -phen)Cl .....	72
III.3. Estudios espectroscópicos .....	73
III.3.1. Espectro infrarrojo .....	73
III.3.2. Espectro de masas .....	74
III.4. Determinación de la estructura cristalina por difracción de rayos X del complejo Fe(sal- <i>o</i> -phen)Cl .....	75
III.5. Discusión de la estructura .....	80
Referencias .....	87

### CAPITULO IV. Síntesis y estructura del complejo

#### Ni(sal-3,4-toluen)· 1.5 CHCl<sub>3</sub>

IV.1. Introducción .....	89
IV.2. Síntesis del complejo Ni(sal-3,4-toluen)· 1.5 CHCl <sub>3</sub> .....	89
IV.3. Estudios espectroscópicos .....	90
IV.3.1. Espectro infrarrojo.....	90
IV.3.2. Espectro de masas .....	91
IV.3.3. Espectro electrónico .....	91
IV.4. Determinación por difracción de rayos X de la estructura cristalina del complejo Ni(sal-3,4-toluen)· 1.5 CHCl <sub>3</sub> .....	93

IV.5. Discusión de la estructura.....	95
Referencias .....	103

## CAPITULO V. Estudios en disolución de bases de Schiff derivadas de *m*-fenilendiaminas

V.1. Introducción.....	105
V.2. Estudio espectrofotométrico de los ligandos H <sub>2</sub> sal- <i>m</i> -phen, H <sub>2</sub> sal-2,4-toluen y H <sub>2</sub> sal-2,6-toluen en DMSO-agua 80:20 p/p.....	106
V.3. Constantes de ionización de los ligandos H <sub>2</sub> sal- <i>m</i> -phen, H <sub>2</sub> sal- 2,4-toluen y H <sub>2</sub> sal-2,6-toluen.....	107
V.3.1. Parte experimental .....	107
V.3.2. Resultados y discusión .....	109
V.4. Determinación de las constantes de estabilidad de las especies complejas formadas por los ligandos H <sub>2</sub> sal- <i>m</i> -phen, H <sub>2</sub> sal-2,4- toluen y H <sub>2</sub> sal-2,6-toluen con Cu(II), Ni(II), Co(II) y Zn(II).....	112
V.4.1. Parte experimental .....	112
V.4.2. Resultados y discusión .....	113
V.4.3. Diagramas de distribución de especies.....	125
Referencias .....	132

## CAPITULO VI. Estudios en estado sólido de complejos de bases de Schiff derivadas de *m*-fenilendiaminas

VI.1. Introducción .....	133
VI.2. Síntesis de los complejos Cu <sub>2</sub> (sal- <i>m</i> -phen) <sub>2</sub> , Co <sub>2</sub> (sal- <i>m</i> -phen) <sub>2</sub> , Ni <sub>2</sub> (sal- <i>m</i> -phen) <sub>2</sub> ·4 H <sub>2</sub> O, Cu <sub>2</sub> (sal-2,4-toluen) <sub>2</sub> , Co <sub>2</sub> (sal-2,4- toluen) <sub>2</sub> · 4 H <sub>2</sub> O, Ni <sub>2</sub> (sal-2,4-toluen) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O, Cu <sub>2</sub> (sal-2,6- toluen) <sub>2</sub> , Co <sub>2</sub> (sal-2,6-toluen) <sub>2</sub> y Ni <sub>2</sub> (sal-2,6-toluen) <sub>2</sub> .....	134

VI.3. Espectros espectroscópicos .....	135
VI.3.1. Espectros infrarrojos .....	135
VI.3.2. Espectros de masas .....	136
VI.3.3. Espectros electrónicos .....	137
VI.4. Determinación por difracción de rayos X de la estructura cristalina del complejo $\text{Co}_2(\text{sal-}m\text{-phen})_2 \cdot \text{CHCl}_3$ .....	139
VI.5. Discusión de la estructura .....	140
VI.6. Medidas magnéticas .....	147
VI.6.1. Conceptos básicos.....	147
VI.6.2. Resultados y discusión.....	151
Referencias .....	168

**CAPITULO VII. Síntesis, estructura y propiedades magnéticas  
de complejos de Fe(III) del tipo  
Fe(Schiff base) $L_2$ ]Y**

VII.1. Introducción.....	169
VII.1.1. Conceptos básicos de la transición de spin.....	169
VII.1.2. Sistemas que presentan transición de spin .....	171
VII.1.3. Técnicas experimentales utilizadas en el estudio de la transición de spin.....	173
VII.1.4. Comportamiento de la transición en estado sólido .....	175
VII.1.5. Factores que afectan a la transición de spin .....	179
VII.1.6. Cambios estructurales que acompañan a la transición de spin.....	180
VII.1.7. Mecanismo de la transición de spin: aspectos termodinámicos .....	181
VII.1.8. Transición de spin en compuestos de Fe(III) .....	184
VII.1.9. Objetivos y motivación.....	196
VII.2. Sección experimental.....	198
VII.2.1. Síntesis de los productos de partida .....	198

<b>VII.2.2. Síntesis de los aductos de Fe(III) con bases de Lewis.....</b>	199
<b>VII.2.3. Análisis elementales de los complejos [Fe(Schiff base)imd<sub>2</sub>]Y.....</b>	200
<b>VII.3. Observaciones sobre la síntesis y aislamiento de los compuestos .....</b>	201
<b>VII.4. Determinación por difracción de rayos-X de las estructuras cristalinas de los complejos [Fe(3-EtO-sal-3,4-toluen)-imd<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> (1), [Fe(3-MeO-sal-4-Cl-o-phen)-imd<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (4A) y [Fe(3-MeO-sal-1,2-propen)imd<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> (5).....</b>	205
<b>VII.5. Discusión de las estructuras cristalinas .....</b>	207
<b>VII.5.1. Estructura cristalina del compuesto (1) .....</b>	207
<b>VII.5.2. Estructura cristalina del compuesto (4A).....</b>	214
<b>VII.5.3. Estructura cristalina del compuesto (5) .....</b>	221
<b>VII.6. Espectros infrarrojos.....</b>	227
<b>VII.7. Medidas magnéticas .....</b>	230
<b>Referencias.....</b>	242
<b>Conclusiones .....</b>	249
<b>Apéndice .....</b>	256

## Introducción

Desde la definición por Alfred Werner<sup>1</sup> en 1893 del concepto de compuesto de coordinación o “complejo”, la Química de la Coordinación ha sufrido un impresionante desarrollo<sup>2</sup> que va desde la Química de la Coordinación Clásica<sup>3</sup> hasta la Química Supramolecular de Lehn.<sup>4,5</sup> En el desarrollo de la citada Química de la Coordinación Clásica, uno de los tipos de ligandos más significativos han sido las bases de Schiff,<sup>6</sup> así denominadas por ser Schiff<sup>7</sup> el primero que reportó su preparación. Se trata de ligandos polidentados acíclicos<sup>6</sup> resultado de la condensación de aminas primarias con aldehídos y/o cetonas, que dan productos conocidos como iminas que contienen el doble enlace C=N, del tipo  $RR'C = N-R''$ . Esta reacción directa es el método más común de preparación, aunque han sido revisados ampliamente otros métodos.<sup>8</sup> En la formación de complejos quelatos tanto en la química de la coordinación de metales de transición como de los elementos de los grupos principales, las bases de Schiff han jugado un importante papel como modelos estereoquímicos tanto por su accesibilidad preparativa como por su variabilidad estructural<sup>6, 9-23</sup>.

Sin embargo, en la estrategia de preparación de estos complejos quelatos, son pocas las bases de Schiff que se han preparado y caracterizado previamente en estado no complejo.<sup>6</sup> Por inestabilidad de la base de Schiff correspondiente, la mayoría de este tipo de complejos se han preparado por otros procedimientos.<sup>6, 9-23</sup> Así por ejemplo, muchos complejos metálicos que contienen la base de Schiff N,N'-etilenbis(salicilidenimina), simbolizada, H<sub>2</sub>salen, pueden obtenerse directamente por reacción entre iones metálicos, salicilaldehídos y etilendiamina.<sup>24</sup>

Desde el punto de vista de su capacidad coordinante y quelante, las bases de Schiff tetradentadas, especialmente las que contienen el grupo dador N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, resultado de la condensación de diaminas alifáticas como la etilendiamina y similares con la acetilacetona o con el aldehído salicílico han sido de las más ampliamente estudiadas.<sup>6</sup> Especial atención han merecido<sup>6, 9, 11, 13</sup> los complejos del tipo M(salen) y M(acacen), donde H<sub>2</sub>acacen = N,N'-etilenbis(β-acetilacetona-imina). Dentro de ellos se ha puesto gran interés en complejos que son eficientes transportadores del oxígeno molecular, especialmente de Co(II).<sup>6, 13, 14, 25-30</sup> Estos quelatos MN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> adoptan una configuración esencialmente *cis* plana, que en algunos casos especiales se distorsiona hacia la forma tetraédrica.<sup>9, 11, 13, 22, 23</sup> Algunos de estos complejos como [Cu(salen)]<sub>2</sub><sup>31</sup> y [Co(salen)]<sub>2</sub><sup>32</sup>, se han obtenido como especies diméricas μ-O-puente con el metal pentacoordinado.



Menos estudios se han efectuado para bases de Schiff tetradentadas derivadas de diaminas aromáticas que contienen el grupo dador  $N_2O_2$ . Como es bien sabido y ponen de manifiesto sus constantes de protonación,<sup>33, 34</sup> las diaminas aromáticas son menos básicas que las diaminas alifáticas. Esta menor basicidad de los átomos de nitrógeno de las diaminas aromáticas se trasladará a las bases de Schiff derivadas, y por consiguiente a su capacidad coordinante. Ahora bien, un factor más decisivo que la basicidad de los átomos de nitrógeno, es la posición de estos átomos en posiciones *orto*, *meta* o *para* en la diamina. Esta decisiva influencia ha sido puesta de manifiesto para ácidos tetrametilcarboxílicos derivados de diaminas aromáticas, tanto en los estudios de su capacidad coordinante en solución, como en la determinación de las estructuras cristalinas de complejos sólidos mediante difracción de rayos-X.

En efecto, en el caso de ácidos diaminotetrametilcarboxílicos derivados de *orto*-fenilendiaminas, la mayor proximidad de los átomos de nitrógeno permite la coordinación simultánea de ambos a un mismo catión metálico, formando complejos fuertes, monómeros del tipo ML (ligandos  $H_4L$ ), tal como se ha puesto de manifiesto mediante la determinación de las estructuras cristalinas por difracción de rayos-X de los complejos del ácido *o*-fenilendiamino- $N,N,N',N'$ -tetraacético (*o*-PhDTA) con Co(II),<sup>35</sup> Mn(II),<sup>36</sup> Zn(II),<sup>37</sup> Cu(II),<sup>38</sup> Cd(II),<sup>39</sup> Mg(II)<sup>40</sup> y Fe(III),<sup>41</sup> del ácido 3,4-toluendiamino- $N,N,N',N'$ -tetraacético (3,4-TDTA) con Zn(II)<sup>42</sup> y Fe(III);<sup>43</sup> y del ácido 4-Cl-*o*-fenilendiamino- $N,N,N',N'$ -tetraacético (4-Cl-*o*-PhDTA) con Co(II)<sup>44</sup> y Fe(III).<sup>45</sup> Estos resultados se confirman mediante estudios de la capacidad coordinante en solución acuosa de los ácidos *o*-PhDTA, 3,4-TDTA y 4-Cl-*o*-PhDTA.<sup>46-52</sup> Se forman complejos muy estables del tipo ML, pues ambos grupos iminodiacéticos están enlazados al mismo catión metálico. Por otra parte, los ácidos diaminotetrametilcarboxílicos derivados de *meta*- o *para*-fenilendiaminas sólo pueden coordinar un átomo de nitrógeno a un mismo catión metálico. Estos ligandos pueden, por tanto, coordinar en dos esferas como ha sido probado mediante la preparación de especies bimetalicas del tipo  $M_2L$  en estado sólido<sup>53, 54</sup> para los ácidos *meta*-fenilendiamino- $N,N,N',N'$ -tetraacético (*m*-PhDTA) y *para*-fenilendiamino- $N,N,N',N'$ -tetraacético (*p*-PhDTA). Puesto que en las especies  $M_2L$  sólo un grupo iminodiacético, potencialmente tridentado está unido al catión metálico, éste completa la coordinación con moléculas de disolvente (agua en el complejo  $Cu_2L$ <sup>54</sup>) o átomos de oxígeno de grupos carboxílicos coordinados.<sup>54</sup> La insaturación coordinativa del catión metálico enlazado a un solo grupo iminodiacético, puede resolverse uniéndose a otro grupo iminodiacético, de la siguiente manera:

- a) En el caso de los derivados de *meta*-fenilendiaminas, la especial conformación del ligando permite, en la relación ligando:metal 1:1, la formación de complejos monómeros del tipo ML, con el metal ligado a un solo grupo iminodiacético y la formación de especies dimeras del tipo  $M_2L_2$ , en las que el ligando actúa como puente y cada átomo metálico está ligado a dos grupos iminodiacetato de ligandos diferentes, tal como se ha puesto de manifiesto, tanto en estudios en solución acuosa para el ácido *m*-PhDTA con Co(II),<sup>55</sup> Ni(II),<sup>56</sup> y Cu(II),<sup>57</sup> como en la determinación de las estructuras cristalinas de los complejos dímeros  $Co_2L_2$  y  $Cu_2L_2$ .<sup>57</sup> La comprobación de la formación de estas especies dimeras, se ha efectuado también para el ácido 2,6-toluendiamino-N,N,N',N'-tetraacético (2,6-TDTA), en disolución acuosa<sup>58</sup> y para el ácido 2,4-toluendiamino-N,N,N',N'-tetraacético (2,4-TDTA), tanto en solución acuosa,<sup>59</sup> como en la determinación estructural, mediante difracción de rayos-X, de los complejos dímeros  $Ni_2L_2$ ,<sup>59</sup>  $Cu_2L_2$ <sup>59</sup> y  $Zn_2L_2$ .<sup>60</sup> La insaturación coordinativa del ion metálico central también puede resolverse mediante la formación de especies con exceso de ligando, del tipo  $ML_2$ , con el catión metálico enlazado a grupos iminodiacetato de ligandos diferentes, tal como se ha encontrado en solución acuosa para el Cu(II) con el ácido *m*-PhDTA.<sup>61</sup>
- b) La posición *para* de los grupos iminodiacéticos en los ligandos derivados de *para*-fenilendiaminas, hace aún más versátil la formación de complejos: monómeros ML o polímeros  $M_nL_n$  en la relación ligando:metal 1:1; bimetálicos  $M_2L$  o polímeros  $M_{n+1}L_n$ , con exceso de catión metálico; y monómeros  $ML_2$  o polímeros  $M_nL_{n+1}$  con exceso de ligando. En todos los casos son posibles diferentes grados de protonación. La formación de diferentes tipos de complejos polímeros de esta clase ha sido comprobada en solución acuosa mediante estudios de la capacidad coordinante del ácido *p*-PhDTA<sup>62</sup> con Ni(II), Cu(II), Co(II), Zn(II) y Cd(II). También se ha obtenido y determinado su estructura por difracción de rayos X, el dímero  $Na_4[Co_2(p\text{-PhDTA})] \cdot 8H_2O$ .<sup>62</sup> La formación de especies monómeras con exceso de ligando, del tipo  $ML_2$  y especies bimetálicas  $M_2L$ , también ha sido comprobado para el ácido 2,5-toluendiamino-N,N,N',N'-tetraacético (2,5-TDTA)<sup>63</sup> con el Cu(II).

Esta decisiva influencia de la posición de los átomos de nitrógeno en los agentes complejantes derivados de fenilendiaminas, también se ha comprobado en el caso de las bases de Schiff: análogamente a las bases de Schiff derivadas de la etilendiamina, las bases de

Schiff derivadas de *orto*-fenilendiaminas pueden coordinar ambos átomos de nitrógeno al mismo catión metálico formando complejos monómeros. La base de Schiff N,N'-*o*-fenilenbis(salicilideneimina), simbolizada H<sub>2</sub>sal-*o*-phen, tiene una estructura en estado sólido cristalino<sup>64</sup> con enlaces hidrógeno intramoleculares; la formación de estos enlaces hidrógeno en el residuo salicilidenamina impide la planaridad de la molécula en su conjunto, ya que este residuo puede rotar el enlace C-N de la diamina. Los complejos monómeros Co(sal-*o*-phen) cristalizan en dos modificaciones<sup>64</sup> que difieren sólo en la planaridad: una con coordinación prácticamente plana y otra con ligera desviación tipo “paragua”. En ambos casos se coordinan ambos átomos de nitrógeno al mismo átomo de Co(II). Similar coordinación del grupo N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al átomo metálico se encuentra en el complejo Cu(sal-*o*-phen).<sup>65</sup> La coordinación de ambos átomos de nitrógeno al mismo átomo metálico también se ha comprobado en el complejo dímero de Mg(II)<sup>66</sup> [Mg(sal-*o*-phen)]<sub>2</sub>. Asimismo, la coordinación de ambos átomos de nitrógeno al mismo catión metálico se encuentra en un complejo trinuclear de Co(II),<sup>67</sup> que contiene la forma hidrogenada sobre los grupos imina de la base H<sub>2</sub>sal-*o*-phen, Co<sub>3</sub>(H<sub>4</sub>sal-*o*-phen)(sal-*o*-phen)<sub>2</sub>. Igualmente, similar coordinación del grupo N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al mismo catión metálico se ha comprobado en los complejos monómeros sólidos que forman las bases de Schiff N,N'-3,4-toluenbis(salicilidenimina),<sup>68</sup> simbolizada H<sub>2</sub>sal-3,4-toluen y N,N'-4-cloro-*o*-fenilenbis(salicilidenimina),<sup>69</sup> H<sub>2</sub>sal-4-Cl-*o*-phen, con Ni(II) y Cu(II).

Sin embargo, los estudios en solución de la capacidad coordinante de estas bases de Schiff con cationes metálicos son muy escasos; incluso de una base de Schiff tan ampliamente estudiada como la H<sub>2</sub>salen, derivada de una diamina alifática, se han efectuado pocos estudios en solución. Los que se han hecho han sido usando como disolvente el sistema mixto DMSO-agua<sup>70, 71</sup> (80:20 p/p) y también usando dioxano-agua<sup>72, 73</sup> (70:30 vol/vol). También se han usado otras proporciones dioxano-agua (30, 40, 50 y 60 % dioxano vol/vol) para bases de Schiff derivadas de aldehído salicílico y anilinas sustituidas.<sup>74</sup> La razón fundamental de la escasez de estudios termodinámicos sobre la formación de este tipo de complejos en solución, puede atribuirse tanto a la insolubilidad en agua de las bases de Schiff y de sus complejos metálicos como a la inestabilidad generalmente observada de las bases de Schiff en solución acuosa a causa de su descomposición hidrolítica para dar lugar a los fragmentos orgánicos de partida.

El disolvente dioxano-agua (70:30 v/v) disuelve las bases de Schiff de este tipo y sus complejos metálicos; tiene la ventaja de disminuir la constante dieléctrica del medio con

respecto al agua pura,<sup>73</sup> facilitando una formación más completa de la base de Schiff, y permite además la utilización del electrodo de vidrio como electrodo indicador.

El disolvente mixto DMSO-agua<sup>71</sup> (80:20 p/p) también disuelve las bases de Schiff y sus complejos (insolubles en agua) y es compatible con el electrodo de vidrio para las medidas potenciométricas. Además su rango de valoración es mayor no solo respecto al agua, sino también al ampliamente utilizado dioxano-agua (70:30 v/v). Esto hace que el DMSO-agua sea un disolvente adecuado para investigar equilibrios de ligandos neutros difíciles de investigar en agua.<sup>70, 71, 75, 76</sup> De los estudios de bases de Schiff derivadas de *orto*-fenilendiaminas en solución, sólo conocemos estudios en DMSO-agua (80:20 p/p) del complejo Fe(III) con sal-*o*-phen<sup>76</sup> y en dioxano-agua (70:30 vol:vol) del sistema 3-F-sal-*o*-phen-Co(II),<sup>73</sup> [3F-H<sub>2</sub>sal-*o*-phen= N,N'-*o*-fenilenbis(3-fluorsalicilidenimina)].

Más escasos son aún los estudios sobre bases de Schiff derivadas de *meta*- o *para*-fenilendiaminas y sus correspondientes complejos. En 1936 Pfeiffer y Pfitzner<sup>77</sup> condensan aldehído salicílico con *m*-fenilendiamina y *p*-fenilendiamina, respectivamente, obteniendo las bases de Schiff N,N'-*m*-fenilenbis(salicilidenimina), simbolizada H<sub>2</sub>sal-*m*-phen y N,N'-*p*-fenilenbis(salicilidenimina), H<sub>2</sub>sal-*p*-phen, preparando a continuación los complejos formulados como dímeros Cu<sub>2</sub>(sal-*m*-phen)<sub>2</sub> y Ni<sub>2</sub>(sal-*m*-phen)<sub>2</sub> para la base *meta* y el complejo formulado como polimérico Cu<sub>n</sub>(sal-*p*-phen)<sub>n</sub> por ser más insoluble que el isómero *meta*, para la base *para*. La naturaleza dímera del complejo Cu<sub>2</sub>(sal-*m*-phen)<sub>2</sub> fue comprobada más tarde<sup>78</sup> al determinarse su estructura por difracción de rayos X, en la cual se encontró que cada átomo de Cu(II) está coordinado a átomos de nitrógeno de ligandos diferentes los cuales actúan como puentes entre ambos cationes metálicos, tal como era de esperar. Para cada átomo de Cu(II), la geometría de coordinación del grupo CuN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no es *cis*-planar como en las bases *orto*, sino intermedia entre la *cis*-planar y el tetraedro regular (ángulo diédrico entre los dos residuos salicilideniminato de 46.3°). Se han efectuado estudios de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura y de RPE de este complejo Cu<sub>2</sub>(sal-*m*-phen)<sub>2</sub> encontrándose una interacción antiferromagnética intramolecular.<sup>79, 80</sup> También se encuentra interacción antiferromagnética intramolecular<sup>80</sup> para los complejos formulados como dímeros Ni<sub>2</sub>(sal-*m*-phen)<sub>2</sub> · 3 H<sub>2</sub>O y Cu<sub>2</sub>(sal-*p*-phen)<sub>2</sub> · CHCl<sub>3</sub>. También se ha efectuado un estudio electroquímico<sup>81</sup> de un derivado sustituido en el aldehído salicílico del Cu<sub>2</sub>(sal-*m*-phen)<sub>2</sub> que muestra una única reducción bielectrónica.

Nosotros,<sup>82</sup> mediante espectrometría de masas, también comprobamos la formación de los complejos dímeros Co<sub>2</sub>(acac-*m*-phen)<sub>2</sub> y Cu<sub>2</sub>(acac-*m*-phen)<sub>2</sub> [acac-*m*-phen= N,N'-

*meta*fenilenbis(acetilacetonaimina)]. Otros autores,<sup>83, 84</sup> también han encontrado evidencias de la formación de complejos dímeros con bases de Schiff derivadas de *m*-fenilendiaminas o 2,6-diaminopiridinas. Además de la base sal-*m*-phen,<sup>77b</sup> nosotros hemos estudiado también la base sal-2,4-toluen [N,N'-2,4-toluenbis(salicilidenimina)].<sup>77b</sup>

No se conocen estructuras de complejos con bases de Schiff derivadas de *para*-fenilendiaminas. Tampoco se conocen estudios en solución sobre la obtención de datos termodinámicos de los complejos que forman las bases de Schiff derivadas de *meta*- o *para*-fenilendiaminas con cationes metálicos. Probablemente por las mismas razones indicadas anteriormente al tratar de las bases derivadas de *orto*-fenilendiaminas, a lo cual hay que sumar la mayor variedad de especies complejas que potencialmente se pueden formar.

Como se indicó anteriormente, las bases de Schiff tetradentadas con el grupo dador N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que coordinan ambos átomos de nitrógeno al mismo catión metálico forman complejos *cis*-MN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prácticamente planos. Esto implica la posibilidad de que en posiciones axiales entren ligandos monodentados que dan lugar a la formación de complejos pentacoordinados o hexacoordinados. En este tipo de complejos tienen especial interés por sus propiedades magnéticas complejos de Fe(III) de fórmula general [Fe(Schiff Base)L<sub>2</sub>]Y, donde Schiff Base es una base de Schiff tetradentada con el grupo dador *cis*-N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, L es un ligando con un átomo de N dador como imidazol, pirazol o piridina e Y un contraión como ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, BPh<sub>4</sub><sup>-</sup>, etc. Estos complejos de Fe(III), d<sup>5</sup>, son hexacoordinados con el grupo coordinante N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, que produce campos de los ligandos que pueden dar lugar a:

- a) complejos de alto espín (AS), S = 5/2 (en la geometría O<sub>h</sub>, estado <sup>6</sup>A<sub>1g</sub>)
- b) complejos de bajo espín (BS), S = 1/2 (en O<sub>h</sub>, estado <sup>2</sup>T<sub>2g</sub>)
- c) complejos con transición de espín S = 5/2 ⇌ S = 1/2 (en O<sub>h</sub>, <sup>6</sup>A<sub>1g</sub> ⇌ <sup>2</sup>T<sub>2g</sub>)

La transición de spin ha sido observada en los citados complejos [Fe(Schiff base)L<sub>2</sub>]Y para las bases tetradentadas H<sub>2</sub>acacen, H<sub>2</sub>salen o derivadas de ambas.<sup>85-93</sup> El mismo comportamiento se consigue en complejos [Fe(Schiff Base)<sub>2</sub>]Y, donde Schiff Base es una base de Schiff tridentada con el grupo dador N<sub>2</sub>O, lo que da lugar también a un complejo hexacoordinado con grupo dador N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>.<sup>91, 92, 94-104</sup> También con bases de Schiff pentadentadas con el grupo dador N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, del tipo [Fe(Schiff Base)L]Y,<sup>105</sup> y bases de Schiff hexacoordinadas con el grupo dador N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, del tipo [Fe(Schiff Base)]Y.<sup>106-109</sup> La transición de spin se ha encontrado también para aductos de hierro(III) con porfirinas.<sup>110-116</sup> También con otros sistemas dadores N<sub>6</sub>.<sup>117</sup>



Muy escasos son los trabajos que se han efectuados con bases de Schiff derivadas de diaminas aromáticas. La base de Schiff H<sub>2</sub>sal-*o*-phen forma complejos [Fe(sal-*o*-phen)L<sub>2</sub>]Y de alto spin<sup>90, 118</sup> y complejos pentacoordinados [Fe(sal-*o*-phen)NO] con transición de spin entre bajo spin (S = 1/2) y spin intermedio (S = 3/2).<sup>119, 120</sup>

El fenómeno de equilibrio entre alto espín y bajo spin fue primero observado por Cambi *et al.*<sup>121</sup> y Ewald *et al.*<sup>122</sup> para los complejos tris(ditiocarbamato) de hierro(III), y posteriormente se han encontrado diversos ejemplos principalmente en complejos de Fe(II), Fe(III) y Co(II), que han dado lugar a múltiples revisiones.<sup>112, 123-134</sup> Este fenómeno de transición de spin requiere para que tenga lugar que la fuerza del campo de los ligandos sea del mismo orden de magnitud que la energía de apareamiento electrónico. Esta proximidad energética entre las formas de alto spin (AS) y bajo spin (BS) hace que la transición de spin sea muy sensible a factores medioambientales como la temperatura,<sup>124</sup> la presión<sup>135</sup> y la radiación electromagnética.<sup>133</sup> En el estado de BS, los orbitales e<sub>g</sub> que tienen carácter antienlazante están desdoblados y de la transformación AS → BS resulta un acortamiento de las longitudes de enlace metal-ligando.<sup>127</sup>

Los estudios sobre el fenómeno de la transición de spin han estado estimulados por tres condicionamientos:

- 1) Los factores que determinan la transición de spin en la molécula compleja aislada; en ausencia de efectos cooperativos se estudia la velocidad de interconversión entre los estados <sup>2</sup>T<sub>2</sub> y <sup>6</sup>A<sub>1</sub>; para ello se ha utilizado la técnica “laser flash-photolysis”.<sup>136-138</sup> Asimismo, la determinación de los factores que controlan la velocidad y mecanismos de la interconversión de los estados de spin en una molécula aislada, está en el origen de los estudios de conversión de spin en solución, los cuales están basados en la observación de la relajación del equilibrio perturbado.<sup>128, 132, 134</sup>
- 2) Los factores que controlan la transición de spin en estado sólido; en este caso la transición de spin dependiente de la temperatura es de naturaleza cooperativa, implicando interacciones de amplio rango tanto entre las propias moléculas complejas metálicas que cambian los spines, como entre estas últimas y la red cristalina. Se han encontrado varios factores que son importantes: cambios en el contraión no coordinante;<sup>98, 106, 118</sup> introducción de moléculas no coordinantes de solvato en la red cristalina;<sup>104, 139-142</sup> dopaje del complejo de hierro con transición de spin en una red huésped isoestructural;<sup>143</sup> la preparación de la muestra, pues la transición de spin está considerablemente afectada por la calidad del material cristalino, el cual puede variar de

una preparación a otra, e incluso la simple trituración del material ejerce una gran influencia;<sup>98, 100, 144</sup> y los cambios de ligando o los cambios efectuados en los sustituyentes de los ligandos. Todos estos factores afectan de manera muy importante a la transición de spin en estado sólido. La importancia de la comprensión de todos los factores que influyen en la transición de spin en un complejo en estado sólido se ha incrementado de manera espectacular con el descubrimiento por Gütlich *et al.* del interesante efecto LIESST (**L**ight **I**nduced **E**xcited **S**pin **S**tate **T**rapping),<sup>145-147</sup> por el cual luz laser de una adecuada longitud de onda a una determinada temperatura facilita la conversión BS → AS, de tal manera que el estado termodinámicamente estable BS se convierte en un estado metaestable AS con tiempos de vida relativamente largos, y a su vez, con luz laser de otra longitud de onda se facilita la transformación AS → BS, mostrando la reversibilidad del proceso.

- 3) El hecho de que los cambios en el estado de spin puedan ser razón determinante en varios sistemas biológicos, lo que ha permitido discutir la importancia biológica del fenómeno.<sup>112, 143 b, 148-155</sup>

En la presente Tesis Doctoral presentamos una contribución para mejorar el conocimiento de la capacidad coordinante de bases de Schiff derivadas de *orto*- y *meta*-fenilendiaminas al condensarlas con el aldehído salicílico, efectuando estudios tanto en solución (en el disolvente mixto DMSO-agua 80:20 p/p) como en estado sólido. Constará de los siguientes apartados:

- 1) Estudios con bases de Schiff derivadas de *orto*-fenilendiaminas:
  - a) Estudios espectrofotométricos en solución de las bases H<sub>2</sub>sal-*o*-phen y H<sub>2</sub>sal-3,4-toluen
  - b) Determinación de las constantes de ionización de las bases H<sub>2</sub>sal-*o*-phen, H<sub>2</sub>sal-3,4-toluen y H<sub>2</sub>sal-4-Cl-*o*-phen.
  - c) Estudio de la hidrólisis del Fe(III) en el disolvente mixto DMSO-agua 80:20 p/p.
  - d) Determinación en el indicado disolvente mixto de las constantes de estabilidad de los complejos formados entre la base H<sub>2</sub>sal-*o*-phen con Fe(III), Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II), Mg(II) y Ca(II); de la base H<sub>2</sub>sal-3,4-toluen con Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II), Mg(II) y Ca(II); y de la base H<sub>2</sub>sal-4-Cl-*o*-phen con Co(II), Zn(II), Ca(II) y Mg(II).
  - e) Síntesis, caracterización y estructura cristalina y molecular de los complejos Fe(sal-*o*-phen)Cl y Ni(sal-3,4-toluen)·1.5 CHCl<sub>3</sub>.

- 2) Estudios de bases de Schiff derivadas de *meta*-fenilendiaminas:
- Estudio espectrofotométrico en solución (DMSO-agua 80:20 p/p) de las bases H<sub>2</sub>sal-*m*-phen, H<sub>2</sub>sal-2,4-toluen y H<sub>2</sub>sal-2,6-toluen [N,N'-2,6-toluenbis-(salicilidenimina)].
  - Constantes de estabilidad de las especies complejas formadas en solución entre las bases H<sub>2</sub>sal-*m*-phen, H<sub>2</sub>sal-2,4-toluen y H<sub>2</sub>sal-2,6-toluen con Cu(II), Ni(II), Co(II) y Zn(II).
  - Síntesis y caracterización de los complejos: Co<sub>2</sub>(sal-*m*-phen)<sub>2</sub>, Ni<sub>2</sub>(sal-*m*-phen)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, Co<sub>2</sub>(sal-2,4-toluen)<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O, Ni<sub>2</sub>(sal-2,4-toluen)<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O, Cu<sub>2</sub>(sal-2,4-toluen)<sub>2</sub>, Co<sub>2</sub>(sal-2,6-toluen)<sub>2</sub>, Ni<sub>2</sub>(sal-2,6-toluen)<sub>2</sub> y Cu<sub>2</sub>(sal-2,6-toluen)<sub>2</sub>.
  - Estudios de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura.
  - Estructura cristalina del complejo Co<sub>2</sub>(sal-*m*-phen)<sub>2</sub> · CHCl<sub>3</sub>.
- 3) Síntesis, estructura y propiedades magnéticas de complejos de Fe(III) del tipo [Fe(Schiff Base)L<sub>2</sub>]Y.
- Síntesis y caracterización de los complejos:
    - [Fe(3-EtO-sal-3,4-toluen)imd<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>
    - [Fe(3-EtO-sal-3,4-toluen)imd<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>
    - [Fe(3-EtO-sal-3,4-toluen)imd<sub>2</sub>] BPh<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O
    - [Fe(3-MeO-sal-3,4-toluen)imd<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O
    - [Fe(3-MeO-sal-4-Cl-*o*-phen)imd<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O
    - [Fe(3-EtO-sal-4-Cl-*o*-phen)imd<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O
    - [Fe(3-MeO-sal-1,2-propen)imd<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>
    - [Fe(3-MeO-sal-1,2-propen)imd<sub>2</sub>]BPh<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O
  - Determinación por difracción de rayos X de las estructuras cristalinas de los complejos:
    - [Fe(3-EtO-sal-3,4-toluen)imd<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>
    - [Fe(3-MeO-sal-4-Cl-*o*-phen)imd<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O
    - [Fe(3-MeO-sal-1,2-propen)imd<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>
  - Estudios de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura: complejos alto spin (AS), de bajo spin (BS) y con transición de spin AS ⇌ BS.

## Referencias

1. A. Werner, *Z. Anorg. Chem.*, 1893, **3**, 267.
2. D. H. Busch, *Chem. Rev.*, 1993, **93**, 847.
3. A. A. Grinberg, "An Introduction to the Chemistry of Complex Compounds"; R. F. Trinble, Jr. y D. H. Busch, Eds., Pergamon Press: London, 1962, translated by J. R. Leach.
4. J. M. Lehn, *J. Inclusion Phenom.*, 1988, **6**, 397.
5. J. M. Lehn, en "Perspectives in Coordination Chemistry"; A. F. Williams, C. Floriani y A. E. Merbach, Eds.; Verlag Helvetica Chimica Acta: Basel, 1992.
6. M. Calligaris y L. Randaccio en "Comprehensive coordination Chemistry", G. Wilkinson, R. D. Gillard y J. A. McCleverty, Eds., Pergamon Press: Oxford, 1987, Vol. 2, Ch. 20.1., pag. 715
7. H. Schiff, *Ann. Chim.*, (París), 1864, **131**, 118.
8. S. Dayagi e Y. Degani, en "The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond", S. Patai Ed., Wiley-Interscience: New York, 1970, pag. 71.
9. R. H. Holm, G. W. Everett y A. Chakravorty, *Progr. Inorg. Chem.*, 1966, **7**, 83.
10. R. H. Holm y M. J. O'Connor, *Prog. Inorg. Chem.*, 1971, **14**, 214.
11. H. Hennig, *Z. Chem.*, 1971, **11**, 81.
12. L. F. Lindoy, *Chem. Soc. Rev.*, 1971, **25**, 379.
13. M. Calligaris, G. Nardin y L. Randaccio, *Coord. Chem. Rev.*, 1972, **7**, 385.
14. M. D. Hobday y T. D. Smith, *Coord. Chem. Rev.*, 1972, **9**, 311.
15. H. S. Maslen y T. N. Waters, *Coord. Chem. Rev.*, 1975, **17**, 137.
16. C. Daul, C. W. Schlapfer y A. von Zelewsky, *Struct. Bonding* (Berlin), 1979, **36**, 129.
17. H. Connors, C. A. McAuliffe y J. Tames, *Rev. Inorg. Chem.*, 1981, **3**, 199.
18. S. Yamada y A. Takeuchi, *Coord. Chem. Rev.*, 1982, **43**, 187.
19. M. Pulst, D. Greif y E. Kleinpeter, *Z. Chem.*, 1988, **28**, 345.
20. A. Syamal y M. R. Maurya, *Coord. Chem. Rev.*, 1989, **95**, 183.
21. A. D. Garnovskii, D. A. Garnovskii y I. S. Vasilchenko, *Zh. Neorg. Khim.*, 1992, **37**, 1474.
22. J. Costamagna, J. Vargas, R. Latorre, A. Alvarado y G. Mena, *Coord. Chem. Rev.*, 1992, **119**, 67.
23. A. D. Garnovskii, A. L. Nivorozhkin y V. J. Minkin, *Coord. Chem. Rev.*, 1993, **126**, 1.
24. F. P. Dwyer y D. P. Mellor, "Chelating Agents and Metal Chelates", Academic Press: London, 1964.

25. A. E. Martell y S. T. Sawyer, Eds., “*Oxygen Complexes and Oxygen Activation by Transition Metals*”; Plenum Press: New York, 1988.
26. D. A. Buckingham y C. R. Clark, en “*Comprehensive Coordination Chemistry*”, G. Wilkinson, R. D. Gillard y J. A. McCleverty, Eds.; Pergamon Press: Oxford, 1987, Vol.4, cap. 47, pag. 635.
27. R. D. Jones, D. A. Summerville y F. Basolo, *Chem. Rev.*, 1979, **79**, 139.
28. N. Bresciani, M. Calligaris, G. Nardin y L. Randaccio, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1974, **498**, 1606.
29. S. Gambarotta, F. Arena, C. Floriani y P. F. Zanazzi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 5082.
30. F. Arena, C. Floriani, A. Chiesi-Villa y C. Guastini, *Inorg. Chem.*, 1986, **25**, 4589.
31. D. Hall y T. N. Waters, *J. Chem. Soc.*, 1960, 2644.
32. F. Corazza, C. Floriani y M. Zehnder, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1987, 709.
33. R. M. Smith y A. E. Martell, “*Critical Stability Constants, Vol. 2: Amines*”; Plenum Press: New York, 1975.
34. A. Mederos, F. G. Manrique, J. V. Herrera y M. Alvarez-Romero, *An. Quim.*, 1981, **77 B**, 294.
35. E. F. K. McCandlish, T. K. Michael, J. A. Neal, E. C. Lingafelter y N. J. Rose, *Inorg. Chem.*, 1978, **17**, 1383.
36. N. Nakasuka, Sh. Azuma, Ch. Katayama, M. Honda, J. Tanaka y M. Tanaka, *Acta Crystallogr.*, 1985, **C 41**, 1176.
37. Sh. Azuma, N. Nakasuka y M. Tanaka, *Acta Crystallogr.*, 1986, **C 42**, 673.
38. N. Nakasuka, Sh. Azuma y M. Tanaka, *Acta Crystallogr.*, 1986, **C 42**, 1482.
39. N. Nakasuka, Sh. Azuma y M. Tanaka, *Acta Crystallogr.*, 1986, **C 42**, 1736.
40. N. Nakasuka y M. Shiro, *Acta Crystallogr.*, 1989, **C 45**, 1487.
41. M. Mizuno, Sh. Funahashi, N. Nakasuka y N. Tanaka, *Inorg. Chem.*, 1991, **30**, 1550.
42. M. Hernández-Padilla, S. Domínguez, A. Mederos, J. M. Arrieta y F. J. Zúñiga, *Acta Crystallogr.*, en prensa.
43. M. Hernández-Padilla, J. Sanchiz, S. Domínguez, A. Mederos, J. M. Arrieta y F. J. Zúñiga, *Acta Crystallogr.*, pendiente de publicación.
44. M. Hernández-Padilla, S. Domínguez, P. Gili, A. Mederos y C. Ruiz-Pérez, *Polyhedron*, 1992, **11**, 1965.
45. M. Hernández-Padilla, J. Sanchiz, S. Domínguez, A. Mederos y J. M. Arrieta, pendiente de publicación.



46. N. Nakasuka, M. Kunimatsu, K. Matsumura y M. Tanaka, *Inorg. Chem.*, 1985, **24**, 10.
47. K. Matsumura, N. Nakasuka y M. Tanaka, *Inorg. Chem.*, 1989, **26**, 1419.
48. A. Mederos, J. V. Herrera y J. M. Felipe, *An. Quím.*, 1985, **81 B**, 152); 1987, **83 B**, 22.
49. A. Mederos, J. M. Felipe, M. Hernández-Padilla, F. Brito y K. Bazdikian, *J. Coord. Chem.*, 1986, **14**, 277.
50. F. Brito, A. Mederos, J. V. Herrera, S. Domínguez y M. Hernández-Padilla, *Polyhedron*, 1988, **7**, 1187.
51. A. Mederos, S. Domínguez, M. Hernández-Padilla y F. Brito, *J. Coord. Chem.*, 1990, **21**, 283.
52. J. Sanchiz, Tesis Doctoral próxima lectura, Departamento de Química Inorgánica, Universidad de La Laguna.
53. E. Uhlig y D. Hermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1968, **360**, 158.
54. C. Ruiz-Pérez, M. L. Rodríguez, F. V. Rodríguez-Romero, A. Mederos, P. Gili y P. Martín-Zarza, *Acta Crystallogr.*, 1990, **C 46**, 1405.
55. F. Brito, A. Mederos, P. Gili, S. Domínguez y P. Martín-Zarza, *J. Coord. Chem.*, 1988, **17**, 311.
56. F. Brito, A. Mederos, P. Gili, R. Guerra, S. Domínguez y M. Hernández-Padilla, *J. Coord. Chem.*, 1989, **20**, 169.
57. A. Mederos, P. Gili, S. Domínguez, A. Benítez, M. S. Palacios, M. Hernández-Padilla, P. Martín-Zarza, M. L. Rodríguez, C. Ruiz-Pérez, F. J. Lahoz, L. A. Oro, F. Brito, J. M. Arrieta, M. Vlasi y G. Germain, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1990, 1477.
58. S. Domínguez, A. Rancel, J. V. Herrera, A. Mederos y F. Brito, *J. Coord. Chem.*, 1992, **25**, 271.
59. S. Domínguez, A. Mederos, P. Gili, A. Rancel, A. E. Rivero, F. Brito, F. Lloret, X. Solans, C. Ruiz-Pérez, M. L. Rodríguez e I. Brito, pendiente de publicación.
60. M. L. Rodríguez, I. Brito, S. Domínguez y A. Mederos, Libro de Comunicaciones (Universitat de Barcelona) del IV Simposium del Grupo Especializado de Cristalografía de la Real Sociedad Española de Química, Sant Feliu de Guixols, España, 1991.
61. A. Mederos, J. M. Felipe, F. Brito y J. Bazdikian, *J. Coord. Chem.*, 1986, **14**, 285.
62. C. A. González, M. Hernández-Padilla, S. Domínguez, A. Mederos, F. Brito y J. M. Arrieta, pendiente de publicación.
63. F. Brito, P. Gili, A. Mederos, S. Domínguez y A. E. Rivero, *J. Coord. Chem.*, 1990, **21**, 29.

64. N. B. Pahor, M. Calligaris, P. Delise, G. Dodic, G. Nardin y L. Randaccio, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1976, 2478.
65. P. Cassoux y A. Gleizes, *Inorg. Chem.*, 1980, 19, 665.
66. F. Corazza, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini y S. Ciurli, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1988, 2341.
67. E. Solari, C. Floriani, D. Cunningham, T. Higgins y P. McArdle, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1991, 3139.
68. A. Mederos, F. G. Manrique, A. Medina y P. Núñez, *An. Quím.*, 1985, **81 B**, 285.
69. A. Mederos, A. Medina, P. Gili, F. G. Manrique y P. Núñez, *An. Quím.*, 1986, **82 B**, 338.
70. F. Lloret, J. Moratal y J. Faus, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1983, 1743 y 1749.
71. F. Lloret, M. Mollar, J. Faus, M. Julve, I. Castro y W. Díaz, *Inorg. Chim. Acta*, 1991, **189**, 195.
72. R. J. Motekaitis, A. E. Martell y D. A. Nelson, *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 275.
73. R. J. Motekaitis y A. E. Martell, *Inorg. Chem.*, 1988, **27**, 2718.
74. T. Gündüz, E. Kiliç, E. Canel y F. Köseoglu, *Anal. Chim. Acta*, 1993, **282**, 489.
75. E. García-España, M. J. Ballester, F. Lloret, J. Moratal y J. Faus, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1988, 101.
76. F. Lloret, M. Mollar, J. Moratal y J. Faus, *Inorg. Chim. Acta*, 1986, **124**, 67.
77. P. Pfeiffer y H. Pfitzner, *J. Prakt. Chem.*, 1936, **145**, 243.
- 77b. A. Mederos, F. G. Manrique y A. Medina, *An. Quím.*, 1980, **76B**, 33.
78. C. A. Bear; J. M. Waters, y T. N. Waters, *J. Chem. Soc. (A)*, 1970, 2494.
79. D. Y. Jeter y W. E. Hatfield, *Inorg. Chim. Acta*, 1972, **6**, 440.
80. E. F. Hasty, L. J. Wilson y D. Hendrickson., *Inorg. Chem.*, 1978, **17**, 1834.
81. G. S. Patterson y R. Holm, *Bioinorg. Chem.*, 1975, **4**, 257.
82. A. Mederos, F. G. Manrique, A. Medina y G. de la Fuente, *An. Quím.*, 1983, **79 B**, 337.
83. N. S. Birardar y A. L. Locker, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1975, **37**, 1308.
84. D. P. Singh, V. K. Chauhan, V. B. Raana y M. P. Testia, *J. Coord. Chem.*, 1984, 13, 159.
85. Y. Nishida, S. Oshio y S. Kida, *Chem. Lett.*, 1975, 79.
86. Y. Nishida, S. Oshio y S. Kida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1977, **50**, 119.
87. Y. Maeda, H. Oshio e Y. Takashima, *Chem. Lett.*, 1982, 943.
88. H. Oshio, Y. Maeda e Y. Takashima, *Inorg. Chem.*, 1983, **22**, 2684.
89. Y. Maeda, Y. Takashima, N. Matsumoto y A. Ohyoshi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1986, 1115.

90. B. J. Kennedy, A. C. McGrath, K. S. Murray, B. W. Skelton y A. H. White, *Inorg. Chem.*, 1987, **26**, 483.
91. H. Oshio, K. Kitazaki, J. Mizhiro, N. Kato, Y. Maeda y Y. Takashima, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1987, 1341.
92. Y. Maeda, H. Oshio, K. Toriumi, Y. Takashima y S. Chemboi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1991, 1227.
93. M. Fukuya, M. Ohba, K. Motoda, N. Matsumoto, H. Okawa e Y. Maeda, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1993, 3277.
94. R. C. Dickinson Jr., W. A. Baker y R. L. Collins, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1977, **39**, 1531.
95. E. Sinn, G. Sim, E. V. Dose, M. F. Tweedle y L. J. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 3375.
96. R. H. Petty, E. V. Dose, M. F. Tweedle y L. J. Wilson, *Inorg. Chem.*, 1978, **17**, 1064.
97. P. G. Sim, E. Sinn, R. H. Petty, C. N. Merril y L. J. Wilson, *Inorg. Chem.*, 1981, **20**, 1213.
98. M. S. Haddad, M. N. Lynch, W. D. Federer y D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, 1981, **20**, 123 y 131,
99. Y. Maeda, N. Tsutsumi e Y. Takashima, *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 2440.
100. W. D. Federer y D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 3861 y 3870.
101. M. D. Timken, D. N. Hendrickson y E. Sinn, *Inorg. Chem.*, 1985, **24**, 3947.
102. M. D. Timken, A. M. Abdel-Mawgoud y D. N. Hendrickon, *Inorg. Chem.*, 1986, **25**, 160.
103. M. D. Timken, C. E. Strouse, S. M. Soltis, S. A. Daverio, D. N. Hendrickson, A. M. Abdel- Mawgoud y S. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 395.
104. A. J. Conti, R. K. Chadha, K. M. Sena, A. L. Rheingold y D .N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 2670.
105. N. Matsumoto, S. Ohta, C. Yoshimura, A. Ohyoshi, S. Kohata, H. Okawa e Y. Maeda, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1985, 2575.
106. E. V. Dose, K. M. Murphy y L. J. Wilson, *Inorg. Chem.*, 1976, **15**, 2622.
107. E. Sinn, G. Sinn, E. V. Dose, M. F. Tweedle y L. J. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 3375.
108. R. A. Binstead, J. K. Beattie, T. G. Dewey y D. H. Turner, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 6442 .
109. Y. Nishida, K. Kino y S. Kida, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1987, 1957.

110. J. P. Collman, T. N. Sorrell, K. G. Hodgson, A. K. Kulshrestha y C. E. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 5180.
111. W. R. Scheidt, I. A. Cohen y M. E. Kastner, *Biochemistry*, 1978, **18**, 3546.
112. W. R. Scheidt y C. A. Reed, *Chem. Rev.*, 1981, **81**, 543.
113. A. K. Gregson, *Inorg. Chem.*, 1981, **20**, 81.
114. W. R. Scheidt, D. K. Geiger y K. J. Haller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 495.
115. W. R. Scheidt, D. K. Geiger, R. G. Hayes y G. Lang, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 2625.
116. D. K. Geiger, Y. J. Lee y W. R. Scheidt, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 6339.
117. J. A. Real, M. C. Muñoz, E. Andrés, T. Granier y B. Gallois, *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 3587.
118. Y. Nishida, K. Kino y S. Kida, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1987, 1157.
119. O. R. Leeuwenkamp y C. M. Plug, *Polyhedron*, 1987, **6**, 295.
120. E. König, G. Titter, J. Waigel, L. F. Larkworthy y R. M. Thompson, *Inorg. Chem.*, 1987, **26**, 1563.
121. L. Cambi y A. Cagnasso, *Atti Accad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fis. Mat. Nat., Rend.* 1931, **13**, 809. L. Cambi y L. Szego, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1931, **64**, 2591; *ibid*, 1933, **66**, 656; L. Cambi, L. Szego y A. Cagnasso, *Atti Accad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fis. Mat. Nat. Rend.*, 1932, **32**, 266.
122. A. H. Ewald, R. L. Martin, I. G. Ross y A. H. White, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 1964, **280**, 235.
123. H. A. Goodwin, *Coord. Chem. Rev.*, 1976, **18**, 293.
124. P. Gütllich, *Struct. Bonding* (Berlin), 1981, **44**, 83.
125. C. N. R. Rao, *Int. Rev. Phys. Chem.*, 1985, **4**, 19.
126. E. König, G. Ritter y S. K. Kulshreshtha, *Chem. Rev.*, 1985, **85**, 219.
127. E. König, *Prog. Inorg. Chem.*, 1987, **35**, 527.
128. J. K. Beattie, *Adv. Inorg. Chem.*, 1988, **32**, 1.
129. M. Bacci, *Coord. Chem. Rev.*, 1988, **86**, 245.
130. Y. Maeda e Y. Takashima, *Comments Inorg. Chem.*, 1988, **7**, 41.
131. P. Gütllich, en *Chemical Mössbauer Spectroscopy*; R. H. Herber, Ed., Plenum: New York, 1984; pag. 27-64.
132. H. Toftlund, *Coord. Chem. Rev.*, 1989, **94**, 67.
133. P. Gütllich y A. Hauser, *Coord. Chem. Rev.*, 1990, **97**, 1.

134. E. König, *Struct. Bonding* (Berlin), 1991, **76**, 51.
135. D. M. Addams, G. J. Long y A. D. Williams, *Inorg. Chem.*, 1982, **21**, 1049. J. Pebler, *Inorg. Chem.*, 1982, **22**, 4135.
136. A. J. Conti, C. L. Xie y D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 1171.
137. J. J. Mc Garvey, I. Lawthers, K. Heremans y H. Toftlund, *Inorg. Chem.*, 1990, **29**, 252.
138. P. Gütlich y A. Hauser, *Pure Appl. Chem.*, 1989, **61**, 849.
139. H. Hoppen, E. W. Müller, C. P. Kohler, H. Spiering, E. Meirsner y P. Gütlich, *Chem. Phys. Lett.*, 1982, **91**, 348.
140. K. Kaji y M. Sorai, *Thermochim. Acta*, 1985, **88**, 185.
141. F. Cecconi, D. Vara, S. Midollini, A. Orlandini y L. Sacconi, *Inorg. Chem.*, 1981, **20**, 3423.
142. E. König, G. Ritter, S. K. Kulshreshtha, J. Waigel y L. Sacconi, *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 1241.
143. P. Ganguli, P. Gütlich, E. W. Muller y W. Irlner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1981, 441. P. Gütlich en “*Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*”, G. L. Long Ed.; Plenum Press: New York, 1984.
144. M. S. Haddad, W. D. Federer, M. W. Lynch y D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 1468.
145. S. Decurtins, P. Gütlich, C. P. Köhler, H. Spiering y A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.*, 1984, **105**, 1.
146. S. Decurtins, P. Gütlich, K. M. Hasselbach, A. Hauser y H. Spiering, *Inorg. Chem.*, 1985, **24**, 2174.
147. P. Gütlich, A. Hauser y H. Spiering, *Angew. Chem.*, 1994, **33**, 2024.
148. M. M. Maltempo y T. H. Moss, *Q. Rev. Biophys.*, 1976, **9**, 81.
149. M. H. Emptage, R. Zimmerman, L. Que Jr., E. Münck, W. D. Hamilton y W. H. Orme-Johnson, *Biochim. Biophys. Acta*, 1977, **495**, 12.
150. C. Messana, M. Cerdonio, P. Shenkin, R. W. Noble, G. Fermi, R. N. Perutz y M. F. Perutz, *Biochemistry*, 1978, **17**, 3653.
151. P. M. Champion, E. Münck, P. G. Debrunner, P. F. Hollenberg y L. P. Hager, *Biochemistry* 1973, **12**, 426.
152. H. J. Dyson y J. K. Beattie, *J. Biol. Chem.*, 1982, **257**, 2267.
153. W. L. Backes, S. G. Sligar y J. B. Schenkman, *Biochemistry*, 1982, **21**, 1324.



154. P. P. Tamburini, G. G. Gibson, W. L. Backes, S. G. Sligar y J. B. Schenkman, *Biochemistry*, 1984, **23**, 4526.
155. M. T. Fisher y S. G. Sligar, *Biochemistry*, 1987, **26**, 4797.

# **I. SECCIÓN EXPERIMENTAL**

## **I.1. Disoluciones y reactivos utilizados**

### ***Dimetilsulfóxido***

Hemos utilizado DMSO Merck p.a. seco (máx 0.03% de agua) para la preparación de la mezcla DMSO-agua (80:20 p/p), en la cual se han realizado la totalidad de las valoraciones potenciométricas. A pesar de que el DMSO utilizado es de calidad analítica, fue previamente purificado por congelación parcial aproximadamente a 10°C. A esta temperatura el DMSO cristaliza, en cambio impurezas como el agua permanecen en solución y pueden, por tanto, ser eliminadas.

### ***Perclorato sódico***

Las disoluciones de esta sal, necesarias para la regulación de la fuerza iónica, se prepararon disolviendo la cantidad necesaria de  $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  de la casa Merck p.a., previamente recrystalizado, en la mezcla DMSO-agua (80:20 p/p), de tal manera que la concentración sea 0.5 M en esta sal para el estudio potenciométrico de las bases derivadas de la *o*-fenilendiamina y 0.1 M para el estudio de las bases derivadas de la *m*-fenilendiamina.

### ***Hidróxido sódico***

Las disoluciones de hidróxido sódico, exentas de carbonato, utilizadas como agente valorante, de concentración aproximada 0.05 M, fueron preparadas a partir de ampollas de NaOH Titrisol de la casa Merck, la cual fue añadida a la mezcla DMSO-agua (80:20 p/p), donde previamente el agua destilada utilizada fue hervida para eliminar el  $\text{CO}_2$  y posteriormente enfriada por medio de una corriente de argón. A continuación se añadió la cantidad teórica necesaria de perclorato sódico para ajustar la fuerza iónica. Las disoluciones de base así preparadas se protegen del  $\text{CO}_2$  atmosférico, para lo cual, el aire que entra en la botella necesario para el llenado de la bureta se le hizo burbujear previamente sobre una disolución concentrada de NaOH y por un tubo de cal sodada para eliminar el  $\text{CO}_2$ , para evitar así la posible carbonatación de la NaOH. La botella de agente valorante va directamente conectada a la bureta de valoración. Esta disolución fue valorada con ftalato ácido de potasio.<sup>1</sup>

## ***Acido perclórico***

Las disoluciones de ácido empleadas en las valoraciones potenciométricas de concentración aproximadamente 0.05 M, fueron preparadas a partir de ácido perclórico Merck. El ácido perclórico y percloratos son potencialmente explosivos en contacto con materia orgánica, por este motivo, fueron necesarias ciertas precauciones en la preparación de la disolución stock de ácido perclórico: el ácido concentrado fue previamente diluido y añadido lentamente a la mezcla DMSO-agua. A esta disolución se le añadió NaClO<sub>4</sub> para ajustar la fuerza iónica y posteriormente se valoró con bórax<sup>2</sup> y con el NaOH previamente titulado.

## ***Disoluciones de los metales***

Las disoluciones stock de los iones metálicos se prepararon a partir de las sales de perclorato correspondientes: Co(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O (Fluka), Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O (Aldrich), Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O (Aldrich), Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Aldrich) y Ca(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, de la casa Aldrich. Para la preparación de las disoluciones de cinc (II) y cadmio (II) se partió de los correspondientes carbonatos, a los cuales se les hizo reaccionar con ácido perclórico, obteniendo así los percloratos que posteriormente fueron recristalizados. Las disoluciones de Cu(II) y Zn(II) fueron ligeramente acidificadas, y la acidez fue determinada por el método de GRAN.<sup>3</sup> Estas disoluciones fueron valoradas con EDTA siguiendo los métodos de Schwarzenbach.<sup>4</sup> Para la preparación de la disolución stock de hierro (III) se utilizó Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9 H<sub>2</sub>O de la casa Merck p. a. Para valorar la disolución de hierro (III) previamente se reduce a hierro (II) con cloruro de estaño (II) y posteriormente se valora con una solución patrón de dicromato, en presencia de difenilaminasulfonato sódico como indicador.<sup>5</sup>

## **I.2. Síntesis de las bases de Schiff**

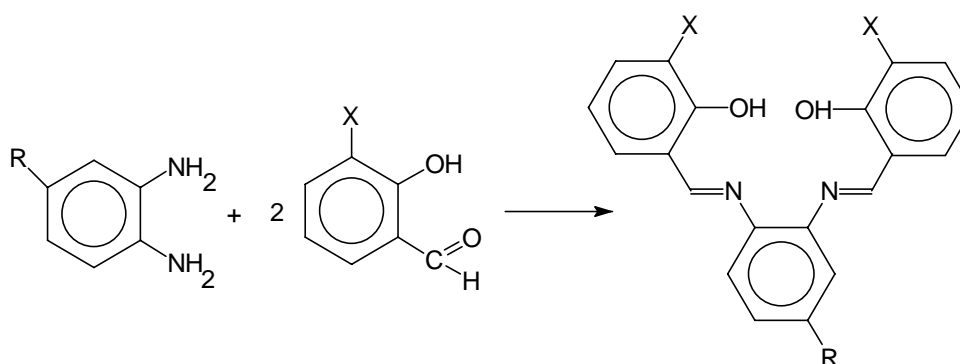
Las bases de Schiff son compuestos portadores del grupo imina -C=N-, el cual se obtiene por condensación de un grupo amino con un grupo carbonilo, el cual a su vez puede ser aportado por un aldehído o por una cetona.

Para la síntesis de las bases de Schiff utilizadas en la presente Tesis Doctoral, los productos de partida fueron: salicilaldehído de la casa Merck, 3-metoxi-salicilaldehído y 3-etoxi-salicilaldehído, ambos productos Aldrich; las diaminas 3,4-toluendiamina, *o*-fenilendiamina, 4-cloro-*o*-fenilendiamina, *m*-fenilendiamina, 2,4-toluendiamina y 2,6-

toluendiamina y 1,2-propilendiamina fueron todos productos Aldrich. Todos estos productos fueron usados sin purificación previa.

Las bases de Schiff utilizadas en este trabajo fueron las siguientes: N,N'-*orto*-fenilenbis(salicilidenimina), simbolizada H<sub>2</sub>sal-*o*-phen, N,N'-3,4-toluen-bis(salicilidenimina), (H<sub>2</sub>sal-3,4-toluen), N,N'-3,4-toluenbis(3-metoxi-salicilidenimina) (3-MeO-H<sub>2</sub>sal-3,4-toluen), N,N'-3,4-toluenbis(3-etoxi-salicilidenimina) (3-EtO-H<sub>2</sub>sal-3,4-toluen), N,N'-4-cloro-*o*-fenilenbis(salicilidenimina) (H<sub>2</sub>sal-4-Cl-*o*-phen), N,N'-4-cloro-*o*-fenilenbis(3-metoxi-salicilidenimina), (3-MeO-H<sub>2</sub>sal-4-Cl-*o*-phen), N,N'-4-cloro-*o*-fenilenbis-(3-etoxi-salicilideneimina), (3-EtO-H<sub>2</sub>sal-4-Cl-*o*-phen), N,N'-*m*-fenilenbis(salicilidenimina) (H<sub>2</sub>sal-*m*-phen), N,N'-2,4-toluenbis(salicilidenimina) (H<sub>2</sub>sal-2,4-toluen), N,N'-2,6-toluenbis(salicilidenimina) (H<sub>2</sub>sal-2,6-toluen) y N,N'-1,2-propilenbis(3-metoxi-salicilidenimina) (3-MeO-H<sub>2</sub>sal-1,2-propen). Todas ellas, exceptuando la base 3-MeO-H<sub>2</sub>sal-1,2-propen, son bases tetradentadas de grupo coordinante N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derivadas de diaminas aromáticas (*orto*- y *meta*-fenilendiaminas).

Todas las bases se han sintetizado de acuerdo con los métodos descritos en la bibliografía<sup>6,7</sup> por condensación directa de cantidades estequiométricas de X-salicilaldehído (X= H, OCH<sub>3</sub>, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) y de la diamina correspondiente en la relación 2:1 en etanol a reflujo durante treinta minutos. A continuación se muestra el proceso de síntesis para las bases de Schiff derivadas de *orto*-fenilendiaminas:



R= H, CH<sub>3</sub>, Cl

X = H, OCH<sub>3</sub>, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

Para el resto de las bases de Schiff derivadas de *m*-fenilendiaminas o 1,2-diaminopropano el proceso es análogo.

En el siguiente cuadro se muestra la conformación de cada uno de los ligandos utilizados en esta Tesis Doctoral así como su simbología.

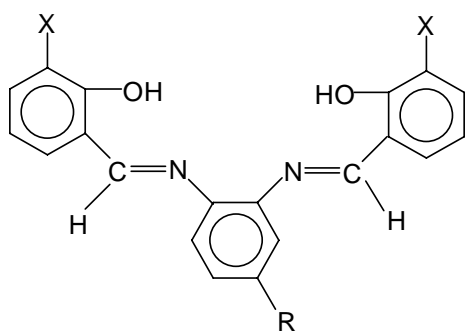
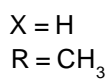
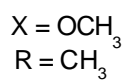
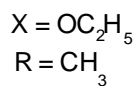
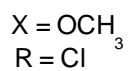
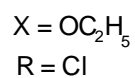
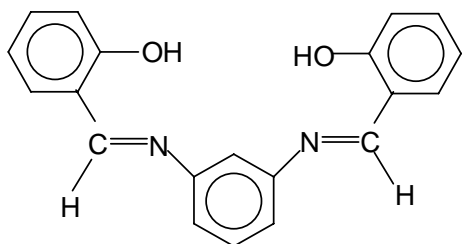
---

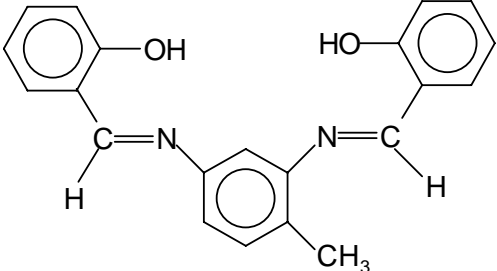
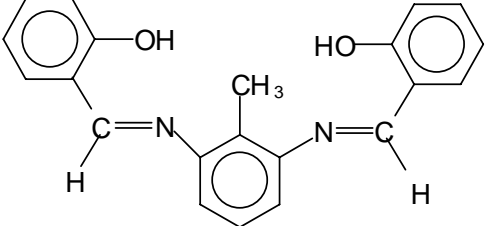
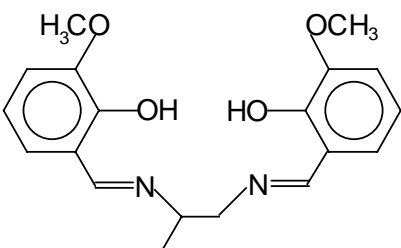
**Ligando**

---

**Abreviatura**

---

 $\text{H}_2\text{sal-o-phen}$  $\text{H}_2\text{sal-3,4-toluen}$  $\text{H}_2\text{sal-4-Cl-o-phen}$  $3\text{-MeO-H}_2\text{sal-3,4-toluen}$  $3\text{-EtO-H}_2\text{sal-3,4-toluen}$  $3\text{-MeO-H}_2\text{sal-4-Cl-o-phen}$  $3\text{-EtO-H}_2\text{sal-4-Cl-o-phen}$  $\text{H}_2\text{sal-m-phen}$

Ligando	Abreviatura
	H <sub>2</sub> sal-2,4-toluen
	H <sub>2</sub> sal-2,6-toluen
	3-MeO-H <sub>2</sub> sal-1,2-propen

Las bases fueron recristalizadas varias veces en etanol, obteniéndose productos cristalinos que fueron caracterizados por análisis elemental, IR y espectrometría de masas.

### I.3. Identificación de las bases de Schiff

Las bases H<sub>2</sub>sal-3,4-toluen, 3-MeO-H<sub>2</sub>sal-3,4-toluen, 3-EtO-H<sub>2</sub>sal-3,4-toluen, 3-MeO-H<sub>2</sub>sal-4-Cl-*o*-phen y 3-EtO-H<sub>2</sub>sal-4-Cl-*o*-phen son de color naranja, la base H<sub>2</sub>sal-4-Cl-*o*-phen es marrón y el resto de color amarillo. Estas bases son insolubles en agua y solubles en la mayoría de los disolventes orgánicos más comunes, como etanol, acetona, etc. Todas ellas fueron caracterizadas por análisis elemental, el cual fue efectuado en un analizador Carlo-Erba modelo 1102 encontrándose los resultados que aparecen en la tabla 1.

**Tabla 1.** Análisis elemental de las bases de Schiff. Los valores calculados vienen dados entre paréntesis.

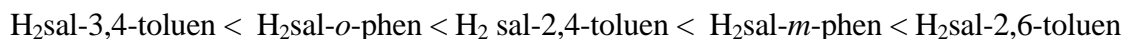
Ligando	% H	% C	% N
H <sub>2</sub> sal- <i>o</i> -phen (C <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H <sub>16</sub> )	5.09 (5.06)	76.37 (75.95)	8.69 (8.86)
H <sub>2</sub> sal-3,4-toluen (C <sub>21</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H <sub>18</sub> )	5.55 (5.45)	76.41 (76.36)	8.40 (8.49)
H <sub>2</sub> sal-4-Cl- <i>o</i> -phen (C <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H <sub>15</sub> Cl)	4.41 (4.28)	68.52 (68.47)	8.23 (7.90)
3-EtO- H <sub>2</sub> sal-3,4-toluen (C <sub>25</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H <sub>26</sub> )	6.26 (6.22)	71.60 (71.77)	7.14 (6.70)
3-MeO-H <sub>2</sub> sal-3,4-toluen (C <sub>23</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H <sub>22</sub> )	5.50 (5.64)	70.91 (70.77)	7.02 (7.18)
3-MeO-H <sub>2</sub> sal-4-Cl- <i>o</i> -phen(C <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H <sub>19</sub> Cl)	4.58 (4.63)	64.30 (64.31)	6.85 (6.82)
3-EtO-H <sub>2</sub> sal-4-Cl- <i>o</i> -phen(C <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H <sub>23</sub> Cl)	5.12 (5.25)	65.75 (65.68)	6.22 (6.39)
H <sub>2</sub> sal- <i>m</i> -phen (C <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H <sub>16</sub> )	5.00 (5.07)	75.55 (75.95)	8.69 (8.86)
H <sub>2</sub> sal-2,4-toluen (C <sub>21</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H <sub>18</sub> )	5.32 (5.45)	75.72 (76.36)	8.42 (8.48)
H <sub>2</sub> sal-2,6-toluen (C <sub>21</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H <sub>18</sub> )	5.28 (5.45)	76.26(76.36)	8.45 (8.48)
3-MeO- H <sub>2</sub> sal-1,2-propen (C <sub>19</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H <sub>22</sub> )	8.09 (8.19)	66.51(66.67)	8.23 (8.19)

Como puede observarse existe una buena concordancia entre los valores calculados para la fórmula propuesta y los valores encontrados.

Como comprobación de las masas moleculares de estas bases se han efectuado, además, sus espectros de masas en un espectrómetro de masas modelo ZAB-2F. En todos los casos se obtiene el pico correspondiente al ion molecular lo que muestra la estabilidad de estos compuestos frente al impacto electrónico. Así, para H<sub>2</sub>sal-3,4-toluen aparece un pico M<sup>+</sup> de relación m/z 330 e intensidad relativa 27 %; para la base de Schiff H<sub>2</sub>sal-2,4-toluen : m/z 330



(40 %); H<sub>2</sub>sal-2,6-toluen: m/z 330 (100 %); H<sub>2</sub>sal-*m*-phen: m/z 316 (60 %); H<sub>2</sub>sal-*o*-phen: m/z 316 (45 %). Se encuentra, por tanto, la siguiente secuencia de estabilidad frente al impacto electrónico:



Estas bases de Schiff han sido también caracterizadas por espectroscopía infrarroja. Esto ha sido muy útil puesto que permite una mejor asignación de las bandas de los correspondientes complejos, por comparación entre ambos. Las bandas más características de estas bases son:

- vibración de tensión del grupo O-H,  $\nu(\text{O-H})$ : Aparece como una banda ancha entre 2800-3200  $\text{cm}^{-1}$  para todas las bases que es característica de este grupo cuando presenta enlace intramolecular de hidrógeno.<sup>6,7</sup>
- vibración de tensión del grupo azometino,  $\nu(\text{C=N})$ : Se trata de una banda importante en la identificación de las bases de Schiff y de sus complejos. Aparece como una banda intensa centrada en el intervalo 1612-1620  $\text{cm}^{-1}$  para todas las bases.
- vibración de tensión del enlace C-O,  $\nu(\text{C-O})$ : la banda correspondiente a este grupo la hemos asignado en el intervalo 1276-1285  $\text{cm}^{-1}$ , para todas las bases.

Los espectros IR y de masas de estas bases de Schiff vienen recogidos en el Apéndice de esta Memoria.

## I.4. Aparatos y procedimientos

### I.4.1. Dispositivo empleado en las valoraciones potenciométricas

Las valoraciones potenciométricas tanto de las bases de Schiff como de sus especies complejas fueron realizadas con la siguiente instrumentación:

- Potenciómetro RADIOMETER PHM 85 (de precisión  $\pm 0.1\text{mV}$ ).
- Electrodo combinado GK 2401B, modificado por sustitución de la disolución acuosa saturada de KCl por una disolución 0.5 M de NaClO<sub>4</sub> en DMSO-agua 80:20 p/p.
- Bureta automática CRISON MICROBUR 2031 provista de una jeringa Hamilton de ml ( $\pm 2 \mu\text{l}$ ) con una entrada para el agente valorante, el cual se encuentra en una botella de polietileno y una salida que permite la adición de agente valorante al matraz de reacción.

- Vaso potenciométrico de 70 ml de capacidad con cinco bocas en las que se insertan el electrodo combinado, el tubo de vertido de la microbureta y la entrada y salida del gas inerte. La celda de vidrio está provisto además de una camisa de termostatación.
- Termostato modelo Selecta Digiterm S-542 ( $\pm 0.1$  ° C).
- Agitador magnético CRISON MICROST 2038.
- Tren de lavado de argón formado por solución de pirogalol, tubo en “U” con cal sodada, solución de agua destilada y solución de DMSO-agua(80:20) con NaClO<sub>4</sub> 0.1 M ó 0.5 M.
- Corriente de argón.

Todas las valoraciones potenciométricas se realizaron a 25°C y a una fuerza iónica constante 0.1 M para los ligandos derivados de *meta*-fenilendiaminas y sus especies complejas y 0.5 M para los ligandos derivados de *orto*-fenilendiaminas y sus complejos.

La utilización de fuerza iónica diferente ha sido por dos razones fundamentales: la elección de medio iónico 0.5 M para las bases *orto* se hizo puesto que, en este caso, al tratarse de agentes fuertemente complejantes da lugar a que con ciertos cationes [Fe(III), Ni(II) y Co(II)] el pH de inicio de la valoración sea bastante ácido, con lo cual es aconsejable la utilización de fuerza iónica mayor que 0.1 M. Todas las valoraciones relativas a los sistemas *orto* se han hecho a la misma fuerza iónica (0.5 M) con fines comparativos. Estos sistemas *orto* fueron estudiados con anterioridad a los *meta*, para los cuales la utilización de medio iónico 0.5 M se descartó puesto que limita aún más la ya pequeña solubilidad de las especies que resultan, de ahí que este estudio se haya realizado a fuerza iónica 0.1 M. Por otra parte, el intervalo de pH investigado para estos sistemas no es tan ácido como el de las bases *orto*.

La disolución en estudio se colocó en el interior del vaso potenciométrico y se mantuvo constantemente agitada y termostatada durante la valoración. Sobre la disolución se hacía pasar una corriente de argón para obtener una atmósfera inerte, libre de CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> que pudieran provocar reacciones indeseables de carbonatación y oxidación con los reactivos de la disolución. Esta corriente de argón se hacía pasar previamente a través de una disolución de pirogalol, a continuación por un tubo en U conteniendo cal sodada, y finalmente por agua y por una disolución DMSO-agua 80:20 p/p. Estas disoluciones absorben las posibles trazas de dichos gases que pudiera contener la botella de argón.

Las pesadas se hicieron en una balanza METTLER AE 200, con precisión de  $\pm 0.1$  mg.

#### ***1.4.2. Toma de datos en la valoración automática***

Las valoraciones potenciométricas se realizaron, en su mayoría, de forma automática mediante un programa escrito en QBASIC (SAM, “Sistema Automático de Medidas”) desarrollado en nuestro Departamento.<sup>8</sup> El programa controla las lecturas de la f.e.m del potenciómetro (Radiometer PHM 85) y las adiciones de volumen de valorante desde la bureta (Crison Microbur 2031) a través de dos interfases RS-232C. Este programa es análogo a otros descritos para valoraciones automáticas, aunque introduce algunas mejoras en el criterio de estabilidad y permite además la adición de un volumen de valorante variable (en otros programas el volumen de valorante añadido suele ser fijo). Una curva de valoración puede tener zonas de pendiente pequeña o zonas buffer y zonas de pendiente elevada o zonas de salto. Dependiendo de la sustancia a valorar y del agente valorante podemos tener diferentes combinaciones de los dos tipos de zonas posibles, pudiendo existir en una misma curva más de una zona tamponada o más de un salto. Por lo general, en las zonas buffer los potenciales son más estables y los equilibrios se alcanzan más rápidamente y en las zonas de salto ocurre lo contrario. El programa SAM permite seleccionar una adición fija de agente valorante en cada punto o bien una adición variable según predetermine el investigador. Con la opción de adición variable se consigue añadir más agente valorante en las zonas de pendiente más baja y menos en las zonas de pendiente más alta. De esta manera, en zonas de la curva (zonas de salto) en las que, por lo general, se tienen pocos puntos y con gran diferencia de potencial entre ellos y, por lo tanto, menor información, este programa permite aumentar el número y calidad de datos en estas zonas. Por otra parte, al añadir más agente valorante en las zonas buffer, la valoración no se hace excesivamente larga en zonas de equilibrio rápido.

Para mejorar la calidad y no dilatar la adquisición de los datos, la estabilidad de un punto es verificada de forma diferente según la zona de la curva en la que nos encontremos. Así, para zonas de pendiente elevada, en la que los equilibrios tardan más en alcanzarse, el criterio de estabilidad se aplica de la siguiente manera: Tras una adición de valorante se esperan 5 minutos (este valor puede ser modificado por el operador), a continuación se toman cinco lecturas rápidas de f.e.m. con un intervalo de 3 segundos entre ellas y se calcula la media (E1) de las cinco. Posteriormente se esperan 15 minutos y a su término se toman nuevamente otras cinco lecturas rápidas y se halla la media (E2). El programa compara los valores E1 y E2 y si la diferencia entre ambos es menor que 0.1 mV considera alcanzado el

equilibrio, se memoriza E2 y efectúa una nueva adición de valorante. Si la diferencia entre E1 y E2 es superior a 0.1 mV, se inicia un nuevo ciclo de espera de otros 15 minutos, tras el cual se toman otras 5 lecturas rápidas para calcular la media E3, que se compara con E2. Si no se cumple el criterio de estabilidad (diferencia entre E2 y E3 mayor que 0.1 mV), se reanuda un nuevo ciclo de espera tantas veces como sea necesario hasta que cumpla el criterio de estabilidad o se alcance el número máximo de iteraciones cuyo límite es fijado de antemano y que en este trabajo hemos fijado en 20.

Este criterio de estabilidad no es aplicado a toda la valoración ya que daría lugar a que el tiempo necesario para la adquisición de datos fuera excesivamente largo. Por este motivo, en las zonas de pendiente pequeña se aplica el criterio de estabilidad de otra forma: tras una adición de valorante se espera un tiempo previamente establecido y se inicia la toma de datos tomando lecturas de potencial cada cierto tiempo (fijado por el operador p. ej. 18 seg) hasta completar 10 lecturas, al término de las cuales el programa realiza un ajuste por mínimos cuadrados de las lecturas a lo largo del tiempo y se calcula el valor de la pendiente de la supuesta recta. Si esta pendiente es inferior a un valor fijado de antemano [0.1 mV/ (15 x 60 seg.)] el valor se toma como bueno y se adiciona nuevo valorante, de lo contrario, se considera que no se alcanzó el equilibrio y se inicia una nueva espera y se repite el proceso hasta que se alcance el criterio de estabilidad.

Para comenzar la valoración una vez preparada la disolución a valorar y efectuadas las conexiones necesarias entre el ordenador (ITS 80286) y aparatos (bureta y potenciómetro) hay que introducir los siguientes parámetros iniciales:

- Volumen de la jeringa Hamilton (ml)
- Volumen total (ml) de valorante que se debe añadir
- Volumen de valorante (ml) adicionado previamente
- Volumen de valorante ( $\mu$ l) de cada adición
- Volumen máximo y mínimo de adición (ml)
- Variación de potencial deseada (mV)
- Volumen fijo o variable (F, V)
- Potencial final de la valoración (mV)
- Tiempo de espera (min) antes de iniciar la valoración.
- Tiempo de espera (min) entre dos adiciones sucesivas de valorante
- Tiempo de espera entre dos lecturas (seg)

Todos estos parámetros son introducidos por el experimentador previamente a la realización del estudio potenciométrico, con el fin de adaptar la adquisición de datos al tipo de sistema que va a ser estudiado. En general, los criterios de estabilidad se mantienen constantes en los valores antes señalados para cualquier tipo de experimento. El tiempo entre lecturas hay que ajustarlo en función de la velocidad a la que se alcanza el equilibrio en la reacción que se está estudiando. Si se elige la opción volumen variable, el programa efectúa un cálculo de la cantidad de volumen de valorante que debe añadir para que se alcance aproximadamente la variación de potencial previamente introducida como parámetro. La valoración se termina cuando se alcance el volumen total de valorante o si se sobrepasa un valor determinado de potencial (ambos introducidos por el operador). Cualquiera de los parámetros anteriores pueden ser modificados durante el transcurso de la valoración. El programa confecciona un fichero de datos con formato adecuado para ser usado con el programa SUPERQUAD.<sup>9</sup>

Para una buena selección de los parámetros previos, necesarios para el funcionamiento del programa, se recomienda realizar alguna valoración manual. Esto permite decidir mejor los valores que han de asignarse a muchos de los parámetros anteriores y a elegir volumen fijo o variable para la valoración.

### ***1.5. Medida del potencial en DMSO***

El dimetilsulfóxido (DMSO) es un disolvente muy versátil dada su capacidad para disolver tanto a sustancias orgánicas como inorgánicas.<sup>10, 11</sup> Así, se encuentra que, en general, yoduros, bromuros, cloruros, percloratos y nitratos son muy solubles, en cambio, fluoruros, sulfatos y carbonatos no lo son.<sup>12</sup> También, muchos compuestos orgánicos incluyendo polímeros son solubles en DMSO, de ahí que este disolvente haya sido ampliamente utilizado como medio para llevar a cabo numerosas reacciones de eliminación, isomerización, sustitución, condensación, adición y redox.<sup>13</sup> Es un disolvente fuertemente dador con favorables propiedades estéricas, reacciona, por lo tanto, con prácticamente todos los aceptores, de ahí que sean conocidos muchos solvatos,<sup>14, 15</sup> algunos con gran estabilidad térmica. La molécula de DMSO es piramidal y altamente polar, contiene electrones no enlazantes por lo que exhibe propiedades básicas pudiendo formar compuestos de adición. El disolvente presenta una elevada constante dieléctrica (45.9) y su escala de pH es de 33.3 unidades.<sup>16</sup> Sin embargo, a pesar de estas propiedades favorables del DMSO, el uso del disolvente puro para valoraciones potenciométricas tiene una serie de limitaciones. En primer lugar, el DMSO anhidro es muy

higroscópico<sup>17</sup> por lo que resulta muy difícil controlar su contenido en agua, lo cual, sin duda, afectaría a la reproducibilidad experimental. En segundo lugar, la respuesta del electrodo de vidrio en DMSO puro es extremadamente lenta sobre todo a altos valores de pH.<sup>18</sup>

Se han propuesto diversas modificaciones del electrodo comercial de vidrio para mejorar su respuesta en DMSO. Una de estas modificaciones consiste en reemplazar la disolución acuosa interna del electrodo de vidrio por una solución de ácido p-toluensulfónico y  $\text{AgClO}_4$  en DMSO.<sup>19</sup> Este electrodo modificado requiere de aproximadamente 15 minutos para obtener lecturas estables a valores de pH mayores de 10, a valores más altos de pH la respuesta es aún más lenta, aunque más rápida que para el electrodo inmodificado. Otra modificación consiste en reemplazar la solución acuosa interna del electrodo de vidrio por mercurio triplemente destilado,<sup>18</sup> obteniéndose así, un electrodo de características similares al anterior.

El uso del electrodo de referencia plata-cloruro de plata en medidas potenciométricas en DMSO puro presenta el inconveniente de que el cloruro de plata es ligeramente soluble en DMSO,<sup>19, 20</sup> solubilidad que se ve aumentada con la presencia de NaCl por formación de complejos solubles. Teniendo esto en cuenta, Kolthoff y Reddy<sup>21</sup> recomiendan como electrodo de referencia para usar en DMSO el electrodo de plata-nitrato de plata. Por otra parte, se ha encontrado que la pareja tan frecuentemente usada vidrio-calomelanos tiene una respuesta lenta y a veces irreproducible en DMSO puro e incluso en mezclas DMSO-agua, por lo que no se aconseja su uso en este medio.<sup>20</sup>

Por todas las limitaciones citadas anteriormente del DMSO puro, muchos autores han preferido para la realización de estudios potenciométricos la utilización de mezclas DMSO-agua, en vez del disolvente puro. La introducción de agua al disolvente aumenta la constante dieléctrica del medio y su capacidad de solvatación de aniones. Pero, sin duda, la principal ventaja respecto del disolvente anhidro es que aumenta considerablemente la velocidad de respuesta y reproducibilidad del electrodo de vidrio.

La mayoría de las investigaciones efectuadas en DMSO-agua se han reducido a las determinaciones de las constantes de autoprotólisis para mezclas DMSO-agua en distintas proporciones<sup>22-26</sup> o a la determinación de constantes físico-químicas como la constante dieléctrica, etc.

Baughman y Kreevoy<sup>23</sup> indicaron que la mezcla DMSO-agua 80:20 tiene propiedades que la hacen interesante como medio para valoraciones potenciométricas, tales como su elevada constante dieléctrica (46.7 para el disolvente anhidro y 64.8 para la mezcla DMSO-agua 80:20), el amplio intervalo de pH (18.38), su pequeña capacidad higroscópica, su

excelente capacidad de solvatación, además, el potencial de la comúnmente usada pareja de electrodos vidrio-plata/cloruro de plata en la mezcla DMSO-agua 80:20 es rápidamente establecido y altamente reproducible.

Las bases de Schiff objeto de estudio de esta Tesis son insolubles en agua, siendo, en cambio, solubles en la mezcla DMSO-agua 80:20. Esta característica, conjuntamente con las propiedades anteriormente citadas, ha dado lugar a que hayamos elegido esta mezcla acuo-orgánica para el estudio de los equilibrios de complejación de estos ligandos.

En este trabajo se ha utilizado para las medidas de la  $[H^+]$  en la mezcla DMSO-agua un electrodo combinado Radiometer GK 2401B con una semicélula de referencia Ag/AgCl, y donde el puente salino de KCl saturado se ha sustituido por una disolución de DMSO-agua (80:20 p/p) 0.5 M en  $NaClO_4$ . La utilización de este electrodo modificado requiere tener ciertas precauciones:

- El electrodo debe permanecer en contacto con la disolución a valorar al menos 30 minutos antes de empezar a tomar las lecturas. Una vez iniciada la valoración, es aconsejable que entre dos adiciones sucesivas de valorante transcurran como mínimo 5 minutos para que la lectura obtenida sea estable y reproducible.
- Transcurrido un cierto tiempo de uso de este electrodo en la mezcla DMSO-agua pueden observarse desviaciones en su respuesta nernstiana, posiblemente debidas a la deshidratación del bulbo, por lo que es necesario su regeneración. El proceso de regeneración consiste en sustituir la solución interna de DMSO con  $NaClO_4$  por otra acuosa saturada en KCl y mantener el electrodo unos días en contacto con una solución acuosa, tras lo cual el electrodo, después de ser nuevamente modificado, puede volver a usarse en la mezcla DMSO-agua.

Desafortunadamente, en medios muy básicos (pH mayor de 13) la respuesta del electrodo es extremadamente lenta y proporciona medidas inestables y generalmente irreproducibles.

## **I.6. Calibrado del electrodo combinado**

Cuando en la disolución problema se mantienen constantes todos los coeficientes de actividad, la concentración de protones de la disolución se relaciona con el potencial medido a través de la ecuación de Nernst:

$$E = E^{\circ} + 59.16 \log [H^{+}] + E_j \quad (1)$$

donde  $E_j$  es el potencial de difusión originado en las uniones líquido-líquido. Según Biederman y Sillén,<sup>28</sup> el potencial de unión líquida es función de  $[H^{+}]$ ; así en la zona ácida podemos escribir:

$$E_A = E^{\circ}_A + 59.16 \log[H^{+}] + J_A[H^{+}] \quad (2)$$

y en la zona alcalina:

$$E_B = E^{\circ}_B - 59.16 \log[OH^{-}] + J_B [OH^{-}] \quad (3)$$

La determinación de  $[H^{+}]$  midiendo la f.e.m. de una pila precisa conocer los valores de  $E^{\circ}_A$  y  $E^{\circ}_B$  además de los potenciales de difusión para sustituirlos en la ecuación de Nernst, y puesto que en  $E^{\circ}_A$  y  $E^{\circ}_B$  influyen parámetros que varían con el tiempo como el potencial de asimetría, su valor debe determinarse para cada experiencia concreta. La determinación de  $E^{\circ}$  y  $J$  tanto para la zona ácida como para la zona alcalina requiere la medida del potencial para un conjunto de disoluciones donde  $[H^{+}]$  sea perfectamente conocido. Para ello, se efectúa una valoración potenciométrica de  $HClO_4$  con  $NaOH$ , en las mismas condiciones de fuerza iónica y temperatura que para los sistemas que posteriormente serán estudiados. En cada punto de la valoración conocemos la f.e.m. medida en el potenciómetro y la concentración de  $H^{+}$  para ese potencial. Si representamos  $E - 59.16 \log [H^{+}]$  frente a la concentración de  $H^{+}$  obtendremos una recta de ordenada en el origen  $E^{\circ}_A$  y pendiente  $J_A$ . Análogamente, para la zona básica, si representamos  $E - 59.16 \log [OH^{-}]$  frente a  $[OH^{-}]$  obtendremos  $E^{\circ}_B$  y  $J_B$  de la ordenada en el origen y pendiente, respectivamente. Esta determinación de los parámetros  $E^{\circ}$  y  $J$  del electrodo combinado se ha efectuado previamente a cada proceso experimental. A menudo, y sobre todo cuando la acidez no es muy alta se encuentra que el valor  $E^{\circ} + E_j$  es constante, lo que evidencia que  $E_j \sim 0$ .

Conocido  $E^{\circ}_A$  y  $E^{\circ}_B$  podemos calcular el  $pK_w$  del medio, teniendo en cuenta que en el punto de equivalencia se ha de cumplir que  $E_A = E_B$ , con lo cual de (2) y (3) se deduce que:

$$E^{\circ}_A - E^{\circ}_B = -59.16 ( \log[H^{+}] + \log[OH^{-}] ) \quad (4)$$

y puesto que  $-( \log[H^{+}] + \log[OH^{-}] ) = pK_w$



la expresión (4) puede escribirse de la forma:

$$pK_w = (E^{\circ}_A - E^{\circ}_B) / 59.16 \quad (5)$$

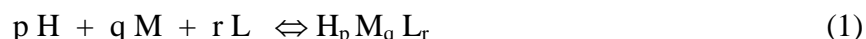
El valor de  $pK_w$  obtenido en nuestras condiciones experimentales para la mezcla DMSO-agua 80:20, 25° C y 0.1 M en  $\text{NaClO}_4$  fue de 18.3 y para idénticas condiciones pero a fuerza iónica 0.5 M en  $\text{NaClO}_4$  fue de 18.2. Estos valores están en buen acuerdo con el obtenido por M. Georgieva<sup>27</sup> de 18.4 a 25°C y 0.1 M en  $\text{Et}_4\text{NBr}$  y con otros descritos en bibliografía para mezclas DMSO-agua 80:20.<sup>29</sup>

Para comprobar el buen funcionamiento del electrodo combinado y la reproducibilidad de las medidas, se efectuó un calibrado antes de cada experiencia.

## I.7. Equilibrios de formación de complejos. Ecuaciones fundamentales

En la definición de las constantes  $\beta_{pqr}$  que a continuación se definen y que han sido utilizadas en todos los cálculos efectuados con el programa SUPERQUAD<sup>9</sup> hemos tomado como referencia el ligando totalmente desprotonado L (por simplicidad omitiremos la carga). También puede tomarse como referencia el ligando totalmente protonado  $\text{H}_n\text{L}$ , la elección de uno u otro dependerá del investigador.

La formación de complejos metálicos en disolución, como resultado de la interacción de un ion metálico M y un ligando L, se puede expresar mediante el equilibrio siguiente:



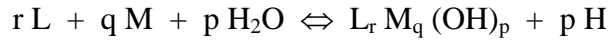
en la que para una mayor claridad hemos omitido las cargas de cada especie.

El subíndice  $q > 1$  tiene en cuenta la posible formación de complejos polinucleares, el subíndice  $p > 0$ , la formación de complejos protonados y  $p < 0$  la formación de hidroxocomplejos en los que el ion metálico además de unirse al ligando L está coordinado a iones  $\text{OH}^-$ .

La constante del equilibrio (1), que hemos designado como  $\beta_{pqr}$ , viene definida por la siguiente expresión:

$$\beta_{pqr} = \frac{[\text{H}_p \text{ M}_q \text{ L}_r]}{[\text{H}]^p [\text{M}]^q [\text{L}]^r}$$

En el caso de hidroxocomplejos, las constantes  $\beta_{pqr}$  son las constantes de equilibrio de reacciones del tipo:



Las constantes de formación para estos hidroxocomplejos vienen dados por la expresión:

$$\beta' = \frac{[L_r M_q (OH)_p]}{[L]^r [M]^q [OH]^p}$$

Las constantes  $\beta_{pqr}$  y  $\beta'$  están relacionadas mediante la expresión:

$$\beta_{pqr} = \beta' \cdot K_w^p$$

En el equilibrio, tendremos en la disolución  $K + 3$  especies, siendo  $K$  el número de complejos formados, entre los que se incluyen las distintas formas protonadas de los ligandos ( $q = 0$ ). Las otras tres especies son el ion metálico libre ( $M$ ), el ligando  $L$  y los iones  $H^+$ .

Las  $K$  constantes de formación nos definen  $K$  ecuaciones que relacionan entre sí las concentraciones de equilibrio de las diferentes especies, proporcionando las ecuaciones de los balances de masas de las especies iniciales  $M$ ,  $L$  y  $H$  las tres ecuaciones adicionales para definir un sistema de  $K + 3$  ecuaciones con  $K + 3$  incógnitas:

$$C_H = [H] + \sum p [H_p M_q L_r] - [OH]$$

$$C_M = [M] + \sum q [H_p M_q L_r]$$

$$C_L = [L] + \sum r [H_p M_q L_r]$$

$$\beta_{pqr} = \frac{[H_p M_q L_r]}{[H]^p [M]^q [L]^r}$$

donde  $C_M$ ,  $C_L$  y  $C_H$  son las concentraciones totales de metal, ligando y protones, respectivamente.

Si sustituimos en las ecuaciones de los balances de masa las concentraciones de las diferentes especies complejas en función de sus constantes de estabilidad y de las concentraciones de los reactivos libres, obtenemos el siguiente conjunto de ecuaciones:

$$C_H = [H] + \sum p \beta_{pqr} [H]^p [M]^q [L]^r - [OH]$$

$$C_M = [M] + \sum q \beta_{pqr} [H]^p [M]^q [L]^r$$

$$C_L = [L] + \sum r \beta_{pqr} [H]^p [M]^q [L]^r$$

[L], [M] y [H] son las concentraciones de ligando, metal y protones libres, respectivamente.

Experimentalmente, se mide la concentración de  $H^+$  de una disolución de  $C_M$ ,  $C_L$  y  $C_H$  conocidas, lo que suele realizar a través de la valoración de una disolución que contiene M, L y H con una base fuerte. Para cada punto experimental obtenido cuya concentración de protones libre ha sido medida resultan tres ecuaciones con  $K + 2$  incógnitas, las constantes a determinar y las concentraciones de metal y ligando libres. En resumen, si tenemos N medidas experimentales, tendremos  $3N$  ecuaciones con  $K + 2N$  incógnitas.

A partir de las consideraciones anteriores, resulta evidente que el tratamiento matemático de tales sistemas es de una complejidad enorme, siendo necesario la utilización de programas computacionales.

Las constantes  $\beta_{pqr}$  incluyen no sólo las constantes de estabilidad de los complejos metálicos sino también las constantes de protonación del ligando ( $q = 0$ ) que pueden designarse como  $\beta_{p0r}$  siguiendo las consideraciones adoptadas en este apartado, aunque en los capítulos correspondientes a la determinación de las constantes de protonación de los ligandos han sido designadas como  $\beta_{pr}$ . El cálculo de las constantes de estabilidad para cualquier sistema requiere el conocimiento previo de las constantes del ligando.

Estas se pueden determinar fácilmente en una experiencia realizada en ausencia de ion metálico  $C_M = 0$  y por tanto  $q = 0$ , con lo que las ecuaciones de los balances de masas y las constantes de equilibrio quedan reducidas a:

$$C_H = [H] + \sum p [H_p L] - [OH]$$

$$C_L = [L] + \sum [H_r L]$$

$$\beta_{p01} = \frac{[H_p L]}{[L][H]^p}$$

Y sustituyendo las concentraciones de las especies protonadas en función de las constantes de protonación y de las concentraciones de ligando libre y de iones hidrógeno [L] y [H], respectivamente, en las dos ecuaciones de balance de masas, resulta:

$$C_L = [L] + \sum \beta_{p01} [L][H]^p$$

$$C_H = [H] + \sum p \beta_{p01} [L][H]^p - [OH]$$

En este caso, cada punto experimental (con  $[H^+]$  medido y  $C_L$  y  $C_M$  conocidos) define dos ecuaciones con  $P + 1$  incógnitas, siendo  $P$  el valor máximo de  $p$  y la incógnita adicional [L].

## I.8. Métodos de cálculo: programa SUPERQUAD

El cálculo tanto de las constantes de estabilidad de las especies complejas como las constantes de protonación de los ligandos se ha efectuado mediante el programa SUPERQUAD<sup>9</sup> desarrollado por Vacca y colaboradores.

A continuación, describiremos brevemente los fundamentos básicos del programa y sus principales ventajas. El programa es, básicamente, un ajuste por mínimos cuadrados de una función no lineal, siendo su principal ventaja que la variable minimizada  $U$  en el proceso de cálculo está directamente relacionada con los datos experimentales, concretamente con el potencial en cada punto. Se incluye, además, el error de medida de éste y en el volumen de reactivo añadido. Su definición es la siguiente:

$$U = \sum w_i [E_i(\text{calc.}) - E_i(\text{exp.})]^2 \quad (6)$$

En la función  $U$  no todos los puntos experimentales tienen el mismo peso estadístico  $w_i$ , sino que se les asigna un peso inversamente proporcional a la varianza estimada en ese punto  $\sigma_i^2$ , que se define como:

$$w_i = \frac{1}{\sigma_i^2} \quad (7)$$

en donde

$$\sigma_i^2 = \sigma_E^2 + \left( \frac{\partial E_i}{\partial V} \right)^2 \sigma_V^2 \quad (8)$$

$\sigma_E^2$  y  $\sigma_V^2$  son las varianzas estimadas del volumen de reactivo añadido y de la lectura del potenciómetro, y  $\partial E_i/\partial V$  es la pendiente de la curva de valoración. Así, en los puntos próximos a un salto de potencial, la derivada  $\partial E_i/\partial V$  tiene un valor elevado y por consiguiente  $\sigma_i^2$ , teniendo en cuenta la expresión (8), también lo es, por lo que estos puntos tendrán un peso estadístico ( $w_i$ ) pequeño. Por el contrario, en una zona tamponada donde las variaciones de potencial son más suaves, el valor de la derivada  $\partial E_i/\partial V$  es pequeño, y por tanto, su peso estadístico es mayor, teniendo mayor importancia en el refinamiento global. Con este factor se consigue dar menor importancia a aquellos puntos experimentales correspondientes a zonas de salto donde las medidas de potencial son menos correctas. El peso estadístico, puede ser tomado como la unidad e incluso calcular su mejor valor en función de las constantes de formación, de igual manera que otros parámetros como ya se hizo mención anteriormente.

Las otras variables incluidas en la definición de U son el valor del potencial medido en la experiencia  $E_i(\text{exp})$ , y el potencial calculado  $E_i(\text{calc})$ , siendo este último el potencial teórico de cada punto obtenido a partir de las constantes de los distintos equilibrios que intervienen en el sistema en estudio.

Otra de las características más importantes del programa es que tras producirse la convergencia de un modelo, examina los valores de las constantes y sus correspondientes desviaciones estándar. En ese momento y no durante el refinamiento, si alguna constante es negativa o su desviación estándar es superior al 33 % del valor de ésta, dicha constante es eliminada y la especie que representaba desestimada. Se genera, entonces, un nuevo modelo y se inicia un nuevo ciclo de refinamiento. Esto tiene una gran importancia ya que el signo de una constante de formación puede hacerse positivo en un momento posterior del refinamiento.

El programa SUPERQUAD<sup>9</sup> además de determinar las constantes de estabilidad de las especies existentes, puede refinar también los valores de parámetros tales como la concentración inicial de valorante, las cantidades iniciales de los reactivos o el potencial estándar del electrodo, aunque la variación durante el refinamiento de alguna concentración y/o potencial de electrodo puede resultar peligroso, ya que puede conducir a resultados ficticios, es decir matemáticamente válidos pero químicamente falsos.

Los parámetros estadísticos que suministra el programa para comprobar la bondad del resultado final son esencialmente los que a continuación se definen:

- La desviación estándar del refinamiento  $\sigma$ , que se define por la expresión

$$\sigma = [ \varepsilon^T W \varepsilon / ( m - n ) ]^{1/2} \quad (9)$$

donde  $\varepsilon$  es la matriz de las diferencias  $E(\text{calc}) - E(\text{exp})$ ,  $W$  la matriz de los pesos estadísticos de los puntos,  $m$  el número de puntos y  $n$  el número de parámetros y constantes que se refinan. Según los autores el valor óptimo de  $\sigma$  es 1 o inferior, si bien pueden aceptarse valores de hasta 3. Sin embargo, dada la complejidad de algunos sistemas valores de  $\sigma$  inferiores a 5 pueden ser aceptables.

- El valor  $\chi^2$  mide la distribución de los errores, de manera que si su valor es inferior a 12.6 el nivel de confianza es del 95% y los errores ponderados se distribuyen aleatoriamente alrededor de  $\sigma = 0$ , no existiendo por tanto errores sistemáticos en el tratamiento. Sin embargo, si el valor de  $\sigma$  es pequeño, el hecho de que  $\chi^2$  sea superior a dicho valor no indica necesariamente la existencia de errores sistemáticos, o que el modelo sea erróneo ya que también puede ser debido a errores pequeños que se encuentran mayoritariamente en algunas de las clases centrales; en este caso el ajuste es bueno y el valor de dicho parámetro no es significativo. Por todo esto es necesario hacer un buen análisis del origen del posible valor elevado de  $\chi^2$ .

El procedimiento de cálculo del programa SUPERQUAD<sup>9</sup> consiste primeramente en calcular el peso estadístico para cada punto a la vez que se leen los datos experimentales (concentraciones de reactivos, constantes de electrodos...). Posteriormente, partiendo de la estimación inicial de unas constantes de formación dadas por el investigador, se resuelven las ecuaciones de balance de masa, obteniéndose los valores de  $E_i(\text{calc})$  los cuales se comparan con los valores experimentales de  $E_i(\text{exp})$ ; a continuación se calcula  $U$ . Con los resultados obtenidos se efectúan correcciones de los valores de las constantes de formación ( $\beta_{abc}$ ). Los nuevos valores de las constantes se utilizan ahora como punto de partida para el próximo ciclo de refinamiento. El proceso iterativo continua hasta alcanzar valores de ( $\beta_{abc}$ ) cuya diferencia con el valor anterior sea menor que la tolerancia fijada de antemano.

## I.9. Diagramas y representaciones gráficas

Todas las representaciones gráficas correspondientes a los diagramas de distribución de especies se realizaron mediante el programa comercial SIGMAPLOT (de Jandel Corporation, 1990).

Para la realización de los diagramas de distribución de especies, a partir de las constantes de estabilidad, obtenidas previamente, se calcularon las concentraciones de cada una de las especies, mediante el programa SPE (de Martell y Motekaitis)<sup>30</sup> y a partir del fichero de salida, que contiene las concentraciones de cada componente, mediante el programa LECDAT, realizado en BASIC por nosotros, se construye el fichero de datos en forma de tabla que puede ser importado por el programa SIGMAPLOT.

## Referencias

1. H. Bermejo, "*Química Analítica Cuantitativa*", Copigraf S.L. Madrid, 4ªEdc. **1972**, 792.
2. M. Kolthoff and E.B. Sandell, "*Análisis Químico Cuantitativo*", Nigar, Buenos Aires, **1972**, 810.
3. G. Gran, *Analyst*, 1952, **77**, 661.
4. G. Schwarzenbach, "*Las complexonas en el Análisis Químico*", Atlas, Madrid, 1959.
5. A. I. Vogel, "*Quantitative Inorganic Analysis*", Logman, Londres, 1983.
6. A. Mederos, A. Medina, P. Gili, F. G. Manrique y P. Nuñez, *An. Quim.*, 1986, **82 B**, 338.
7. A. Mederos, F. G. Manrique y A. Medina, *An. Quim.*, 1980, **76 B**, 33.
8. J. Sanchiz, Tesis Doctoral, próxima lectura.
9. P. Gans, A. Sabatini y A. Vacca, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1985**, 1195.
10. V. Gutman, "*Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions*", Springer-Verlag, Wien, 1968.
11. E.P. Serjeant, "*Potentiometry and Potentiometric Titrations*", John Wiley, USA, 1984, **69**, 397.
12. C.K. Mann, *Electroanal. Chem.*, 1969, **3**, 57.
13. V. Gutmann y L. Hubner, *Mh. Chem.*, 1960, **92**, 126
14. H.L. Schlafer y W. Schaffernicht, *Angew. Chem.*, 1960, **72**, 618.
15. F.A. Cotton y R. Francis, *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, **82**, 2986.
16. J. Courtot-Coupez y M. Le Démezét, *Bull. Soc., Chim. Fr.*, 1969, 1033.
17. D. Martin y H.G. Hauthal, *Dimethyl Sulfoxide*, Van Nostrand Reinhold, Wokingham, Bersk. U.K. 1975.
18. C.D. Ritchie y R.E. Uschold, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 1721.
19. D.C. Luers, R.T. Iwamoto y J. Kleimberg, *Inorg. Chem.*, 1966, **5**, 201
20. K.H. Khoo, *J. Chem. Soc.*, 1971, **A**, 2932.
21. I.M. Kolthoff y T.B. Reddy, *Inorg. Chem.*, 1962, **1**, 189.
22. T. B. Reddy, Ph. D. Thesis, University of Minnesota., 1960.
23. E. H. Baughman and M.M. Kreevoy, *J. Phys. Chem.*, 1974, **18**, 421.
24. J.C. Hallé, R. Gaboriand and R. Schaal, *Bull. Soc. Chim. France*, **1969**, 1851.
25. E.M. Wooley, *Anal. Chem.*, 1972, **44**, 1520.
26. P. Longhi, T. Mussini and M. Veleva, *Anal. Quim.*, 1975, **71**, 1043.
27. M. Georgieva, G. Velinov and O. Budevsky, *Anal. Chim. Acta*, 1977, **90**, 83.
28. G. Biederman, L. G. Sillén, *Ark. Kemi*, 1953, **5**, 425.



29. F. Lloret, J. Moratal y J. Faus, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1983, 1743.
30. E Martell y R. J. Motekaitis, "*Determination and Use of Stability Constants*", VCH Publishers, Inc., New York, 1988.

## **II. ESTUDIOS EN DISOLUCIÓN DE BASES DE SCHIFF DERIVADAS DE ORTO-FENILENDIAMINAS**

## II.1. Introducción

Los estudios en disolución de bases de Schiff orientados a la determinación de las constantes de estabilidad de sus especies complejas y/o constantes de ionización son, en general, escasos, lo cual puede atribuirse tanto a la insolubilidad en agua de la mayoría de las bases de Schiff y sus complejos, como a su posible hidrólisis en este medio para dar lugar a los fragmentos orgánicos de partida. Estos factores hacen imposible el estudio potenciométrico de estos compuestos en disolución acuosa. Por tanto, el estudio de las bases de Schiff requiere la necesidad de utilizar un disolvente orgánico o una mezcla acuo-orgánico, donde estos compuestos sean solubles y que, además, sea compatible con el electrodo de vidrio, de tal forma que las medidas de pH en este disolvente puedan ser llevadas a cabo de una manera similar a cuando el disolvente es agua. Estudios previos<sup>1</sup> han indicado que la mezcla DMSO-agua 80:20 p/p cumple los requisitos anteriores para el estudio de la capacidad coordinante de la base de Schiff H<sub>2</sub>salen y sus complejos. Teniendo en cuenta este estudio y dada la similitud existente entre nuestras bases y el H<sub>2</sub>salen,<sup>1</sup> en este trabajo hemos elegido también la mezcla DMSO-agua 80:20 p/p para los estudios potenciométricos de bases de Schiff derivadas de *o*-fenilendiaminas, confirmando que se trata de un disolvente adecuado para el estudio de este tipo de compuestos.

La utilización de DMSO anhidro se ha descartado ya que si bien disuelve mejor estas bases de Schiff comparado con la mezcla acuo-orgánica, presenta el inconveniente de su gran higroscopicidad y de la lenta y algunas veces irreproducible respuesta del electrodo comercial de vidrio.<sup>2</sup>

Las mezclas dioxano-agua<sup>3-9</sup> en diferentes proporciones han sido las más ampliamente utilizadas en el estudio potenciométrico de bases de Schiff. Más escasos son los estudios en otras mezclas acuo-orgánicas como etanol-agua,<sup>10-12</sup> acetona-agua<sup>12</sup> etc.

La mayoría de los estudios descritos en la bibliografía sobre constantes de estabilidad y/o protonación de bases de Schiff son relativos a bases bidentadas<sup>5, 7-12</sup> de grupo coordinante NO, fundamentalmente derivadas de salicilaldehído o benzaldehído sustituidos y de anilinas o anilinas sustituidas. Las bases de Schiff tetradentadas<sup>1, 3, 4, 10, 13-15</sup> han sido menos estudiadas, y la mayor parte de los pocos datos existentes están referidos a la base derivada de la etilendiamina, H<sub>2</sub>salen para la cual se han determinado sus constantes de protonación y las constantes de estabilidad de sus complejos con Ni(II), Cu(II) y Fe(III).<sup>15</sup> Esta base fue también estudiada por Martell y colaboradores<sup>4</sup> en dioxano-agua 70:30 v/v en orden a

determinar las constantes de oxigenación del complejo Co(salen), que como es sabido presenta la capacidad de fijar reversiblemente el oxígeno molecular.

Los únicos estudios potenciométricos descritos en la bibliografía de bases de Schiff tetradentadas derivadas de *o*-fenilendiaminas son, a nuestro conocimiento, los relativos al complejo [Fe(sal-*o*-phen)],<sup>+</sup> del cual se estudia en DMSO-agua 80:20 su equilibrio de dimerización en medio básico para dar el  $\mu$ -oxo-dímero [Fe(sal-*o*-phen)]<sub>2</sub>O y también su interacción con la pirocatequina<sup>14</sup> y los correspondientes al sistema multicomponente 3-Fluor-salicilaldehído-*o*-fenilendiamina-4-metilpiridina-Co(II) efectuados por Martell *et al.*<sup>4</sup> en dioxano-agua 70:30; entre las 15 constantes que se determinan para este último sistema es de especial interés para nosotros por su analogía con los sistemas estudiados en este capítulo las correspondientes a la base 3-F-H<sub>2</sub>sal-*o*-phen [N,N'-*o*-fenilenbis(3-fluorsalicilidenimina)] y al sistema 3-F-H<sub>2</sub>sal-*o*-phen-Co(II). En el apartado de discusión de las constantes de estabilidad trataremos con más detalle este sistema y se efectuará un estudio comparativo entre los valores obtenidos por Martell *et al.*<sup>4</sup> y los encontrados por nosotros para bases análogas.

En este capítulo estudiaremos la capacidad coordinante de las bases de Schiff derivadas de *o*-fenilendiaminas (H<sub>2</sub>L) N,N'-*o*-fenilenbis(salicilidenimina) (H<sub>2</sub>sal-*o*-phen) con Fe(III), Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II), Mg(II) y Ca(II); de la base N,N'-3,4-toluenbis(salicilidenimina) (H<sub>2</sub>sal-3,4-toluen) y su interacción con Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II), Mg(II) y Ca(II) y de la base N,N'-4-cloro-*o*-fenilenbis(salicilidenimina) (H<sub>2</sub>sal-4-Cl-*o*-phen) con Co(II), Zn(II), Mg(II) y Ca(II). Todos estos estudios han sido efectuados en DMSO-agua 80:20 p/p y fuerza iónica 0.5 M en NaClO<sub>4</sub>.

La conformación de estas bases de Schiff con los átomos de nitrógeno dispuestos en posición *orto* favorece la formación de complejos monómeros con el ligando totalmente desprotonado; esto tiene lugar tanto en estado sólido como en solución. En estado sólido la determinación de las estructuras cristalinas de los complejos Co(sal-*o*-phen),<sup>16</sup> Fe(sal-*o*-phen)Cl y Ni(sal-3,4-toluen)·1.5 CHCl<sub>3</sub> (las dos últimas se describen en los capítulos III y IV, respectivamente), entre otras, confirman la preferencia de estos ligandos a formar monómeros. En los estudios en solución llevados a cabo en este capítulo para los sistemas anteriormente citados se obtiene para todos ellos que se forman los complejos monómeros [ML] y [MHL]<sup>+</sup> y se determinan por primera vez sus constantes de estabilidad.

## II.2. Estudio espectrofotométrico de los ligandos H<sub>2</sub>sal-*o*-phen y H<sub>2</sub>sal-3,4-toluen en DMSO-agua 80:20 p/p

Las bases de Schiff H<sub>2</sub>sal-3,4-toluen y H<sub>2</sub>sal-*o*-phen se disuelven en DMSO-agua (80:20 p/p) para dar lugar a disoluciones amarillas que presentan bandas de absorción en el espectro electrónico a 333 ( $\epsilon$  ca.  $1.78 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) y 337 nm ( $\epsilon$  ca.  $1.34 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), respectivamente (especie H<sub>2</sub>L, ver diagrama de distribución de especies, Fig. 1). Estas soluciones son estables y las bandas de absorción no experimentan cambios con el tiempo.

Cuando a estas disoluciones se les añade NaOH, tiene lugar un aumento de la intensidad del color amarillo y consecuentemente un significativo cambio espectral. Este cambio pone de manifiesto la desprotonación de los grupos fenólicos de las bases de Schiff, que da lugar a un aumento en la deslocalización electrónica y a un desplazamiento de la banda de absorción hacia longitudes de onda mayores. Así a pH 12 (especie L<sup>2-</sup>, figura 1) la banda aparece a 390 nm ( $\epsilon$  ca.  $2.15 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) y 385 nm ( $\epsilon$  ca.  $1.28 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), respectivamente para H<sub>2</sub>sal-3,4-toluen y H<sub>2</sub>sal-*o*-phen. La reacción, que se completa al añadir 2 moles de OH<sup>-</sup> a la disolución de base, es reversible dando lugar a los productos de partida al neutralizar la base añadida.

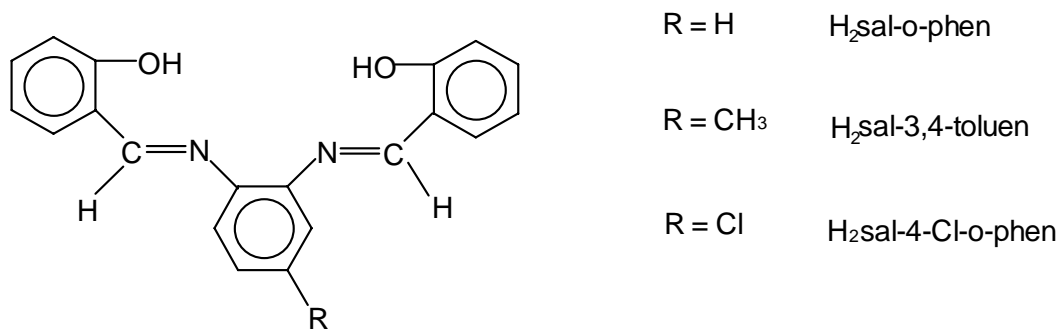
Cuando las soluciones amarillas son acidificadas tiene lugar una disminución en la intensidad del color (especie H<sub>3</sub>L<sup>+</sup>, figura 1), alcanzándose la decoloración completa cuando se añade suficiente cantidad de ácido. Se ha registrado el espectro de las bases de Schiff a pH aproximadamente 3 (pH más bajo alcanzado en los estudios potenciométricos, especies H<sub>3</sub>L<sup>+</sup> y H<sub>2</sub>L, ver diagrama de distribución de especies, figura 1), y las bandas a 333 y 337 nm de las bases H<sub>2</sub>sal-3,4-toluen y H<sub>2</sub>sal-*o*-phen, respectivamente, permanecen casi a la misma longitud de onda que en condiciones neutras, pero se observa una disminución en la intensidad de las bandas, las cuales aparecen a 325 ( $\epsilon$  ca.  $7.50 \times 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) y 330 nm ( $\epsilon$  ca.  $6.50 \times 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), respectivamente para H<sub>2</sub>sal-3,4-toluen y H<sub>2</sub>sal-*o*-phen.

## II.3. Constantes de ionización de los ligandos H<sub>2</sub>sal-*o*-phen, H<sub>2</sub>sal-3,4-toluen y H<sub>2</sub>sal-4-Cl-*o*-phen

### II.3.1. Parte experimental

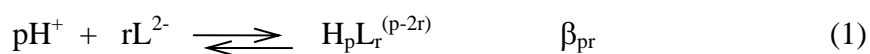
Se valoraron potenciométricamente disoluciones de los ligandos H<sub>2</sub>sal-*o*-phen, H<sub>2</sub>sal-3,4-toluen y H<sub>2</sub>sal-4-Cl-*o*-phen en el disolvente DMSO-agua 80: 20 p/p con objeto de determinar sus constantes de ionización. Para las bases H<sub>2</sub>sal-*o*-phen y H<sub>2</sub>sal-3,4-toluen se efectuaron un total de 5 valoraciones, dos de ellas con HClO<sub>4</sub> y tres con NaOH, a las concentraciones de 2 y 3 mM. Para la base H<sub>2</sub>sal-4-Cl-*o*-phen se efectuaron 4 valoraciones, dos de ellas con HClO<sub>4</sub> y dos con NaOH. El procesamiento mediante el programa SUPERQUAD<sup>17</sup> de un total de 164, 150 y 152 puntos, respectivamente para las bases H<sub>2</sub>sal-*o*-phen, H<sub>2</sub>sal-3,4-toluen y H<sub>2</sub>sal-4-Cl-*o*-phen, permitió la determinación de las constantes de ionización para cada uno de los ligandos. En el Apéndice se dan las tablas de datos experimentales correspondientes a estos ligandos.

En el siguiente esquema se muestra la conformación de los ligandos utilizados en este capítulo.



### II.3.2. Resultados y discusión

El modelo encontrado y los valores de las constantes de protonación ( $\log\beta_{pr}$ ) correspondientes al equilibrio (1) obtenidas mediante el programa SUPERQUAD<sup>17</sup> están recogidos en la tabla 1, junto con los parámetros estadísticos indicativos de la bondad del ajuste ( $\sigma$  y  $\chi^2$ ) y otros datos de tipo experimental ( $n^\circ$  de valoraciones,  $n^\circ$  de puntos e intervalo de pH utilizado en el cálculo).



**Tabla 1.**  $\log\beta_{pr}$  de los ligandos H<sub>2</sub>sal-*o*-phen, H<sub>2</sub>sal-3,4-toluen y H<sub>2</sub>sal-4-Cl-*o*-phen en DMSO-agua 80:20 p/p (I= 0.5 M en NaClO<sub>4</sub>; T= 25°C ).

pr	H <sub>2</sub> sal- <i>o</i> -phen	H <sub>2</sub> sal-3,4-toluen	H <sub>2</sub> sal-4-Cl- <i>o</i> -phen
11	10.94(1) <sup>a</sup>	11.49(2)	10.26(1)
21	20.33(1)	20.90(2)	19.46(1)
31	23.79(1)	24.53(3)	22.16(1)
n <sup>b</sup>	5	5	4
m <sup>c</sup>	164	150	152
σ	2.8	2.6	3.2
χ <sup>2</sup>	15.4	14.1	13.1
ΔpH	3.1-10.3	2.9-10.2	2.5-10

<sup>a</sup> Entre paréntesis viene dada la desviación estándar; <sup>b</sup> número de valoraciones; <sup>c</sup> número de puntos.

A partir de los valores de los  $\log\beta_{pr}$  hemos obtenido los valores de los  $pK_i$  que vienen dados en la tabla 2 conjuntamente con los equilibrios que definen  $K_i$ . Estos valores se comparan con los obtenidos por Martell *et al.*<sup>4</sup> para la base de Schiff 3-F-H<sub>2</sub>sal-*o*-phen [N,N'-*o*-fenilenbis(3-fluorosalicilidenimina)] que fue estudiada en dioxano-agua 70:30 v/v (I= 0.1 M en KCl; T= 25 ° C).

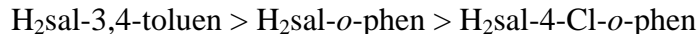
Las tres bases de Schiff se comportan como ácidos dipróticos débiles, lo que queda reflejado en los elevados valores de los  $pK_1$  y  $pK_2$ , correspondientes a los grupos fenólicos. Sólo se ha obtenido una única constante de protonación del nitrógeno imino por encima de pH 2.5 lo que indica el escaso carácter básico de este grupo, menor que el de la amina correspondiente.

**Tabla 2.**  $pK_i$  de los ligandos H<sub>2</sub>sal-*o*-phen, H<sub>2</sub>sal-3,4-toluen y H<sub>2</sub>sal-4-Cl-*o*-phen.

Equilibrios	H <sub>2</sub> sal- <i>o</i> -phen	H <sub>2</sub> sal-3,4-toluen	H <sub>2</sub> sal-4-Cl- <i>o</i> -phen	3-F-H <sub>2</sub> sal- <i>o</i> -phen <sup>a</sup>
L <sup>2-</sup> /HL <sup>-</sup>	10.94(1)	11.49(1)	10.26(1)	11.23(2)
HL <sup>-</sup> /H <sub>2</sub> L	9.39(1)	9.41(1)	9.20(1)	8.41(5)
H <sub>2</sub> L/H <sub>3</sub> L <sup>+</sup>	3.46(1)	3.63(1)	2.70(1)	3.17(2)

<sup>a</sup> Valores correspondientes al ligando 3-F-H<sub>2</sub>sal-*o*-phen, dioxano-agua 70:30 v/v, 25 °C, I=0.1 KCl (Ref. 4).

Se observa un aumento en la basicidad de la base H<sub>2</sub>sal-3,4-toluen respecto de la base H<sub>2</sub>sal-*o*-phen consecuencia del efecto inductivo electrodonador del grupo metilo presente en el ligando H<sub>2</sub>sal-3,4-toluen, este incremento se manifiesta sobre todo en el valor de pK<sub>1</sub> y pK<sub>3</sub>. El sustituyente Cl del ligando H<sub>2</sub>sal-4-Cl-*o*-phen ejerce un efecto electroatrayente retirando densidad electrónica del anillo aromático, dando como resultado una disminución de la basicidad que se refleja en los menores valores de los pK del ligando H<sub>2</sub>sal-4-Cl-*o*-phen respecto de los demás ligandos. La secuencia de basicidad encontrada por tanto es:



Los valores obtenidos para las constantes de protonación de estos ligandos (tabla 2) son similares a los obtenidos por Martell y colaboradores<sup>4</sup> para las bases de Schiff 3-F-H<sub>2</sub>sal-*o*-phen [N, N'-*o*-fenilenbis(3-fluorosalicilidenimina)] (tabla 2) y para la base N, N'-etilenbis(salicilidenimina) (H<sub>2</sub>salen) (logβ<sub>11</sub> 9.55, logβ<sub>12</sub> 18.79) en dioxano-agua 70:30 v/v (I= 0.1 M en KCl; T = 25 °C) a pesar de tratarse de estudios efectuados en diferentes disolventes y medios iónicos, a lo que hay que añadir las diferencias estructurales en los ligandos.

La base H<sub>2</sub>sal-*o*-phen ha sido previamente estudiada en mezclas etanol-agua<sup>10</sup> de diferente composición, encontrándose un aumento en el pK al aumentar el contenido en etanol de la mezcla. Así, para etanol-agua 80:20 se obtuvieron los valores: pK<sub>1</sub>= 10.40 y pK<sub>2</sub>= 10.98, en buena concordancia con nuestros resultados.

Lloret y colaboradores<sup>14</sup> determinaron en DMSO-agua 80:20 la constante de dimerización del complejo Fe(sal-*o*-phen)<sup>+</sup> para dar el μ-oxo-dímero [Fe(sal-*o*-phen)]<sub>2</sub>O, pero no determinaron las constantes de ionización del ligando, por lo que nuestros valores son los primeros que se determinan en este disolvente.

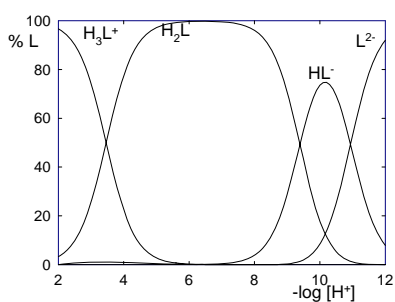


Las mezclas dioxano-agua con diferente composición han sido, sin duda, las más ampliamente usadas en el estudio potenciométrico de las bases de Schiff. Así, es de destacar varios estudios descritos en la literatura de equilibrios de protonación de bases de Schiff bidentadas efectuadas en este disolvente.<sup>5, 7-9</sup> Por su analogía con nuestras bases citaremos algunos ejemplos: para la base de Schiff, con grupo dador NO derivada del salicilaldehído y la anilina,<sup>7</sup> los pK obtenidos en dioxano-agua al 50 % (I= 0.1 M en NaClO<sub>4</sub>) son: pK(NH<sup>+</sup>)= 3.88 y pK(OH)= 9.76, respectivamente para los grupos imino y fenólico. Análogos resultados son encontrados por los mismos autores para las bases derivadas de *o*-, *m*- *p*-toluidina con salicilaldehído. En general, muchos autores<sup>5, 7-12</sup> han encontrado para los grupos fenólicos de bases de Schiff un pK~ 10, lo cual está de acuerdo con nuestros resultados.

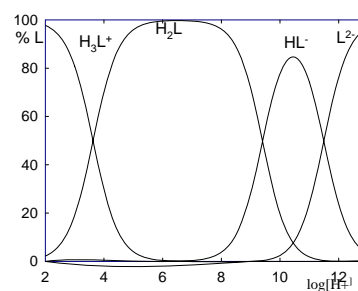
Lloret y colaboradores<sup>1</sup> encontraron que cuando la base H<sub>2</sub> salen es fuertemente acidificada sufre una lenta descomposición hidrolítica dando lugar a los correspondientes fragmentos orgánicos. Sin embargo, encontraron que este ligando es estable en disoluciones neutras o básicas. Los complejos Cu(salen), Ni(salen) y Fe(salen)<sup>+</sup> también sufren hidrólisis<sup>15</sup> en medio fuertemente ácido, aunque está más restringida que para el ligando libre. La tendencia a la hidrólisis en medio ácido de estos compuestos fue explicada por la gran facilidad de protonación de la etilendiamina. En cambio, estos autores<sup>14</sup> encontraron que el complejo Fe(sal-*o*-phen)<sup>+</sup> es completamente estable en medio ácido, no sufriendo ninguna descomposición hidrolítica. Esta estabilidad frente a la hidrólisis de este complejo fue atribuida al pequeño carácter básico de la *o*-fenilendiamina que permanece desprotonada en el medio en el cual la etilendiamina está totalmente protonada. Así, para la etilendiamina<sup>15</sup> las constantes de protonación pK<sub>1</sub> y pK<sub>2</sub> en DMSO-agua 80:20 p/p son, respectivamente 10.00(1) y 16.94(1). En cambio, para diaminas aromáticas como la *m*-fenilendiamina o la 3,4-toluendiamina, los valores encontrados por nosotros en DMSO-agua 80:20 para la constante de protonación del grupo amino son respectivamente: logK= 4.65(1) [ $\sigma = 2.67$ ;  $\chi^2 = 12.78$ ] y logK = 4.31(4) [ $\sigma = 1.47$ ;  $\chi^2 = 10.61$ ], obteniéndose una única constante de protonación por encima de pH 2.5, lo que revela el pequeño carácter básico de estas aminas, responsable de la estabilidad de estas bases de Schiff frente a la hidrólisis. Martell y colaboradores<sup>4</sup> obtuvieron también una única constante de protonación [logK = 4.41(1)] para la *o*-fenilendiamina en dioxano-agua 70:30, valor que guarda buena concordancia con nuestros resultados.

Los valores de pH a los cuales se estudiaron las bases y sus complejos fueron siempre superior a 2.5, no observándose por encima de este pH descomposición hidrolítica de la base.

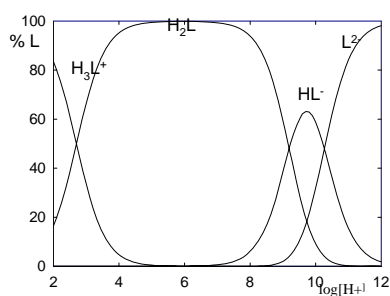
Los diagramas de distribución de especies de los ligandos  $H_2sal-o-phen$ ,  $H_2sal-3,4-toluen$  y  $H_2sal-4-Cl-o-phen$  en función de  $-\log[H^+]$  (figuras 1, 2 y 3, respectivamente) indican que el intervalo de pH comprendido entre 5 y 8 corresponde a la zona de predominio de la base neutra  $H_2L$ , siendo ésta la única especie existente. En el intervalo de pH 8-12 se da una coexistencia de las especies  $H_2L$ ,  $HL^-$ , y  $L^{2-}$ , para los tres ligandos. La desprotonación de ambos grupos  $OH^-$  para dar la especie  $L^{2-}$  es completa a  $pH > 13$  ( $pH > 12$ , para el ligando  $H_2sal-4-Cl-o-phen$ ).



**Figura 1.**  $H_2sal-o-phen-H^+$



**Figura 2.**  $H_2sal-3,4-toluen-H^+$



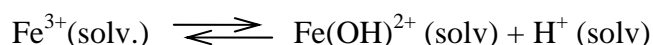
**Figura 3.**  $H_2sal-4-Cl-o-phen-H^+$

## II.4. Estudio de la hidrólisis del Fe(III) en DMSO-agua 80:20 p/p

La hidrólisis del Fe(III) ha sido ampliamente estudiada en disolución acuosa<sup>18</sup> proponiéndose numerosos modelos que incluyen como especies principales:  $\text{Fe}^{3+}$  (aq),  $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$  y  $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$ . La gran tendencia a la hidrólisis del Fe(III) hace en muchos casos muy dificultoso la determinación de las constantes de estabilidad de complejos de Fe(III) en disolución acuosa. En cambio, la utilización de DMSO o de la mezcla DMSO-agua 80:20 p/p como disolvente presenta la ventaja de reducir notablemente la hidrólisis del Fe(III), estimándose que en el primer caso<sup>19</sup> sólo se forma la especie hidrolítica  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  y en un grado inferior al 5 % y en el segundo caso,<sup>20</sup> es decir, para la mezcla DMSO-agua 80:20 p/p el grado de hidrólisis es menor al 8 % y a  $\text{pH} < 3$ , únicamente existe la especie  $\text{Fe}^{3+}(\text{solv})$ .

En nuestro Departamento<sup>21</sup> se han efectuado estudios de la hidrólisis del Be(II) en esta mezcla disolvente encontrándose también que la hidrólisis está muy restringida.

Con objeto de estudiar la hidrólisis del Fe(III) en DMSO-agua 80:20 p/p ( $I = 0.5 \text{ M}$  en  $\text{NaClO}_4$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ ) hemos valorado potenciométricamente disoluciones de nitrato de Fe(III) de concentración comprendida entre 5-10 mM frente a disoluciones de  $\text{HClO}_4$ . El procesamiento mediante el programa SUPERQUAD<sup>17</sup> de los datos potenciométricos nos permitió obtener la constante del equilibrio:



siendo el valor de dicha constante de hidrólisis:  $\log\beta_{-11} -4.74(2)$  ( $\sigma = 1.98$ ;  $\text{Chi}^2 = 7.9$ ). Este valor es similar al descrito en la bibliografía<sup>19</sup> para la hidrólisis del Fe(III) en este mismo disolvente pero en medio iónico 0.1 M en  $\text{KClO}_4$ . También en este caso la única especie encontrada es  $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ .

Hemos observado que no existe hidrólisis por debajo de  $\text{pH} 3$  y a  $\text{pH} 3.5$  la especie hidrolítica  $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$  está en un porcentaje menor al 5 % a 10 mM. No hemos podido estudiar la hidrólisis a  $\text{pH}$  superiores puesto que la adición de base conduce a disoluciones potenciométricamente inestables, como ocurre en otros estudios.<sup>18</sup>

## **II.5. Constantes de estabilidad de los ligandos H<sub>2</sub>sal-*o*-phen con Fe(III), Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II), Mg(II) y Ca(II), H<sub>2</sub>sal-3,4-toluen con Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II), Mg(II) y Ca(II) y de H<sub>2</sub>sal-4-Cl-*o*-phen con Co(II), Zn(II), Ca(II) y Mg(II)**

### **II.5.1. Parte experimental**

Las valoraciones potenciométricas de todos los sistemas estudiados fueron efectuados en DMSO-agua p/p a fuerza iónica 0.5 M en NaClO<sub>4</sub> y T= 25 ° C. La base H<sub>2</sub>sal-*o*-phen fue valorada con NaOH (~ 0.05 M) en presencia de los cationes metálicos Fe(III), Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II), Mg(II) y Ca(II) en las relaciones ligando/metál 1/1, 2/1 y 1/2 y C<sub>M</sub> (concentración de metal) comprendidas entre 0.5 y 3 mM, con el objeto de determinar las constantes de estabilidad de las especies complejas formadas. Análogamente, la base H<sub>2</sub>sal-3,4-toluen fue estudiada en presencia de Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II), Mg(II) y Ca(II) en las relaciones ligando/metál 1/1, 1/2, 2/1 y 3/1. La concentración de metal fue variada entre 1 y 3 mM. El ligando H<sub>2</sub>sal-4-Cl-*o*-phen fue valorado en presencia de Co(II), Zn(II), Mg(II) y Ca(II) en las mismas relaciones ligando/metál y concentraciones indicadas para el H<sub>2</sub>sal-3,4-toluen.

Las valoraciones potenciométricas de estos sistemas fueron efectuadas, en su mayoría, de forma automática mediante el programa descrito en el capítulo I de esta Tesis. Para los sistemas H<sub>2</sub>sal-3,4-toluen-Ni(II) y H<sub>2</sub>sal-*o*-phen-Ni(II) los equilibrios son lentos requiriéndose tiempos de espera largos (~1hora) para la consecución del equilibrio. Por ello el número de puntos totales utilizados en el cálculo fue pequeño, pues de lo contrario las experiencias hubieran sido excesivamente largas. Para el Zn(II) con los tres ligandos el tiempo necesario para la estabilización del potencial fue de aproximadamente media hora para la mayoría de los puntos. Para los restantes sistemas estudiados el tiempo requerido para alcanzar el equilibrio después de una adición de agente valorante fue de 10 a 15 minutos.

Algunos detalles de tipo experimental como el intervalo de pH calculado ( $\Delta$ pH), número de puntos experimentales (m) y número de valoraciones (n) para cada sistema investigado aparecen recogidos en las tablas 3, 4 y 5, respectivamente para H<sub>2</sub>sal-*o*-phen-M, H<sub>2</sub>sal-3,4-toluen-M(II) y H<sub>2</sub>sal-4-Cl-*o*-phen-M(II). Los datos experimentales correspondientes a estos sistemas están recogidos en el Apéndice.

Las disoluciones de Co(II) y Ni(II) en DMSO-agua 80:20 con cualquiera de los tres ligandos son de color rojo intenso, lo mismo que los complejos sólidos, por lo que

probablemente en solución sean también complejos plano cuadrados. Las disoluciones de H<sub>2</sub>sal-*o*-phen en presencia de Fe(III) son de color marrón-verdoso, pero cuando se añade un exceso de base (NaOH) el color se torna rojizo, debido a la formación del  $\mu$ -oxo-dímero.

## II.5.2. Resultados y discusión

Los datos potenciométricos de todos los sistemas estudiados fueron procesados mediante el programa SUPERQUAD,<sup>17</sup> obteniéndose las especies y los  $\log\beta_{pqr}$  dados en las tablas 3, 4 y 5, respectivamente para H<sub>2</sub>sal-*o*-phen-M(II), H<sub>2</sub>sal-3,4-toluen-M(II) y H<sub>2</sub>sal-4-Cl-*o*-phen-M(II). Las constantes  $\beta_{pqr}$  vienen definidas mediante el equilibrio (2):



En las tablas 3, 4 y 5 vienen dados también los parámetros estadísticos indicativos de la bondad del ajuste ( $\sigma$  y  $\chi^2$ ), así como algunos datos experimentales (m, n,  $\Delta pH$ ).

Para todos los sistemas se han considerado en los modelos iniciales la posible existencia de especies en la relación ligando/metal 2/1 y 1/2, pero el programa no encontró ningún valor coherente para las constantes de estas especies y fueron rechazadas del modelo, como era de esperar, dada la conformación de los ligandos con los átomos de nitrógeno dispuestos en posición *orto* que dan lugar preferentemente a especies monómeras.

**Tabla 3.**  $\log \beta_{pqr}$  para los sistemas  $H_2sal$ -*o*-phen-M(II) (DMSO-agua 80:20 p/p; I= 0.5 M en  $NaClO_4$ ; T = 25 °C).

pqr	Fe(III)	Ni(II)	Co(II)	Zn(II)	Cd(II)	Mg(II)	Ca(II)
011	17.80(2) <sup>a</sup>	14.82(2)	14.64(6)	13.31(1)	7.24(1)	6.28(1)	4.28(1)
111	21.52(2)	20.01(1)	20.75(2)	18.01(1)	15.77(1)	14.56(1)	13.49(1)
-111	12.99(3)						
$\sigma/\chi^2$	3.3/3.6	3.7/11.1	3.5/7.3	2.3/2.2	3.6/5.7	3.2/10.6	2.7/12.7
n <sup>b</sup>	3	4	4	3	3	3	4
m <sup>c</sup>	151	50	88	48	48	68	83
$\Delta pH$	2.9-5.5	3.4-4.6	3.4-5.6	6.4-8.5	6.4-8.5	7.5-8.6	8.1-9.7

<sup>a</sup> desviación estándar en el último dígito; <sup>b</sup> número de valoraciones; <sup>c</sup> número de puntos.

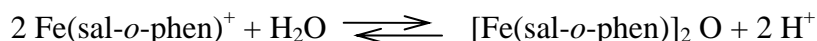
**Tabla 4.**  $\log \beta_{pqr}$  para los sistemas  $H_2sal$ -3,4-toluen-M(II) (DMSO-agua 80:20 p/p; I= 0.5 M en  $NaClO_4$ ; T = 25 °C).

pqr	Ni(II)	Co(II)	Zn(II)	Cd(II)	Mg(II)	Ca(II)
011	15.76(2)	15.77(3)	13.90(1)	7.90(1)	6.898(7)	4.313(4)
111	20.78(1)	21.53(2)	18.62(2)	16.41(1)	15.19(2)	14.321(8)
$\sigma/\chi^2$	3.7/6.9	2.5/6.8	3.7/8.2	3.5/9.0	2.8/17.7	2.6/15.2
n	4	3	4	3	4	4
m	62	55	63	48	74	132
$\Delta pH$	3.4-4.5	3.5-5.2	4.0-5.0	7.1-8.8	7.3-9.0	8.0-9.9

**Tabla 5.**  $\log \beta_{pqr}$  para los sistemas  $H_2sal-4-Cl-o-phen-M(II)$  (DMSO-agua 80:20 p/p; I = 0.5 M en  $NaClO_4$ ; T = 25 °C).

pqr	Co(II)	Zn(II)	Mg(II)	Ca(II)
011	14.41(2)	11.93(1)	4.41(1)	3.45(1)
111	19.40(2)	16.63(2)	13.69(1)	12.32(2)
$\sigma/\chi^2$	3.0/5.6	2.9/7.6	2.7/15.5	3.0/10.3
n	3	4	3	4
m	62	109	91	171
$\Delta pH$	3.0-5.0	3.4-5.0	7.3-9.3	7.8-10.3

Para todos los sistemas estudiados el modelo con un mejor ajuste está constituido por la especie monómera neutra ML, resultante de la coordinación del metal con el ligando totalmente desprotonado, y por la monómera monoprotónada  $[MHL]^+$ . Para el  $H_2sal-o-phen-Fe(III)$ , además de las especies citadas, el modelo con mejor ajuste incluye también el monohidroxocomplejo  $[FeLOH]$ . Para este último sistema no fue posible la determinación de la constante de estabilidad del  $\mu$ -oxo-dímero,  $[FeL]_2O$ , (complejo que ha sido caracterizado en estado sólido<sup>22</sup> y cuya estructura cristalina ha sido descrita<sup>23</sup>) ya que en la zona de pH donde supuestamente debe formarse esta especie, las disoluciones son potenciométricamente inestables y los datos obtenidos en estas zonas no resultaron aceptables para el cálculo (posiblemente debido a la hidrólisis del Fe(III) no complejado). Lloret y colaboradores<sup>14</sup> determinaron la constante de dimerización para el equilibrio:



tanto espectrofotométricamente como potenciométricamente, valorando disoluciones de  $Fe(sal-o-phen)Cl$  con KOH. Estos autores,<sup>14</sup> en cambio, no determinaron las constantes de formación del monómero  $Fe(sal-o-phen)^+$  ni del dímero  $[Fe(sal-o-phen)]_2 O$ .

Las constantes de estabilidad de los complejos de Cu(II) con estos ligandos no pudieron ser determinados por estudios potenciométricos directos. Los equilibrios eran rápidamente alcanzados y las medidas de potencial reproducibles, pero a pesar de esto no se

producía una convergencia en el cálculo de estas constantes. Esto parece indicar que los complejos de Cu(II) son más estables que los del Fe(III), lo cual fue también observado por Lloret y colaboradores<sup>15</sup> para la base H<sub>2</sub>salen. Esta secuencia “anormal” de estabilidades en los complejos del H<sub>2</sub>salen con Cu(II) y Fe(III) fue explicada por la mayor afinidad del Cu(II) por el nitrógeno imino, y la mayor afinidad del Fe(III) por el oxígeno fenólico; en este sentido, las distancias M-N en el complejo Cu(salen)<sup>24, 25</sup> son más cortas que las correspondientes al complejo<sup>26</sup> Fe(salen)<sup>+</sup>, mientras que las distancias M-O son más cortas para el Fe(salen)<sup>+</sup> que para el Cu(salen).

En el caso de la base H<sub>2</sub>sal-*o*-phen se observa también que las distancias Fe-N (2.105 Å, valor medio) en el complejo Fe(sal-*o*-phen)Cl (tabla 3, capítulo III) son más largas que las distancias Cu-N (1.943 Å, valor medio) del complejo Cu(sal-*o*-phen)<sup>27</sup>. En cambio, a diferencia de los complejos del H<sub>2</sub>salen, las distancias M-O para ambos complejos son análogas (valores medios Fe-O y Cu-O, 1.890 y 1.895 Å, respectivamente). Estos datos estructurales, por tanto, apoyan el hecho de que el complejo de Cu(II) con este ligando o derivados sea más estable que el de Fe(III). Por otra parte, los complejos de Cu(II) con este tipo de ligandos tienden a la tetracoordinación, en cambio, los de Fe(III) tienden a números de coordinación mayores: pentacoordinación Fe(sal-*o*-phen)Cl (Capítulo III, figura 3), [Fe(sal-*o*-phen)(Hcat)]<sup>28</sup> o hexacoordinación [Fe(sal-*o*-phen)imd<sub>2</sub>]BPh<sub>4</sub><sup>29</sup>, lo cual también justifica la mayor estabilidad para los complejos de Cu(II).

Para obtener las constantes de estabilidad para el sistema H<sub>2</sub>sal-*o*-phen-Cu(II), realizamos valoraciones en presencia de otro catión como Fe(III) o Zn(II) cuya misión era la de competir con el Cu(II) por el ligando y provocar una reacción de desplazamiento que nos permitiera obtener dicha constante. Las constantes para el sistema H<sub>2</sub>sal-*o*-phen-Fe(III) son conocidas e introducidas como fijas en el cálculo, y se variaban las especies del Cu(II), pero esto no nos condujo a ningún resultado satisfactorio.

A partir de las constantes  $\beta_{pqr}$  recogidas en las tablas 3, 4 y 5 y de las constantes de protonación de los ligandos  $\beta_{pr}$  (tabla 1) y efectuando los cálculos pertinentes hemos obtenido las constantes de estabilidad (logK) que están recogidas en las tablas 6, 7 y 8, respectivamente para H<sub>2</sub>sal-*o*-phen, H<sub>2</sub>sal-3,4-toluen y H<sub>2</sub>sal-4-Cl-*o*-phen.



**Tabla 6.** Constantes de estabilidad (log K) de los complejos de la base H<sub>2</sub>sal-*o*-phen con Fe(III), Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II), Mg(II) y Ca(II).

Especie	Fe(III)	Ni(II)	Co(II)	Zn(II)	Cd(II)	Mg(II)	Ca(II)
[MHL] <sup>+</sup>	10.58(2)	9.08(1)	9.81(2)	7.07(1)	4.83(1)	3.62(1)	2.55(1)
[ML] <sup>a</sup>	17.80(2)	14.82(2)	14.64(5)	13.31(1)	7.23(1)	6.28(1)	4.27(1)
[FeLOH]	5.40(3)						

<sup>a</sup> Para el Fe(III) las especies serían [FeHL]<sup>2+</sup>, [FeL]<sup>+</sup> y [FeOHL]

**Tabla 7.** Constantes de estabilidad (log K) de los complejos de la base H<sub>2</sub>sal-3,4-toluen con Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II), Mg(II) y Ca(II).

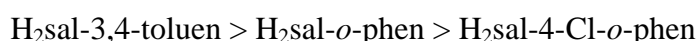
Especie	Ni(II)	Co(II)	Zn(II)	Cd(II)	Mg(II)	Ca(II)	Co(II) <sup>c</sup>
[MHL] <sup>+</sup>	9.29(2)	9.74(2)	7.13(2)	4.92(2)	3.70(2)	2.83(2)	10.62(2)
[ML]	15.76(2)	15.77(3)	13.90(1)	7.90(1)	6.90(1)	4.31(1)	14.91(1)

<sup>c</sup> Valores correspondientes al sistema 3-F-H<sub>2</sub>sal-*o*-phen-Co(II) [dioxano-agua 70:30 v/v] (Ref. 4).

**Tabla 8.** Constantes de estabilidad (log K) de los complejos de la base H<sub>2</sub>sal-4-Cl-*o*-phen con, Co(II), Zn(II), Mg(II) y Ca(II).

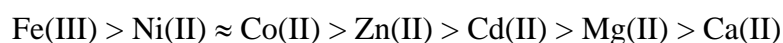
Especie	Co(II)	Zn(II)	Mg(II)	Ca(II)
[MHL] <sup>+</sup>	9.13(2)	6.36(2)	3.42(1)	2.05(2)
[ML]	14.41(2)	11.93(1)	4.41(1)	3.45(1)

Como vimos en el apartado II.3.2 de este capítulo, el ligando H<sub>2</sub>sal-3,4-toluen es más básico que el H<sub>2</sub>sal-*o*-phen debido al efecto inductivo del grupo metilo. Para el H<sub>2</sub>sal-4-Cl-*o*-phen, el sustituyente Cl en el anillo aromático ejerce el efecto contrario, retirando densidad electrónica del anillo, por lo que es el menos básico de los tres (tabla 2). La estabilidad de las especies complejas de los tres ligandos con un mismo catión sigue el orden de basicidad de los ligandos, como era de esperar. Es decir, para un catión M, la secuencia de estabilidad de las especies formadas es:



la cual está en perfecto acuerdo con el orden de basicidad.

En la tabla 9 se recogen los valores de las constantes de estabilidad para la especie más importante, ML, de cada uno de los sistemas estudiados. De las tablas 6, 7 y 8 se deduce que los complejos ML, donde M = Fe(III), Co(II), Ni(II) ó Zn(II), son muy estables, sobre todo los correspondientes a los ligandos H<sub>2</sub>sal-3,4-toluen y H<sub>2</sub>sal-*o*-phen. El orden de estabilidad encontrado para las especies ML es:



en buen acuerdo con la serie de complejación de Irving-Williams.

**Tabla 9.** Constantes de estabilidad (log K) de la especie ML (M= Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II), Mg(II) y Ca(II), (H<sub>2</sub>L= H<sub>2</sub>sal-3,4-toluen, H<sub>2</sub>sal-*o*-phen y H<sub>2</sub>sal-4-Cl-*o*-phen).

Ligando	Fe(III)	Ni(II)	Co(II)	Zn(II)	Cd(II)	Mg(II)	Ca(II)
H <sub>2</sub> sal- <i>o</i> -phen	17.80	14.82	14.64	13.31	7.23	6.28	4.27
H <sub>2</sub> sal-3,4-toluen		15.76	15.77	13.90	7.90	6.90	4.31
H <sub>2</sub> sal-4-Cl- <i>o</i> -phen			14.41	11.93		4.41	3.45

Para cada ligando estudiado se encuentra que las constantes de formación de las especies del Ni(II) y Co(II) son muy próximas entre sí y algo superiores a las del Zn(II). Las especies del Mg(II) con estos ligandos son más estables que las del Ca(II), ya que el menor tamaño del catión  $Mg^{2+}$  respecto del  $Ca^{2+}$  permite su mejor acomodación al hueco  $N_2O_2$  de las bases de Schiff. Para muchos complejos de ligandos tetradentados con metales alcalino-térreos descritos en la bibliografía, se observa que la estabilidad de los mismos disminuye al aumentar el tamaño del catión, es decir, al avanzar hacia abajo en el grupo. Pero, para el caso de los ligandos poliaminotetracarboxílicos<sup>30</sup> como el *o*-PhDTA (N,N'-*o*-fenilendiaminotetracético) y derivados se encuentra que los complejos de Ca(II) son más estables que los de Mg(II), puesto que en este caso al tratarse de un ligando potencialmente hexadentado satisface las necesidades de coordinación del catión voluminoso  $Ca^{2+}$  que tiende a la hexacoordinación.

Los valores excesivamente bajos obtenidos para el Cd(II) con las tres bases de Schiff pueden explicarse dado que la tendencia de este catión a la hexacoordinación, no se ve saturada coordinativamente por estos ligandos que son tetradentados.

En el estudio del sistema  $H_2sal$ -*o*-phen-Fe(III) hemos tenido en cuenta la posible hidrólisis de este catión, la cual fue estudiada previamente (apartado II.4.) en el mismo disolvente (DMSO-agua 80:20) y en las mismas condiciones de temperatura y medio iónico en las cuales fue posteriormente estudiado el sistema  $H_2sal$ -*o*-phen-Fe(III). El valor de la constante de hidrólisis obtenida [ $\log\beta_{-110} = 4.74(1)$ ] fue tomada en cuenta en los cálculos del sistema  $H_2sal$ -*o*-phen-Fe(III). Sin embargo, se encontró que prácticamente no afectaba el considerarla o no, ya que al ser el  $H_2sal$ -*o*-phen un ligando fuertemente complejante, restringe aún más la ya pequeña hidrólisis de este catión en el disolvente DMSO-agua 80:20, al estar prácticamente todo el  $Fe^{3+}$  complejado, incluso a pH muy ácidos.

Lloret y colaboradores<sup>14</sup> estudiaron el equilibrio de dimerización del complejo  $Fe(sal-o-phen)^+$  para dar el  $\mu$ -oxo-dímero  $[Fe(sal-o-phen)]_2 O$  en DMSO-agua 80:20, pero la constante de formación del complejo  $Fe(sal-o-phen)^+$  no fue determinada, por lo que el valor obtenido por nosotros es el primer valor que se reporta para la constante de estabilidad de este complejo. En cambio, sí fue determinada por estos autores<sup>15</sup> en este mismo disolvente, la constante de formación del complejo  $Fe(salen)^+$ , obteniendo un valor de  $\log K = 25.85$ . Este valor no está en buena concordancia con el obtenido por nosotros para el  $Fe(sal-o-phen)^+$  ( $\log K = 17.80$ , tablas 6 y 9). La mayor basicidad del ligando  $H_2salen$  [ $\log\beta_{11} = 12.21$  y  $\log\beta_{21} = 23.31$ , valores obtenidos en DMSO-agua 80:20]<sup>15</sup> respecto del ligando  $H_2sal-o-phen$

[ $\log\beta_{11} = 10.94(1)$  y  $\log\beta_{21} = 20.33(1)$ ] y la mayor rigidez de este último permite explicar que el complejo  $\text{Fe}(\text{salen})^+$  sea más estable que el  $\text{Fe}(\text{sal-}o\text{-phen})^+$ , aunque quizá este motivo no sea suficiente para justificar la gran diferencia de estabilidad existente entre los dos complejos.

Martell y colaboradores<sup>3,4</sup> han llevado a cabo numerosos estudios sobre equilibrios de complejación de bases de Schiff orientados básicamente a la determinación de las constantes de oxigenación de los complejos de Co(II) con bases de Schiff, que como es sabido presentan la capacidad de fijar reversiblemente oxígeno molecular. Uno de estos estudios es el correspondiente al sistema multicomponente<sup>4</sup> 3-fluor-salicilaldehído-*o*-fenilendiamina-4-metilpiridina-cobalto(II) (dioxano:agua 70:30 v/v; I= 0.1 M en KCl; T = 25 °C). De entre las 15 constantes que se determinan para este sistema son de especial interés para nosotros, a modo comparativo con nuestros resultados, las constantes de estabilidad obtenidas por estos autores para las especies CoL y  $[\text{CoHL}]^+$  [ $\text{H}_2\text{L} = \text{N}, \text{N-}o\text{-fenilenbis(3-Fluor-salicilidenimina)}$ ], cuyos  $\log K$  son respectivamente, 14.91(2) y 10.62(2). Estos valores guardan buena concordancia con los obtenidos por nosotros para las bases  $\text{H}_2\text{sal-}o\text{-phen}$ ,  $\text{H}_2\text{sal-3,4-toluen}$  y  $\text{H}_2\text{sal-4-Cl-}o\text{-phen}$  (tablas 6, 7 y 8) con Co(II), a pesar de las diferencias en el medio iónico, disolvente y características estructurales de los ligandos. También es de destacar que el modelo encontrado por nosotros y por Martell *et al*<sup>4</sup> ha sido el mismo y consta de dos especies:  $[\text{CoHL}]^+$  y CoL. El sistema 3-F- $\text{H}_2\text{sal-}o\text{-phen-Co(II)}$  es, sin duda, de los descritos en la bibliografía, el más parecido a los estudiados por nosotros.

No hemos encontrado otras referencias bibliográficas, a parte de las ya citadas,<sup>4, 14</sup> en las que se aporten datos de constantes de estabilidad de complejos de bases de Schiff tetradentadas derivadas de diaminas aromáticas y salicilaldehído. Los escasos datos que hemos encontrado después de una exhaustiva revisión bibliográfica son relativos a la base  $\text{H}_2\text{salen}$ ,<sup>1, 4, 13, 15</sup> (alguno de estos trabajos ha sido utilizado en la discusión anterior) y a bases de Schiff bidentadas de grupo dador NO,<sup>5-12</sup> la mayoría derivadas de salicilaldehído o benzaldehídos sustituidos y anilinas o anilinas sustituidas.

En la tabla 10 vienen dados los valores de los  $\text{pK}_i$  correspondientes al equilibrio:



para todos los sistemas estudiados. Se observa que, en general, la acidez del complejo  $[MHL]^+$  aumenta al aumentar la capacidad coordinante del catión metálico, tal como era de esperar.

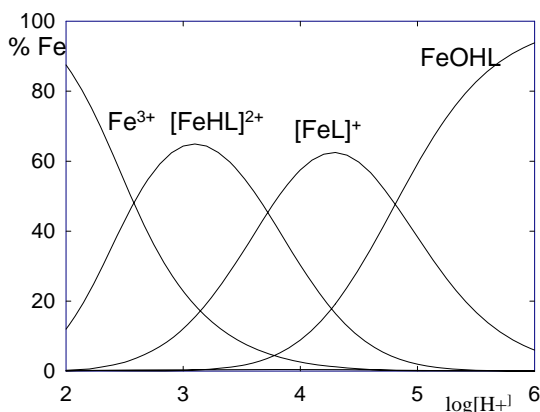
**Tabla 10.** Constantes de acidez ( $pK_i$ ) de las especies complejas protonadas.

Ligando	Fe(III)	Ni(II)	Co(II)	Zn(II)	Cd(II)	Mg(II)	Ca(II)
H <sub>2</sub> sal- <i>o</i> -phen	3.71	5.19	6.13	4.70	8.53	8.28	9.22
H <sub>2</sub> sal-3,4-toluen		5.02	5.46	4.72	7.96	8.29	10.01
H <sub>2</sub> sal-4-Cl- <i>o</i> -phen			4.99	4.69		9.27	8.86

### II.5.3. Diagramas de distribución de especies

#### Sistema H<sub>2</sub>sal-o-phen-Fe(III)

El diagrama de distribución de especies en función del pH (concentración 3 mM y relación ligando/metal 1/1) para el sistema H<sub>2</sub>sal-o-phen-Fe(III) se muestra en la figura 4. En él se observa que la especie [FeL]<sup>+</sup> comienza a formarse a pH superior a 2.5, alcanzando un máximo a pH 4.5 (60 %). Entre pH 3.5 y 5.5 se da una coexistencia de las tres especies: [FeHL]<sup>2+</sup>, [FeL]<sup>+</sup> y FeLOH. Faus *et al.*<sup>14</sup> encontraron que la especie [FeL]<sub>2</sub>O empieza a formarse a partir de pH 6.5. En nuestro caso no fue posible obtener la curva de valoración completa porque las disoluciones a partir de pH 5 eran potenciométricamente muy inestables.



**Figura 4.** Diagrama de distribución de especies para el sistema H<sub>2</sub>sal-o-phen-Fe(III).

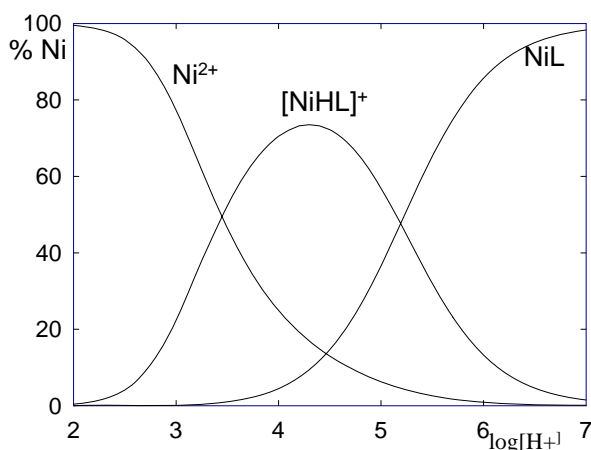
#### Sistema H<sub>2</sub> sal-o-phen-Ni(II)

En el diagrama de distribución de especies del sistema H<sub>2</sub>sal-o-phen-Ni(II) en función del pH (C<sub>M</sub> = 3 mM y relación L/M 1/1) que se muestra en la figura 5, puede observarse que a pH inferiores de 4, la única especie existente es la protonada [NiHL]<sup>+</sup>, la cual a partir de pH 4 se desprotona según el equilibrio (4)



para dar la especie NiL. En el intervalo de pH comprendido entre 4 y 7 se da una coexistencia de las especies [NiHL]<sup>+</sup> y NiL. A partir de pH 7 la única especie existente es la neutra NiL, de lo que se deduce que pH 7 o superiores son adecuados para el aislamiento en estado sólido de

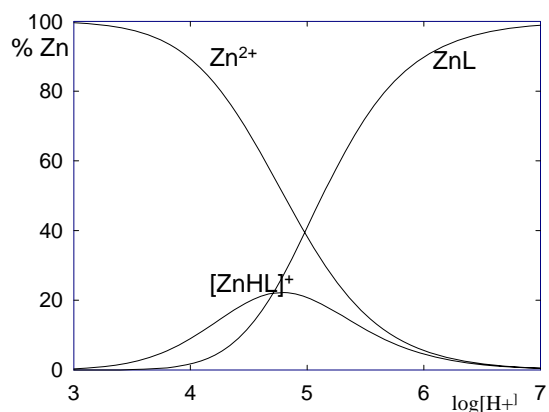
esta especie compleja. El diagrama de distribución de especies para los sistemas  $H_2sal-o$ -phen-Co(II),  $H_2sal-3,4$ -toluen-Co(II),  $H_2sal-3,4$ -toluen-Ni(II),  $H_2sal-4-Cl-o$ -phen-Co(II) y  $H_2sal-4-Cl-o$ -phen-Ni(II) son análogos al descrito para el  $H_2sal-o$ -phen-Ni(II).



**Figura 5.** Diagrama de distribución de especies para el sistema  $H_2sal-o$ -phen-Ni(II)

### Sistema $H_2sal-o$ -phen-Zn(II)

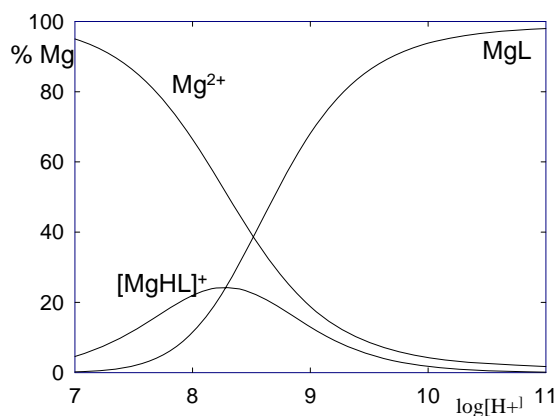
El diagrama de distribución para el sistema  $H_2sal-o$ -phen-Zn(II) ( $C_M = 3$  mM y relación L/M 1/1) aparece representado en la figura 6. En él puede observarse que la especie monoprotonada  $[ZnHL]^+$  es poco importante, alcanzando a la concentración 3 mM un porcentaje máximo del 20 %. Análogamente que para el Ni(II) y Co(II), a partir de pH 7 la única especie existente es la neutra ZnL. Los diagramas de distribución de especies del Zn(II) con los ligandos  $H_2sal-3,4$ -toluen y  $H_2sal-4-Cl-o$ -phen son prácticamente iguales, por lo que no hemos estimado necesario mostrarlos.



**Figura 6.** Diagrama de distribución de especies para el sistema  $H_2sal-o-phen-Zn(II)$

### Sistema $H_2sal-o-phen-Mg(II)$

El diagrama de distribución de especies en función del pH ( $C_M = 3 \text{ mM}$  y relación L/M 1/1) para el sistema  $H_2sal-o-phen-Mg(II)$  (figura 7) muestra que la especie monoprotonada  $[MgHL]^+$  y la neutra  $MgL$  coexisten entre pH 8 y 10. El complejo  $MgL$  empieza a formarse a pH superiores a 8, y está totalmente formado a pH 11. Para el sistema  $H_2sal-3,4-toluen-Mg(II)$  se obtiene un diagrama similar.

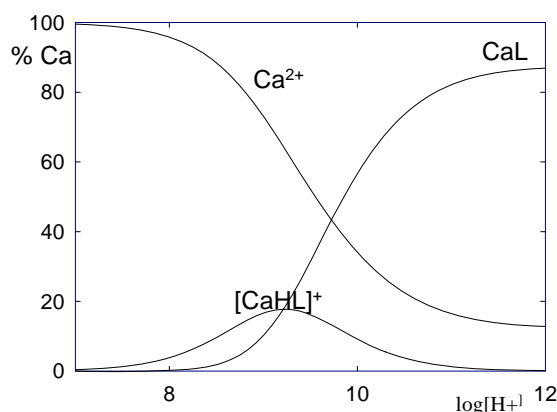


**Figura 7.** Diagrama de distribución de especies para el sistema  $H_2sal-o-phen-Mg(II)$

### Sistema $H_2sal-o-phen-Ca(II)$



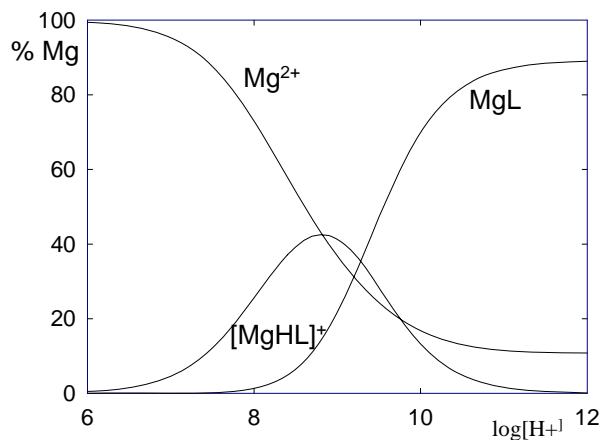
El diagrama de distribución de especies en función del pH ( $C_M = 3 \text{ mM}$  y relación L/M 1/1) para el sistema  $\text{H}_2\text{sal-}o\text{-phen-Ca(II)}$  se muestra en la figura 8. Al ser el  $\text{Ca(II)}$  un catión muy poco complejante, hasta el final de la valoración hay  $\text{Ca(II)}$  libre. La especie monoprotonada  $[\text{CaHL}]^+$  es poco importante ( $< 20 \%$ ). La especie principal  $\text{CaL}$  empieza a estar presente a partir de pH 9, alcanzando a pH 12 un 90% de abundancia. Para el sistema  $\text{H}_2\text{sal-3,4-toluen}$  se obtiene un diagrama similar.



**Figura 8.** Diagrama de distribución de especies para el sistema  $\text{H}_2\text{sal-}o\text{-phen-Ca(II)}$ .

#### Sistema $\text{H}_2\text{sal-4-Cl-}o\text{-phen-Mg(II)}$

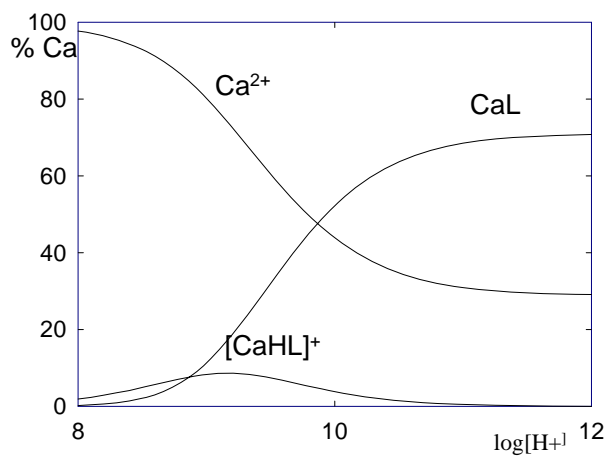
El diagrama de distribución de especies para el sistema  $\text{H}_2\text{sal-4-Cl-}o\text{-phen-Mg(II)}$  (figura 9) ( $C_M = 3 \text{ mM}$  y relación L/M 1/1) muestra que la especie  $[\text{MgHL}]^+$  existe entre pH 7 y 11, alcanzando a pH 9 un porcentaje del 45 %. Esta especie se desprotona de acuerdo con el equilibrio (3) a partir de pH 8.5 para dar la especie  $\text{MgL}$ , que es la única especie existente a pH superiores a 11.



**Figura 10.** Diagrama de distribución de especies para el sistema  $H_2sal-4-Cl-o-phen-Mg(II)$

#### Sistema $H_2sal-4-Cl-o-phen-Ca(II)$

El diagrama de distribución de especies para el sistema  $H_2sal-4-Cl-o-phen-Ca(II)$  que aparece representado en la figura 10 muestra que la especie  $[CaHL]^+$  es poco importante, encontrándose presente en un porcentaje inferior al 10 % (relación ligando/metal 1/1,  $C_M = 3$  mM). El complejo  $CaL$  surge a partir de pH 9, alcanzando una proporción prácticamente constante a partir de pH 11.



**Figura 10.** Diagrama de distribución de especies para el sistema  $H_2sal-4-Cl-o-phen-Ca(II)$

Teniendo en cuenta los diagramas de distribución de especies expuestos anteriormente podemos afirmar, a modo de resumen, que la especie ML donde  $M(II) = Ni(II), Co(II)$  y  $Zn(II)$  y  $H_2L = H_2sal-o-phen, H_2sal-3,4-toluen$  y  $H_2sal-4-Cl-o-phen$  está totalmente formada a partir de pH 7, por lo tanto este pH o superior resulta adecuado para la preparación de los correspondientes complejos sólidos. Para  $H_2sal-o-phen-Mg(II)$  y  $H_2sal-3,4-toluen-Mg(II)$  la especie  $MgL$  es la única existente a partir de pH 11 (pH 12 para  $H_2sal-4-Cl-o-phen$ ).

## Referencias

1. F. Lloret, J. Moratal y J. Faus, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1983**, 1743.
2. M. Georgieva, G. Velinov y O. Budevsky, *Anal. Chim. Acta*, 1977, **90**, 83.
3. R. J. Motekaitis, A. E. Martell y D. A. Nelson, *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 275.
4. R. J. Motekaitis y A. E. Martell, *Inorg. Chem.*, 1988, **27**, 2718.
5. H. N. Pandey, *Acta Ciencia Indica*, 1990, **XVI**, 273.
6. R. K. Mehta y R. K. Gupta, *Indian J. Chem.*, 1971, **9**, 1150.
7. N. Shori, Y. Dutt y R. P. Singh, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1972, **34**, 2007.
8. M. S. Mayadeo y R. K. Banavali, *Indian J. Chem.*, 1986, **25A**, 396.
9. T. Gündüz, E. Kiliç, E. Canel y F. Köseoglu, *Anal. Chim. Acta*, 1993, **282**, 489.
10. M. S. Masoud y F. M. Eizawawy, *Indian J. Chem.*, 1984, **23A**, 149.
11. E. S. Jayadevappa y S. C. Galgali, *J. Indian Chem. Soc.*, 1983, **LX**, 1098.
12. G. P. Sengupta, C. R. Bera y N. N. Ghosh, *J. Indian Chem. Soc.*, 1987, **LXIV**, 366.
13. F. Lloret, J. Moratal y J. Faus, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1983, 1749.
14. F. Lloret, M. Mollar, J. Moratal y J. Faus, *Inorg. Chim. Acta*, 1986, **124**, 67.
15. F. Lloret, M. Mollar, J. Faus, M. Julve y W. Díaz, *Inorg. Chim. Acta*, 1991, **189**, 195.
16. N.B. Pahor, M. Calligaris, P. Delise, G. Dodic, G. Nardin y L. Randaccio. *J. Chem. Soc.*, 1976, 2478.
17. P. Gans, A. Sabatini y A. Vacca, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1985, 1195.
18. C. M. Flynn, *Chem. Rev.*, 1984, **84**, 31.
19. J. Faus, J. M. Moratal y M. Castelló, *Trans. Met. Chem.*, 1984, **9**, 294.
20. M. Mollar, Tesis Doctoral, Univ. de Valencia, 1988.
21. E. China, Tesis Doctoral, Univ. de La Laguna, 1994.
22. J. Lewis, F. E. Mabbs y A. Richards, *J. Chem. Soc.*, (A), 1967, 1014.
23. F. M. Ashmawy, A. R. Ujaimi, Ch. A. McAuliffe, R. V. Parish y R. G. Pritchard, *Inorg. Chem. Acta*, 1991, **187**, 155.
24. D. Hall y T. N. Waters, *J. Chem. Soc. (London)*, 1960, 2644.
25. K. Pachler y M. V. Stackelberg, *Z. Anorg. Chem.*, 1960, **305**, 286.
26. M. Gerloch y F. E. Mabbs, *J. Chem. Soc.*, (A), 1967, 1598.
27. P. Cassoux y A. Gleizes, *Inorg. Chem.*, 1980, **19**, 665.
28. R. H. Heistand, H. A. L. Roe y L. Que, Jr, *Inorg. Chem.*, 1982, **21**, 676.
29. Y. Nishida, K. Kino, S. Kida, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1987**, 1157.

30. A. Mederos, S. Domínguez, M. Hernández-Padilla y F. Brito, *J. Coord. Chem.*, 1990, **21**, 283.

### **III. SÍNTESIS Y ESTRUCTURA DEL COMPLEJO Fe(SAL-O-PHEN)Cl**

### III.1. Introducción

Los complejos de hierro con bases de Schiff han tenido una extraordinaria importancia en el estudio de la capacidad coordinante del hierro(III). Dentro de éstos, son numerosos los complejos descritos de hierro (III) con la base  $H_2salen$  [ $N,N'$ -etilenbis(salicilidenimina)]<sup>1</sup>; algo menos estudiados han sido los correspondientes a la base  $H_2sal-o-phen$ . La preparación de clorocomplejos de hierro (III) tales como  $Fe(salen)Cl$  y el  $Fe(sal-o-phen)Cl$  fue descrita por primera vez por Pfeiffer y Tsumaki,<sup>2</sup> aunque fue posteriormente Gerloch y colaboradores<sup>3</sup> quienes los estudiaron más exhaustivamente.

La base  $H_2salen$  ha sido muy usada, en general, como agente coordinante con gran número de iones metálicos,<sup>1</sup> prueba de esto es que una revisión bibliográfica llevada a cabo en 1991<sup>4</sup> indica que se han descrito 86 estructuras cristalinas de complejos metal-salen, 28 de las cuales fueron de compuestos de hierro. Así, se ha determinado la estructura cristalina de los complejos:  $Fe(salen)Cl$ ,<sup>5</sup>  $[Fe(salen)Cl]_2$ <sup>6</sup>,  $[Fe(salen)]_2O$ <sup>7</sup>, entre otras. El complejo  $Fe-salen$ , dependiendo del disolvente en el que se realice la recristalización, puede ser monómero o dímero. Para los complejos dímeros, uno de los átomos de oxígeno coordinado al hierro se coordina a su vez a un átomo de hierro de una molécula vecina resultando el átomo de hierro hexacoordinado. Tal es el caso del complejo<sup>6</sup>  $[Fe(salen)Cl]_2$ . Otros complejos como el  $\mu$ -oxo-dímero<sup>7</sup> son pentacoordinados, con un puente oxo entre los dos centros metálicos.

Los complejos de hierro (III) derivados del  $H_2sal-o-phen$  también pueden dar lugar a numerosas conformaciones, aunque la mayor rigidez del ligando  $H_2sal-o-phen$  respecto del  $H_2salen$  hace que no sea tan versátil. El complejo  $Fe(sal-o-phen)Cl$ , análogamente al  $Fe(salen)Cl$ , se hidroliza en medio básico para dar el  $\mu$ -oxo dímero  $[Fe(sal-o-phen)]_2O$ , cuya preparación y propiedades magnéticas fueron primeramente descritas por Lewis *et al.*,<sup>8</sup> aunque un nuevo proceso de síntesis y su estructura cristalina han sido recientemente reportados.<sup>9</sup> El complejo de hierro  $Fe(sal-o-phen)Cl$  ha sido también utilizado para estudiar su interacción con otros ligandos. En este sentido, el complejo  $[Fe(sal-o-phen)(Hcat)]$  (cat = catecol-1,2-dioxigenasa) ha sido aislado y caracterizado.<sup>10</sup> El complejo  $Fe(sal-o-phen)Cl$  puede actuar como ligando bidentado dador de oxígeno frente a haluros metálicos de metales de transición<sup>11</sup> para dar lugar a aductos tales como  $[ClFe(sal-o-phen)FeCl(thf)_2]$  (thf = tetrahidrofurano) del cual se ha reportado su estructura cristalina. También han sido descritos aductos<sup>12, 13</sup> del complejo  $Fe(sal-o-phen)Cl$  o similares con bases de Lewis tipo imidazol o piridina. En estos aductos el ligando cloro del complejo pentacoordinado  $Fe(sal-o-phen)Cl$  es

sustituido por otros ligandos monodentados de campo más fuerte como imidazol o piridina. Cuando estos ligandos ocupan las dos posiciones de coordinación dan lugar a complejos hexacoordinados de grupo dador  $N_4O_2$  muy interesantes desde el punto de vista magnético. Detrás de este grupo, ha sido descrita la estructura cristalina del complejo<sup>13</sup>  $[Fe(\text{sal-}o\text{-phen})\text{imd}_2]\text{BPh}_4$ . Este tipo de compuestos han sido, también, objeto de estudio en esta Tesis (capítulo VII). Sin embargo, a pesar de la gran cantidad de datos estructurales relativos a complejos en los que intervienen la base de Schiff  $H_2\text{sal-}o\text{-phen}$  y el Fe(III), no hemos encontrado referencias en la literatura sobre la determinación estructural por difracción de rayos-X en monocristal del complejo pentacoordinado  $Fe(\text{sal-}o\text{-phen})Cl$ , lo cual ha sido el objeto de estudio en este capítulo.

La determinación estructural de este complejo ha servido también como complemento a los estudios en solución llevados a cabo en el capítulo II, donde se ha determinado la constante de estabilidad del complejo  $[Fe(\text{sal-}o\text{-phen})]^+$  en DMSO-agua 80:20 p/p.

### III. 2. Síntesis del complejo $Fe(\text{sal-}o\text{-phen})Cl$ .

El clorocomplejo  $Fe(\text{sal-}o\text{-phen})Cl$  fue preparado siguiendo el método de Gerloch y colaboradores<sup>2</sup> por reacción entre cantidades equimolares de la base de Schiff  $H_2\text{sal-}o\text{-phen}$ , cloruro de hierro anhidro y trietilamina, en etanol a reflujo durante treinta minutos, al término de los cuales la disolución fue filtrada separándose un polvo microcristalino de color negro. El producto se recrystalizó varias veces en acetona y fue posteriormente caracterizado por análisis elemental de C, H y N, obteniéndose los siguientes resultados:

Encontrado: N, 6.80; C, 58.96; H, 3.48

Calculado para  $C_{20}N_2O_2H_{14}FeCl$ : N, 6.91; C, 59.22; H, 3.45

Como puede observarse existe una buena concordancia entre los valores encontrados y los calculados para la fórmula propuesta.

Con el objeto de obtener monocristales adecuados para difracción de rayos X, se disolvieron pequeñas cantidades del complejo en distintos disolventes como  $CH_2Cl_2$ ,  $CHCl_3$ , DMSO, etanol, metanol, acetona etc. y se dejaron evaporar lentamente. Se separó un único monocristal, procedente de la evaporación lenta (en tubo de ensayo) de una disolución acetónica del complejo, el cual resultó apto para difracción de rayos X. Se prepararon, también, otros clorocomplejos, tales como  $Fe(\text{sal-}3,4\text{-toluen})Cl$ ,  $Fe(\text{sal-}4\text{-Cl-}o\text{-phen})Cl$ ,  $Fe(3\text{-MeO-sal-}3,4\text{-toluen})Cl$ ,  $Fe(3\text{-MeO-}4\text{-Cl-}o\text{-phen})Cl$ , etc., los cuales posteriormente serían utilizados como productos de partida para la obtención de los aductos con imidazol (capítulo



VII.). Todos los intentos efectuados con diferentes disolventes para la obtención de monocristales de estos compuestos resultaron insatisfactorios.

### III.3. Estudios espectroscópicos

#### III.3.1. Espectro infrarrojo

Para una mejor asignación de las bandas del complejo hemos efectuado también el espectro infrarrojo de la base  $H_2sal-o-phen$ , lo cual nos ha permitido un estudio comparativo de ambos. En el espectro del complejo se observa, como era de esperar, la desaparición de la banda ancha en la zona  $2600-3200\text{ cm}^{-1}$ . Esta banda se asigna en el ligando a la vibración de tensión del grupo fenólico con enlace de hidrógeno intramolecular y desaparece en el complejo como consecuencia de la desprotonación que sufre este grupo al coordinarse el oxígeno al catión.

La vibración de tensión del enlace imino  $\nu(N=C)$  en el complejo la hemos asignado a la banda intensa que aparece a  $1605\text{ cm}^{-1}$ . Esta banda aparece desplazada a números de onda del orden de  $10-15\text{ cm}^{-1}$  más bajos que la correspondiente al ligando libre, donde esta banda aparece centrada a  $1614\text{ cm}^{-1}$ . Esto ha sido encontrado por muchos autores y constituye una evidencia de la coordinación de este grupo al metal.<sup>14-19</sup>

La banda correspondiente a la vibración de tensión del enlace C-O,  $\nu(C-O)$ , la hemos asignado a una banda intensa que aparece a  $1313\text{ cm}^{-1}$  la cual está desplazada a frecuencias más altas con respecto a la banda correspondientes al ligando libre ( $1276\text{ cm}^{-1}$ ), indicando, también, la coordinación del metal a este grupo.<sup>15, 16</sup>

Los modos vibracionales  $\nu(Fe-N)$  y  $\nu(Fe-O)$  se presentan en la región de bajas frecuencias del espectro IR (por debajo de  $700\text{ cm}^{-1}$ ) y constituyen un dato fundamental para confirmar la coordinación del ion metálico al ligando. Sin embargo, las asignaciones de estas bandas no son simples ya que estos modos vibracionales suelen estar acoplados, no sólo entre sí, sino también con modos vibracionales, dificultando su localización.<sup>14, 17, 19</sup>

Todas estas características del espectro infrarrojo del complejo  $Fe(sal-o-phen)Cl$  concuerdan perfectamente con su estructura cristalina, descrita en el apartado III.5. de este capítulo.

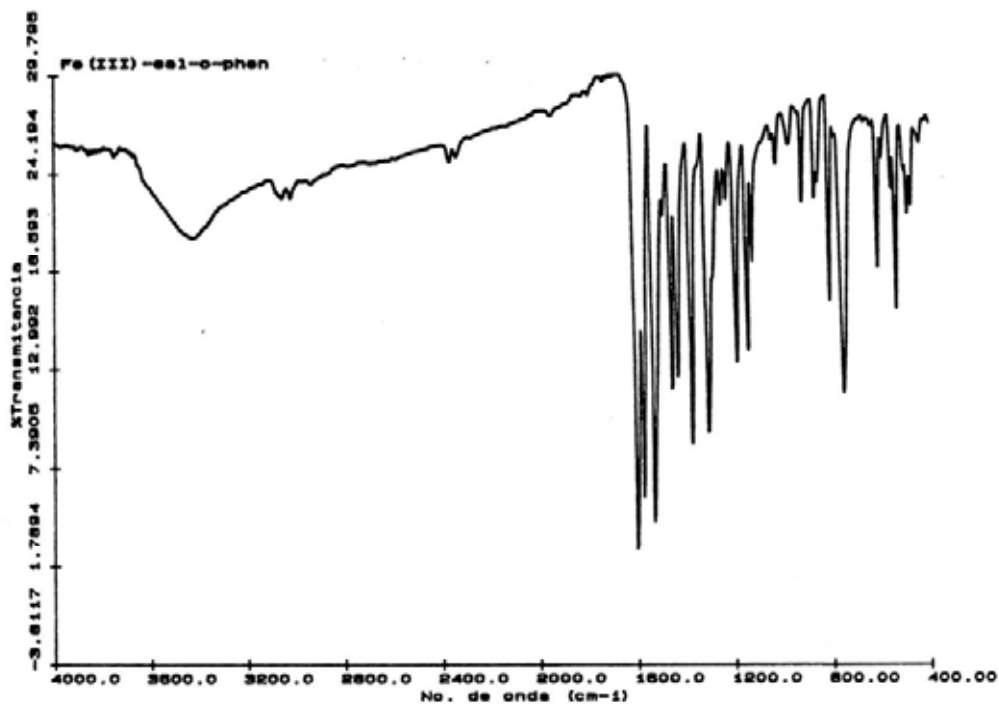
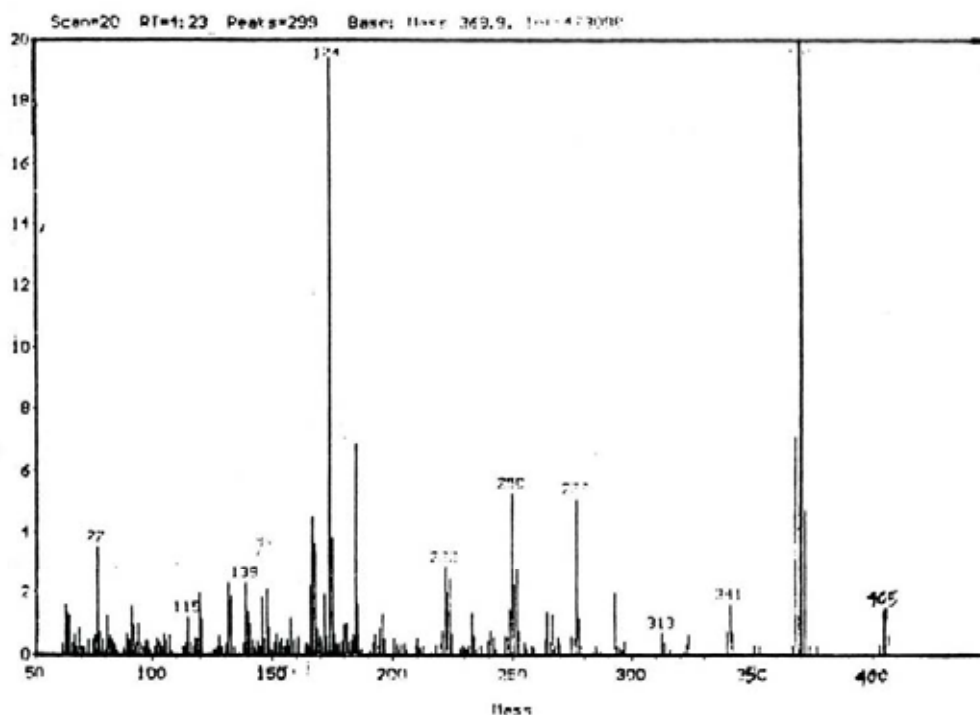


Figura 1. Espectro IR del complejo Fe(sal-*o*-phen)Cl

### III.3.2. Espectro de masas

El espectro de masas del complejo obtenido por impacto electrónico se efectuó en un micromasas VG ZAB-2F, siendo el voltaje de ionización de 70 eV. El espectro muestra un pico correspondiente al ion molecular  $M^+$  a  $m/z$  405 (0.3 %), lo que confirma su peso molecular, así como la ausencia de impurezas de peso molecular más elevado. Otros picos importantes son:  $m/z$ , 370 (100 %);  $m/z$ , 277 (5 %);  $m/z$ , 250 (5 %);  $m/z$ , 174 (19 %);  $m/z$ , 139 (2 %);  $m/z$ , 77 (3.5 %)



**Figura 2.** Espectro de masas por impacto electrónico del complejo Fe(sal-*o*-phen)Cl

proponer un posible mecanismo de fragmentación y poner el espectro ion molecular (405) - Cl(370)- C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O (278)- CHN (251) - C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (175)

#### **III.4. Determinación de la estructura cristalina por difracción de rayos-X del complejo Fe(sal-*o*-phen)Cl.**

Se obtuvo un único monocristal prismático de color negro del clorocomplejo Fe(sal-*o*-phen)Cl tras evaporación lenta durante semanas de una disolución del complejo en acetona. El monocristal fue montado y medido en un difractómetro Philips PW 1100 con monocromador de grafito. Las intensidades fueron medidas usando radiación MoK $\alpha$  ( $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ ) monocromatizada con grafito, empleando el método  $\omega/2\theta$  scan. Los detalles concernientes a los datos cristalográficos, parámetros de refinamiento de la estructura y otras características de la técnica están recogidos en la Tabla 1. Los parámetros de la celda unidad fueron determinadas a partir de 25 reflexiones ( $10 \leq \theta \leq 15^\circ$ ) y refinadas por el método de mínimos cuadrados. Los índices  $h, k, l$  están en el intervalo  $-8 \leq h \leq 8, -16 \leq k \leq 16, 0 \leq l \leq 17$ .

Se midieron tres reflexiones de control de la intensidad y de la orientación, cada tres horas, no observándose disminuciones significativas en la intensidad ni alteraciones en la colocación del cristal.

**Tabla 1.** Datos cristalográficos y de refinamiento de la estructura para Fe(sal-*o*-phen)Cl.

Formula	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> ClFeN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Masa Molecular	405.5
Sistema cristalino	Triclinico
Grupo espacial	P-1
T/ K	293(2)
a/Å	7.411(9)
b/Å	13.630(9)
c/Å	15.116(9)
α/°	92.22(2)
β/°	94.04(2)
γ/°	101.77(1)
V/Å <sup>3</sup>	1488.9(9)
Z	1
D <sub>x</sub> /Mg m <sup>-3</sup>	1.357
μ, mm <sup>-1</sup>	0.909
F(000)	621
Radiación	MoKα (0.71069Å)
Reflexiones medidas	5450
Reflexiones observadas	5430
R1 <sup>a</sup> (I ≥ 2 σ(I))	0.044
wR2 <sup>b</sup>	0.122

$$^a R1 = \sum | F_o - F_c | / \sum F_o$$

$$^b wR2 = [ \sum [ w ( F_o^2 - F_c^2 )^2 ] / \sum [ w ( F_o^2 )^2 ] ]^{1/2}$$

$$w = 1 / [ \sigma^2 ( F_o^2 ) + ( a/P )^2 ] \text{ siendo } P = ( \text{Maximo de } ( 0 \text{ or } F_o^2 ) + 2F_c^2 ) / 3$$

Se midieron un total de 5450 reflexiones en el intervalo  $2 \leq \theta \leq 25^\circ$ , de las cuales 5430 fueron consideradas observadas con la condición  $I \geq 2\sigma(I)$ , y corregidas de polarización y Lorentz, pero no de absorción. La estructura fue resuelta por el método de Patterson usando el programa SHELXS-86<sup>20</sup> y refinada por mínimos cuadrados con el programa SHELXL93.<sup>21</sup> La función a minimizar fue  $\sum w | |F_o| - |F_c| |^2$  donde  $w = \sigma^2(F_o)$ . Los factores de dispersión  $f$ ,  $f'$  y  $f''$  fueron tomados de las Tablas Internacionales de Cristalografía de Rayos-X.<sup>22</sup> La posición de los átomos de hidrógeno fueron refinados mediante factores de temperatura isotrópicos para cada molécula. El factor de acuerdo R1 fue de 0.0442 ( $wR2 = 0.1226$ ) para todas las reflexiones observadas. El mapa final de diferencias de Fourier exhibe un máximo de 0.884 y un mínimo de  $-0.572 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ . El número total de parámetros refinados fue de 704. Los cálculos de los parámetros geométricos fueron efectuados con el programa PARST<sup>23</sup> y los gráficos con ORTEP.<sup>24</sup>

### III.5. Discusión de la estructura

En la Tabla 2 se recogen las coordenadas y los parámetros de desplazamiento isotrópico equivalente del complejo  $\text{Fe}(\text{sal-}o\text{-phen})\text{Cl}$ . En la Tabla 3 se dan las longitudes de enlace seleccionadas. En la Tabla 4 se dan los ángulos de enlace en la esfera de coordinación del Fe(III). En las Figuras 1, 2, 3, aparecen representadas los gráficos ORTEP<sup>24</sup> de las tres moléculas que constituyen la unidad asimétrica del complejo, conjuntamente con el sistema de numeración utilizado para todos los átomos no-hidrógenos. En la Figura 4 se muestra el empaquetamiento cristalino.

La unidad asimétrica de este complejo, como mencionamos anteriormente, está constituida por tres moléculas, que hemos designado como molécula 1, molécula 2 y molécula 3. El complejo es pentacoordinado con una geometría de coordinación para el grupo  $\text{FeN}_2\text{O}_2\text{Cl}$  de pirámide de base cuadrada distorsionada como muestra la desviación de  $90^\circ$  de los ángulos de enlace Cl-Fe-N y Cl-Fe-O, en las tres moléculas (ver Tabla 3). El plano basal de la pirámide está constituido por el grupo  $\text{N}_2\text{O}_2$  correspondiente a la base de Schiff y la posición axial está ocupada por el átomo de cloro. El átomo de hierro (III) está desplazado aproximadamente una distancia de  $0.5 \text{ \AA}$ , en la dirección del enlace Fe-Cl, respecto del plano formado por los átomos dadores  $\text{N}_2\text{O}_2$  de la base de Schiff (concretamente, la distancia es de  $0.53 \text{ \AA}$  respecto del plano formado por los átomos N(1), N(2), O(1) y O(2) para la molécula 1, de  $-0.52 \text{ \AA}$  respecto del plano formado por N(3), N(4), O(3) y O(4) para la molécula 2 y de  $-0.53 \text{ \AA}$  respecto del plano N(5), N(6), O(5) y O(6) para la molécula 3). Esta distancia es

análoga a la encontrada para los complejos pentacoordinados: Fe(salen)Cl<sup>4</sup> (0.46 Å), Fe(acacen)Cl<sup>25</sup> (0.54 Å), [Fe(acacen)]<sub>2</sub> O · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.59 Å)<sup>25</sup>, entre otros.

Las tres moléculas se encuentran desviadas de la planaridad, pues los tres grupos fenilos y el grupo N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de cada molécula forman entre si un cierto ángulo. En este sentido, es de destacar que los ángulos dihédricos entre los grupos salicílicos son 15.7 (3)<sup>o</sup>, 13.2(2)<sup>o</sup> y 20.4(3)<sup>o</sup> para las moléculas 1, 2 y 3, respectivamente. El ligando adopta, por tanto, la conformación típica de “paraguas” que puede ser observada en la Figura 4 correspondiente al empaquetamiento. Esta conformación característica ha sido encontrada, también, por otros autores<sup>9, 25, 26</sup> para complejos en los que interviene el ligando H<sub>2</sub>sal-*o*-phen, y también por nosotros para las estructuras correspondientes a los complejos Ni(sal-3,4-toluen)· 1.5 CHCl<sub>3</sub> y [Fe(3-EtO-sal-3,4-toluen)imd<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>, ambas descritas en esta Memoria (capítulo IV y VII, respectivamente).

Las distancias de enlace Fe-O (1.891(6) Å, promedio) son más cortas que las correspondientes a Fe-N (promedio 2.105(7) Å). Estas distancias son análogas a las encontradas para otros complejos descritos en la bibliografía, a pesar de ser algunos de ellos estructuralmente diferentes como: [Fe(sal-*o*-phen)]<sub>2</sub>O,<sup>8</sup> [Fe(sal-*o*-phen)imd<sub>2</sub>]BPh<sub>4</sub>,<sup>12</sup> Fe(salen)Cl<sup>4</sup>, [Fe(salen)Cl]<sub>2</sub>,<sup>5</sup> Fe(acacen)Cl<sup>25</sup> etc. Similares distancias de enlace han sido también encontradas por nosotros para los complejos de alto spin: [Fe(3-EtO-sal-3,4-toluen)imd<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> y [Fe(3-MeO-1,2-propen)imd<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>, y que han sido objeto de estudio en el capítulo VII. de esta Tesis.

**Tabla 2.** Coordenadas atómicas ( x 10<sup>4</sup> ) y parámetros de desplazamiento equivalente isotrópico (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) para el complejo Fe(sal-*o*-phen)Cl.

Atomo	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	7019(1)	8393(1)	747(1)	38(1)
Cl(1)	9410(3)	7718(2)	419(2)	59(1)
N(1)	5833(8)	7399(4)	1676(4)	37(1)
N(2)	7919(9)	9176(5)	1974(4)	40(1)

O(1)	5007(9)	7811(4)	-67(4)	58(2)
O(2)	7262(8)	9644(4)	235(4)	49(1)
C(1)	3835(11)	6920(6)	-121(6)	47(2)
C(2)	2826(13)	6597(7)	-930(7)	62(2)
C(3)	1574(15)	5684(7)	-1009(8)	71(3)
C(4)	1363(14)	5081(7)	-299(9)	71(3)
C(5)	2322(12)	5391(7)	501(7)	60(2)
C(6)	3589(11)	6316(6)	614(6)	45(2)
C(7)	4512(10)	6582(6)	1462(6)	44(2)
C(8)	6611(10)	7620(6)	2564(6)	40(2)
C(9)	6322(12)	6979(7)	3271(6)	52(2)
C(10)	7195(14)	7280(8)	4091(7)	68(3)
C(11)	8350(15)	8205(8)	4262(7)	67(3)
C(12)	8628(14)	8858(7)	3559(7)	61(3)
C(13)	7764(10)	8573(6)	2730(5)	40(2)
C(14)	8623(10)	1013(1)	2077(5)	41(2)

C(15)	8813(10)	1085(1)	1394(5)	42(2)
C(16)	9676(11)	1184(1)	1630(6)	46(2)
C(17)	9819(12)	1255(1)	1030(7)	54(2)
C(18)	9061(11)	1230(1)	135(6)	48(2)
C(19)	8220(11)	1134(1)	-103(6)	47(2)
C(20)	8081(10)	1057(1)	506(5)	37(2)
Fe(2)	5971(1)	3433(1)	2382(1)	38(1)
Cl(2)	3540(3)	4070(2)	2731(1)	56(1)
N(3)	4991(8)	2632(5)	1173(4)	38(1)
N(4)	7125(9)	4417(5)	1432(4)	40(2)
O(3)	5871(8)	2181(4)	2906(4)	49(1)
O(4)	7995(8)	4043(4)	3197(4)	53(1)
C(21)	5049(10)	1252(5)	2654(6)	40(2)
C(22)	4981(11)	520(6)	3272(6)	45(2)
C(23)	4089(13)	-449(6)	3038(7)	54(2)
C(24)	3216(14)	-733(6)	2216(7)	61(3)



C(25)	3307(12)	-21(7)	1575(7)	59(2)
C(26)	4219(10)	997(5)	1778(5)	39(2)
C(27)	4314(10)	1670(6)	1071(5)	43(2)
C(28)	5067(12)	3248(6)	423(5)	42(2)
C(29)	4070(14)	2978(7)	-404(6)	61(2)
C(30)	4272(16)	3623(8)	-1050(6)	67(3)
C(31)	5464(16)	4545(8)	-948(5)	63(3)
C(32)	6433(12)	4843(7)	-137(6)	53(2)
C(33)	6260(11)	4199(6)	564(5)	40(2)
C(34)	8354(11)	5238(6)	1635(5)	42(2)
C(35)	9298(11)	5533(5)	2494(6)	43(2)
C(36)	1054(1)	6489(6)	2601(7)	54(2)
C(37)	1150(1)	6831(7)	3374(7)	63(3)
C(38)	1125(1)	6243(7)	4110(6)	57(2)
C(39)	1010(1)	5324(7)	4038(6)	56(2)
C(40)	9067(10)	4936(6)	3233(5)	45(2)

Fe(3)	6766(1)	1882(1)	6873(1)	41(1)
Cl(3)	8659(3)	3073(2)	7751(1)	61(1)
N(5)	6602(8)	2658(5)	5683(4)	43(1)
N(6)	4170(8)	2266(4)	6856(4)	38(1)
O(5)	8179(8)	1104(4)	6260(4)	55(1)
O(6)	5857(7)	832(4)	7609(4)	53(1)
C(41)	4299(10)	530(6)	7975(5)	45(2)
C(42)	4123(12)	-259(6)	8554(6)	54(2)
C(43)	2514(12)	-586(7)	8940(6)	55(2)
C(44)	992(14)	-141(7)	8785(7)	61(2)
C(45)	1099(12)	627(7)	8212(6)	55(2)
C(46)	2718(11)	988(6)	7810(5)	42(2)
C(47)	2736(10)	1807(6)	7246(5)	41(2)
C(48)	4038(10)	3102(5)	6336(4)	39(2)
C(49)	2796(11)	3724(6)	6447(5)	48(2)
C(50)	2826(13)	4519(7)	5904(6)	62(2)

C(51)	4078(14)	4696(8)	5269(7)	66(3)
C(52)	5341(12)	4123(7)	5161(6)	60(2)
C(53)	5346(10)	3293(6)	5686(5)	42(2)
C(54)	7674(10)	2643(6)	5035(5)	43(2)
C(55)	9023(10)	2029(6)	4982(5)	45(2)
C(56)	1025(1)	2216(7)	4299(6)	52(2)
C(57)	1166(1)	1708(8)	4225(6)	64(3)
C(58)	1179(1)	944(7)	4801(6)	58(2)
C(59)	1059(1)	727(7)	5475(6)	53(2)
C(60)	9229(10)	1291(5)	5592(5)	43(2)

---

$U_{eq}$  se define como un tercio de la traza del tensor  $U_{ij}$  ortogonalizado.

**Tabla 3.** Distancias de enlace (Å) en la esfera de coordinación del Fe(III).

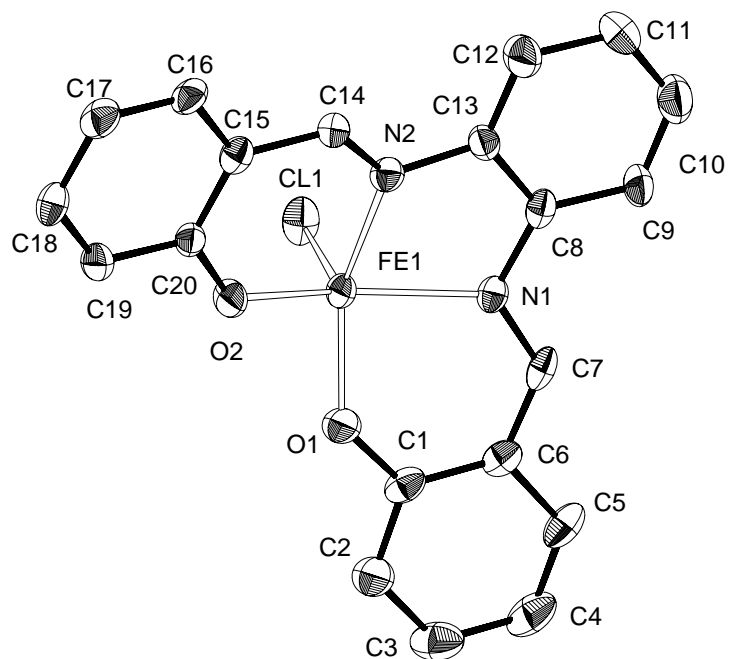
Molécula 1		Molécula 2		Molécula 3	
Fe(1)-N(1)	2.101(6) <sup>a</sup>	Fe(2)-N(3)	2.095(6)	Fe(3)-N(5)	2.130(6)
Fe(1)-N(2)	2.099(6)	Fe(2)-N(4)	2.109(7)	Fe(3)-N(6)	2.093(6)
Fe(1)-O(1)	1.883(5)	Fe(2)-O(3)	1.899(5)	Fe(3)-O(5)	1.895(6)
Fe(1)-O(2)	1.880(5)	Fe(2)-O(4)	1.900(5)	Fe(3)-O(6)	1.891(6)
Fe(1)-Cl(1)	2.233(3)	Fe(2)-Cl(2)	2.239(2)	Fe(3)-Cl(3)	2.238(2)

<sup>a</sup> La desviación estándar en el último dígito viene dada entre paréntesis.

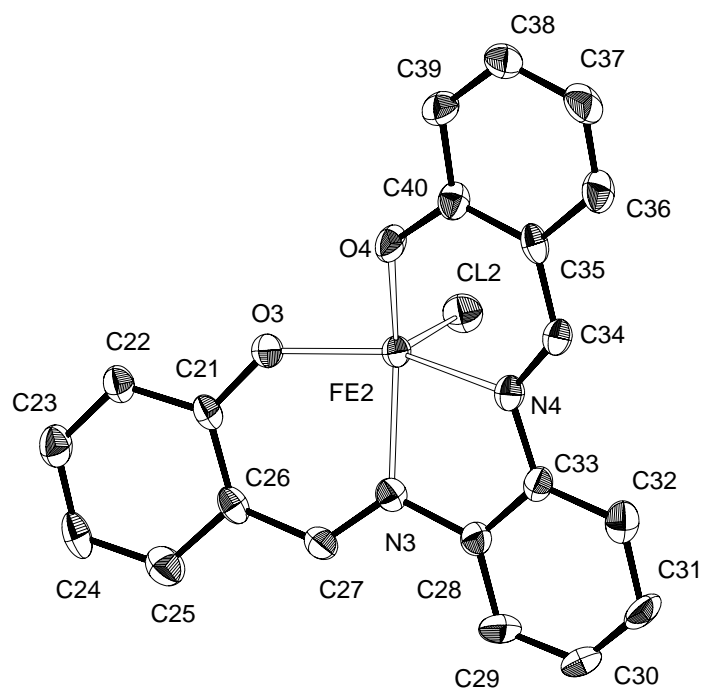
**Tabla 4.** Angulos de enlace (°) seleccionados en la esfera de coordinación del Fe(III).

molécula 1		molécula 2	
O(1)-Fe(1)-O(2)	92.1(2) <sup>a</sup>	O(3)-Fe(2)-O(4)	90.6(2)
N(2)-Fe(1)-O(2)	87.7(2)	N(4)-Fe(2)-O(4)	88.1(2)
N(2)-Fe(1)-O(1)	147.3(3)	N(4)-Fe(2)-O(3)	147.2(3)
N(1)-Fe(1)-O(2)	149.3(2)	N(3)-Fe(2)-O(4)	149.3(3)
N(1)-Fe(1)-O(1)	87.8(2)	N(3)-Fe(2)-O(3)	87.9(2)
N(1)-Fe(1)-N(2)	76.4(2)	N(3)-Fe(2)-N(4)	76.9(3)
Cl(1)-Fe(1)-O(2)	108.6(2)	Cl(2)-Fe(2)-O(4)	107.1(2)
Cl(1)-Fe(1)-O(1)	107.4(2)	Cl(2)-Fe(2)-O(3)	109.7(2)
Cl(1)-Fe(1)-N(2)	103.6(2)	Cl(2)-Fe(2)-N(4)	102.0(2)
Cl(1)-Fe(1)-N(1)	100.6(2)	Cl(2)-Fe(2)-N(3)	102.3(2)
molécula 3		molécula 3	
O(5)-Fe(3)-O(6)	93.0(3)	Cl(3)-Fe(3)-O(6)	106.5(2)
N(6)-Fe(3)-O(6)	87.8(3)	Cl(3)-Fe(3)-O(5)	109.6(2)
N(6)-Fe(3)-O(5)	143.3(3)	Cl(3)-Fe(3)-N(6)	105.3(2)
N(5)-Fe(3)-O(6)	151.7(3)	Cl(3)-Fe(3)-N(5)	100.3(2)
N(5)-Fe(3)-O(5)	86.4(3)	N(5)-Fe(3)-N(6)	76.3(3)

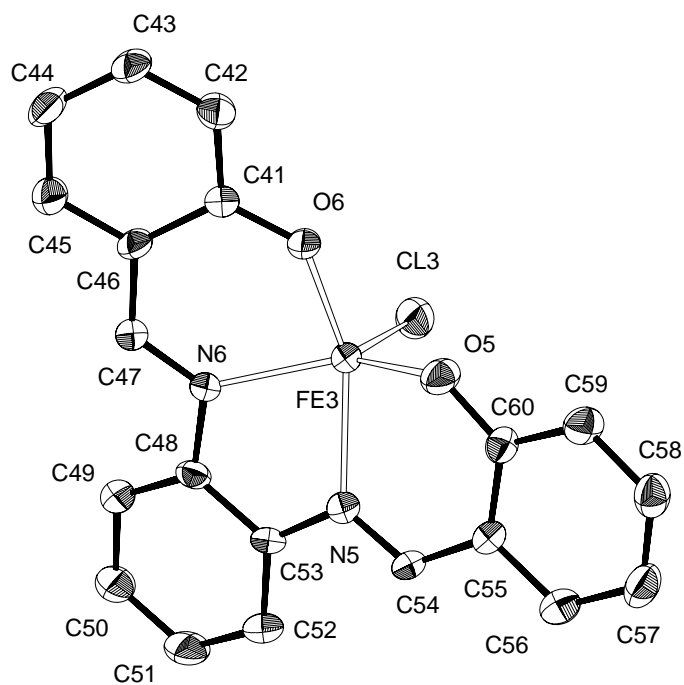
<sup>a</sup> La desviaciones estándar vienen dadas entre paréntesis.



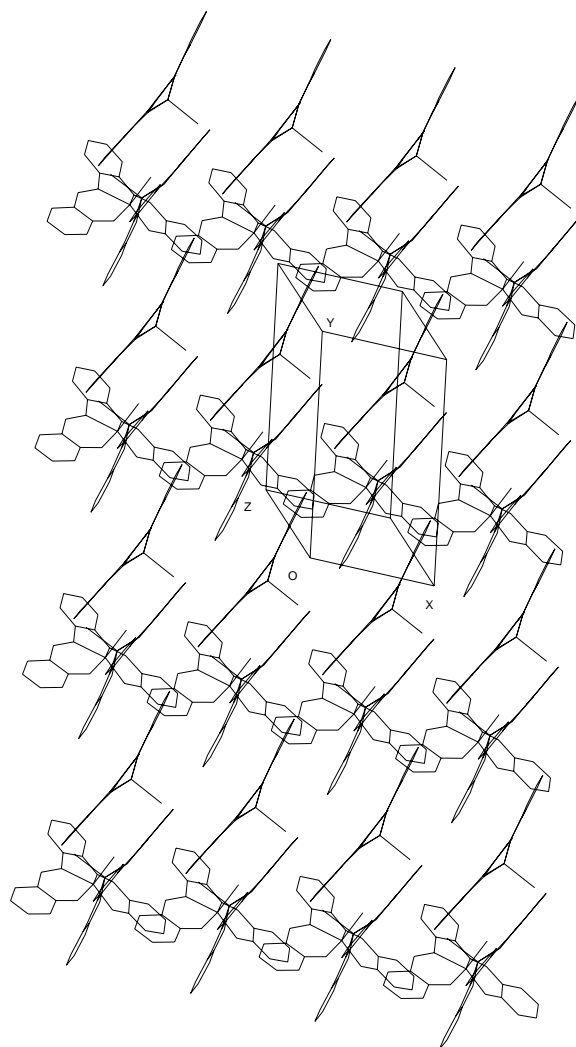
**Figura 1.** Estructura molecular del complejo Fe(sal-*o*-phen)Cl (molécula 1).



**Figura 2.** Estructura molecular del complejo Fe(salophen)Cl (molécula 2).



**Figura 3.** Estructura molecular del complejo Fe(sal-*o*-phen)Cl, (molécula 3).



**Figura 4.** Empaquetamiento cristalino del complejo Fe(sal-*o*-phen)Cl.

## Referencias

1. M. Calligaris, G. Nardin y L. Randaccio, *Coord. Chem.Rev.*, 1972, **7**, 385.
2. P. Pfeiffer y T. Tsumaki, *Annalen*, 1993, **503**, 84.
3. M. Gerloch J. Lewis, F. E. Mabbs y A. Richards, *J. Chem. Soc., A*, **1968**, 112.
4. J. K. Stalick y A. D. Mighell, CRYSTDAT, National Research Council Canada implementation of CRYSTAL DATA, Version 1.0, N. B. S. Technical Note 1229, 1986.
5. M. Gerloch y F. E. Mabbs, *J. Chem. Soc., (A)*, 1967, 1598.
6. M. Gerloch y F. E. Mabbs, *J. Chem. Soc., (A)* 1967, 1900.
7. P. Coggon, A. T. McPhail, F. E. Mabbs y V. N. McLachlan, *J. Chem. Soc., A*, 1971, 1014.
8. J. Lewis, F. E. Mabbs y A. Richards, *J. Chem. Soc., (A)*, 1967, 1014.
9. F. M. Ashmawy, A. R. Ujaimi, Ch. A. McAuliffe, R. V. Parish y R. G. Pritchard, *Inorg. Chim. Acta*, 1991, **187**, 155.
10. E. Solari, F. Coraza, C. Floriani, A. Chiesi-Villa y C. Guastini, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1990, 1345.
11. R. H. Heistand, II, A. L. Roe y L. Que, Jr., *Inorg. Chem.*, 1982, **21**, 676.
12. B. J. Kennedy, A. C. McGrath, K. S. Murray, B. W. Skelton y A. H. White, *Inorg. Chem.*, 1987, **26**, 483.
13. Y. Nishida, K. Kino y S. Kida, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1987, 1157.
14. F. Lloret, M. Mollar, J. Moratal y J. Faus, *Inorg. Chim. Acta*, 1986, **124**, 67.
15. P. Gili, P. Martín-Zarza, P. Núñez, A. Medina, M. C. Díaz, M. G. Martín, J. M. Arrieta, M. Vlasi, G. Germain, M. Vermeire y L. Dupont, *J. Coord. Chem.*, 1989, **20**, 273.
16. A. Castiñeiras, J. A. Castro, M. L. Durán, J. A. García-Vázquez, A. Macías, J. Romero y A. Sousa, *Polyhedron*, 1989, **8**, 2549.
17. E. Labisbal, J. A. García-Vázquez, J. Romero, S. Picos, A. Sousa, A. Castiñeiras y C. Maichle-Mössmer, *Polyhedron*, 14 (1995) 663.
18. A. Mederos, A. Medina, P. Gili, F. G. Manrique y P. Nuñez, *An. Quim.*, 1986, **82 B**, 338.
19. A. Mederos, A. Medina, E. Medina, F. G. Manrique, P. Núñez y M. L. Rodríguez, *J. Coord. Chem.*, 1987, **15**, 393.
20. A. Mederos, F. G. Manrique y A. Medina, *An. Quim.*, 1980, **76B**, 37.



21. G. M. Sheldrick, SHELXS-86, *Acta Crystallogr.*, **Sect. A**, **46**, 1990, 467.
22. G. M. Sheldrick, SHELXL-93, *J. Appl. Crystallogr.*, in press.
23. *International Tables for Crystallography*; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, 1992; Vol. C, Tables 6.1.1.4, 4.2.6.8 and 4.2.4.2 respectively.
24. M. Nardelli, PARST, *Comput. Chem.*, 1983, **7**, 95.
25. C. K. Johnson, ORTEP, Report ORNL-3794; Oak Ridge National Laboratory: Oak Ridge, TN, 1971.
26. X. Wang, W. T. Pennington, D. L. Ankers y J. C. Fanning, *Polyhedron*, 1992, **11**, 2253.
27. N. B. Pahor, M. Calligaris, P. Delise, G. Dodic, G. Nardin and L. Randaccio, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, 2478.

**IV. SÍNTESIS Y ESTRUCTURA DEL  
COMPLEJO Ni(sal-3,4-toluen)·1.5  
CHCl<sub>3</sub>**

## IV.1. Introducción

Como complemento a un trabajo previo<sup>1</sup> realizado en nuestro Departamento, en el cual se sintetizaron y estudiaron las bases de Schiff H<sub>2</sub>sal-3,4-toluen y H<sub>2</sub>sal-4-Cl-*o*-phen, así como sus complejos con Cu(II) y Ni(II) y a los estudios en solución efectuados en el capítulo II, en este capítulo se describe la estructura cristalina del complejo Ni(sal-3,4-toluen)·1.5 CHCl<sub>3</sub>. El complejo es monómero (su constante de estabilidad se determina en el capítulo II) y de geometría básicamente cuadrada plana, lo cual está de acuerdo con los estudios previos que indican que el complejo es diamagnético.

## IV.2. Síntesis del complejo Ni(sal-3,4-toluen)· 1.5 CHCl<sub>3</sub>.

El complejo fue preparado como se describe en la bibliografía<sup>1</sup>, mediante reflujo de una solución etanólica de cantidades equimolares de la base de Schiff H<sub>2</sub>sal-3,4-toluen (cuya síntesis e identificación está descrita en la parte experimental de esta Memoria) y de Ni(OAc)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O (Merck p.a.). Se obtuvo un polvo microcristalino de color rojo el cual se recrystalizó varias veces en etanol. El complejo es soluble en DMSO, acetona, diclorometano, cloroformo, etc. Se separaron monocristales rojos prismáticos adecuados para difracción de rayos X por evaporación lenta de una disolución del complejo en cloroformo. El producto fue caracterizado por análisis elemental, espectroscopía IR, espectroscopía de masas y difracción de rayos X en monocristal.

El análisis elemental de C, H, y N para el complejo fue efectuado en un analizador elemental Carlo Erba 1106. Los resultados de este análisis indican claramente que el complejo es un solvato de cloroformo, lo cual posteriormente quedaría confirmado por análisis estructural. Los resultados fueron:

Encontrado: C, 47.62; N, 5.21; H, 2.98.

Calculado para NiC<sub>21</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H<sub>16</sub>·1.5 CHCl<sub>3</sub>: C, 47.70; N, 4.95; H, 3.09.

## IV.3. Estudios espectroscópicos

### IV.3.1. Espectro infrarrojo

El espectro IR de este complejo fue obtenido en la zona 250-4000 cm<sup>-1</sup> en pastillas de KBr en un espectrofotómetro Nicolet 710 FT-IR.

Para una mejor asignación de las bandas del complejo hemos efectuado también el espectro IR del ligando libre (ver Apéndice).

En el espectro IR del complejo (figura 1) no aparece la banda entre 2600 y 3200  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración de tensión de los enlaces fenólicos con enlace de hidrógeno intramolecular que si aparece en el espectro del ligando libre, lo que indica que en el complejo este grupo está desprotonado.

La banda correspondiente a la vibración de tensión del grupo azometino  $\nu(\text{C}=\text{N})$  en nuestro complejo la hemos asignado a la banda intensa centrada a 1610  $\text{cm}^{-1}$ . Esta banda aparece desplazada a frecuencias más bajas respecto al ligando libre [ $\nu(\text{C}=\text{N})$ , 1619  $\text{cm}^{-1}$ ]. Este desplazamiento ha sido encontrado por numerosos autores para complejos metálicos de bases de Schiff y es una prueba de que el nitrógeno de este grupo está coordinado.<sup>1-4</sup>

La banda de intensidad media que aparece a 1336  $\text{cm}^{-1}$  la hemos asignado a la vibración de tensión del enlace C-O. Para el ligando libre esta banda aparece a 1283  $\text{cm}^{-1}$ , es decir, cuando el grupo C-O está coordinado la banda atribuible a  $\nu(\text{C}-\text{O})$  aparece desplazada a frecuencias más altas por el efecto de la coordinación al metal, ya que como consecuencia de ésta se fortalece el enlace carbono-oxígeno fenólico, produciéndose un acortamiento del enlace C-O al compararlo con el de la base.<sup>3-4</sup>

Los modos vibracionales  $\nu(\text{M}-\text{N})$  y  $\nu(\text{M}-\text{O})$  se presentan en la región de bajas frecuencias del espectro IR (por debajo de 700  $\text{cm}^{-1}$ ) y constituyen un dato fundamental para confirmar la coordinación del ion metálico al ligando. Sin embargo, las asignaciones de estas bandas no son simples ya que en esta zona del espectro aparecen solapadas gran cantidad de bandas pertenecientes a otros modos vibracionales, dificultando su localización. Teniendo en cuenta trabajos previos<sup>2</sup> las vibraciones  $\nu(\text{Ni}-\text{O})$  y  $\nu(\text{Ni}-\text{N})$  las hemos asignado entre 530-310  $\text{cm}^{-1}$ .

Estas características del espectro IR de este complejo son consistentes con su estructura cristalina, descrita en el apartado IV.5 de este capítulo.

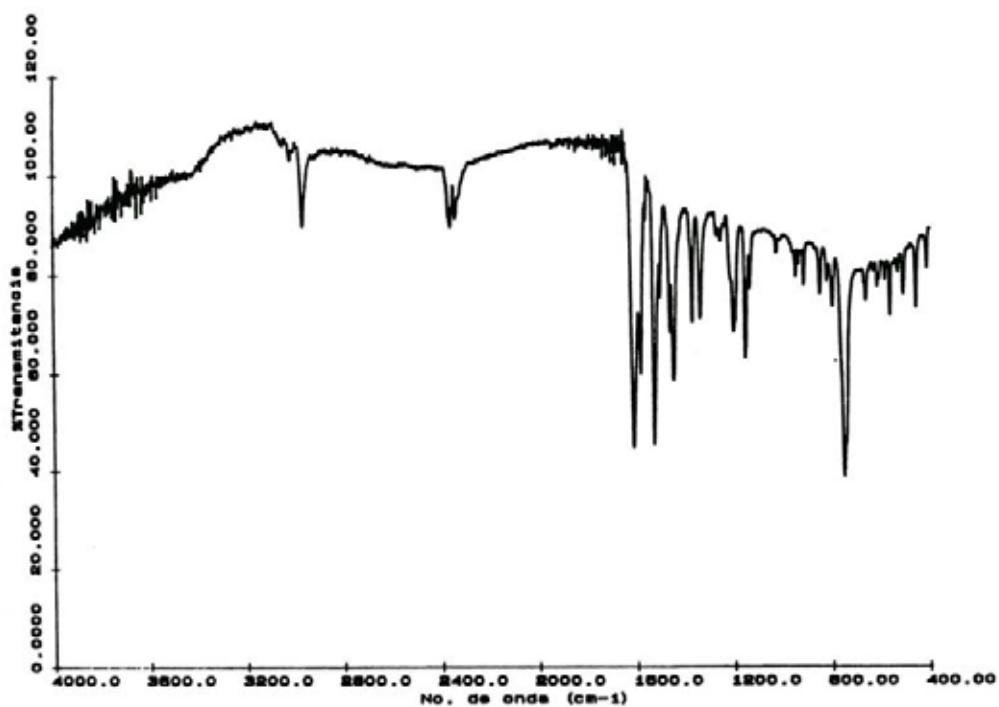


Figura 1. Espectro infrarrojo del complejo Ni(sal-3,4-toluen)· 1.5 CHCl<sub>3</sub>

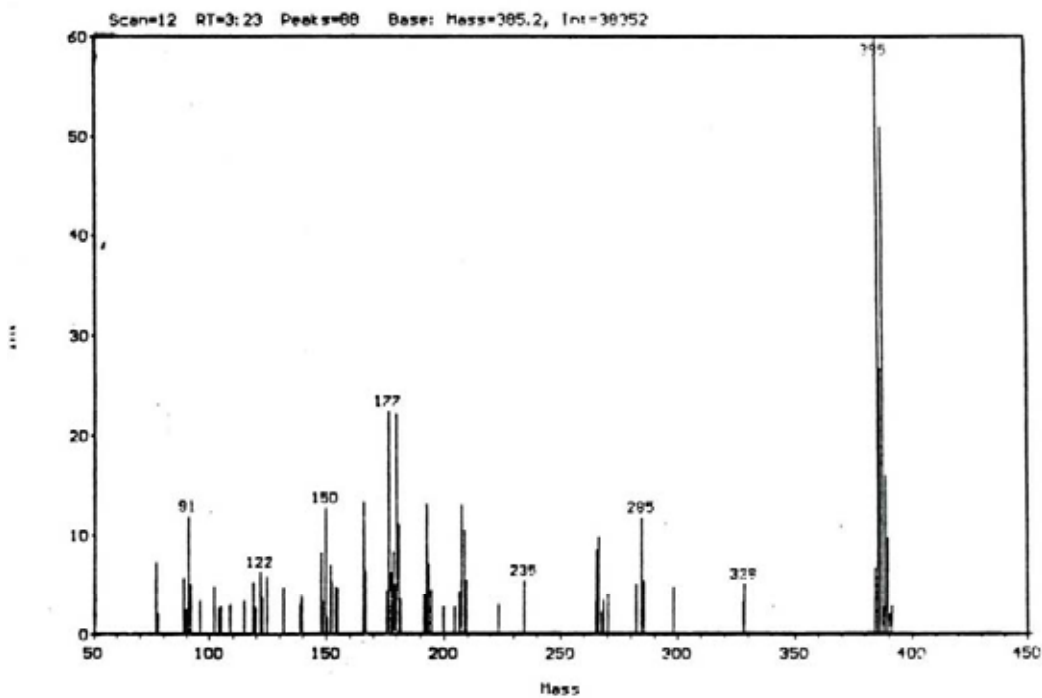
#### IV.3.2. Espectro de masas

Con objeto de confirmar el peso molecular del complejo se efectuó un espectro de masas del complejo por impacto electrónico. En él (figura 2) se observa que el pico más importante es el correspondiente al ion molecular M<sup>+</sup> que aparece a m/z 385 con una intensidad relativa del 100 %, lo cual confirma la gran estabilidad del complejo frente al bombardeo electrónico. Otros picos importantes del espectro aparecen para: m/z 285 (5 %); m/z 235 (5 %); m/z 177 (6 %); m/z 150 (8 %); m/z 91 (91 %). Para el ligando aparece un pico correspondiente al ion molecular a m/z 330 (27 %) lo que confirma el peso molecular del compuesto.

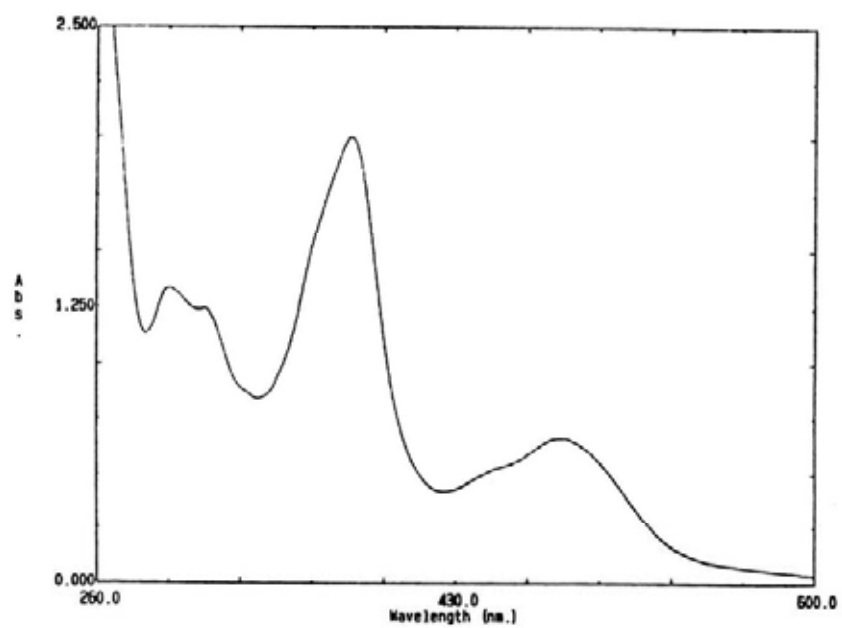
#### IV.3.3. Espectros electrónicos

El espectro electrónico del complejo en soluciones de cloroformo (figura 3) muestra bandas entre 290-330 nm ( $\epsilon = 2.2 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ ), una banda intensa centrada a 380 nm ( $\epsilon = 3.5 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ ), que hemos asignado a una transferencia interna<sup>1</sup> del ligando  $\pi$

→  $\pi$ . \* También presenta una banda a 480 nm ( $1.1 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ ), que hemos asignado a una transferencia de carga M-L.<sup>1</sup>



**Figura 2.** Espectro de masas de complejo Ni(sal-3,4-toluen) · CHCl<sub>3</sub>



**Figura 3.** Espectro electrónico en cloroformo del complejo Ni(sal-3,4-toluen) · CHCl<sub>3</sub>

#### **IV.4. Determinación por difracción de rayos X de la estructura cristalina del complejo Ni(sal-3,4-toluen)·1.5 CHCl<sub>3</sub>**

Se obtuvieron monocristales prismáticos rojos del complejo Ni(sal-3,4-toluen)·1.5 CHCl<sub>3</sub> por evaporación lenta de soluciones del complejo en cloroformo, al cabo de varios días. Se seleccionó uno de ellos y se montó y midió en un difractómetro Philips PW 1100 con monocromador de grafito. Los parámetros de la celda unidad fueron determinadas a partir de 25 reflexiones ( $10 \leq \theta \leq 15^\circ$ ) y refinadas por el método de mínimos cuadrados. Las intensidades fueron medidas usando radiación MoK $\alpha$  ( $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ ) monocromada con grafito, empleando el método  $\omega/2\theta$  scan.

Se midieron tres reflexiones de control de la intensidad y de la orientación cada tres horas no observándose disminuciones significativas en la intensidad ni alteraciones en la colocación del cristal.

Se midieron un total de 6159 reflexiones en el intervalo  $2 \leq \theta \leq 22^\circ$ , de las cuales 4017 fueron consideradas observadas con la condición  $F_o \geq 4\sigma(F_o)$ , y corregidas de polarización y Lorentz pero no de absorción. La estructura fue resuelta por el método de Patterson usando el programa SHELXS86<sup>5</sup> y refinada por mínimos cuadrados de matriz completa sobre  $F^2$  con el programa SHELXS93.<sup>6</sup> Los factores de dispersión fueron tomados de las Tablas Internacionales de Cristalografía.<sup>7</sup> La posición de los átomos de hidrógeno fueron refinados mediante factores de temperatura isotrópicos para cada molécula. El factor de acuerdo R fue de 0.063 (wR= 0.182) para todas las reflexiones observadas. El número total de parámetros refinados fue de 626. Los datos cristalográficos, datos de refinamiento de la estructura y algunas características de la técnica están recogidos en la tabla 1. Los cálculos de los parámetros geométricos fueron realizados con el programa PARST<sup>8</sup> y los gráficos moleculares con ORTEP.<sup>9</sup>



**Tabla 1.** Datos cristalográficos y otros parámetros relativos a la determinación estructural del complejo Ni(sal-3,4-toluen)· 1.5 CHCl<sub>3</sub>.

Fórmula	C <sub>21</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Ni· 1.5 CHCl <sub>3</sub>
Masa molecular	565.9
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
a/Å	13.855(3)
b/Å	14.591(3)
c/Å	15.247(4)
α/°	116.24(2)
β/°	115.97(2)
γ/°	91.30(2)
V/Å <sup>3</sup>	2395(1)
Z	2
D <sub>c</sub> /g cm <sup>-3</sup>	1.57
Radiación	MoKα (0.71069 Å)
Indices de Miller	-14 ≤ h ≤ 13, 15 ≤ k ≤ 13, 0 ≤ l ≤ 16
Reflexiones medidas	6159
Reflexiones observadas	5886
F(000)	944
μ/cm <sup>-1</sup>	13.42
R1 <sup>a</sup> / wR2 <sup>b</sup>	0.063 / 0.1820

$$^a R1 = \sum | F_o - F_c | / \sum F_o$$

$$^b wR2 = [ \sum [ w ( F_o^2 - F_c^2 )^2 ] / \sum [ w ( F_o^2 )^2 ] ]^{1/2}$$

$$w = 1 / [ \sigma^2 ( F_o^2 ) + ( a/P )^2 ] \text{ siendo } P = ( \text{Maximo de } ( 0 \text{ ó } F_o^2 ) + 2F_c^2 ) / 3$$

## IV.5. Discusión de la estructura

En la tabla 2 se dan las coordenadas atómicas y los parámetros térmicos para el complejo Ni(sal-3,4-toluen)· 1.5 CHCl<sub>3</sub>. En la tabla 3 están recogidas las longitudes y ángulos de enlace seleccionados. En la figura 5 aparece representada un gráfico ORTEP<sup>9</sup> de la estructura molecular de la unidad asimétrica del complejo con la numeración atómica utilizada para todos los átomos distintos del hidrógeno. Las moléculas de cloroformo se omiten por claridad. En la figura 4 se muestra el empaquetamiento cristalino. La lista completa de distancias de enlace y ángulos está recogida en el Apéndice junto con otros detalles de la determinación estructural.

La unidad asimétrica de este complejo está constituida por dos moléculas de complejo, que hemos designado como molécula 1 y molécula 2, y tres moléculas de cloroformo. La esfera de coordinación entorno al Ni(II) en ambas moléculas es aproximadamente cuadrada plana, como revelan los ángulos para las moléculas 1 y 2: O(1)-Ni(1)-N(2), O(2)-Ni(1)-Ni(1), O(4)-Ni(2)-N(3) y O(3)-Ni(2)-N(4) que son, respectivamente 178.6 (3) y 178.2(3) , 179.3(3) y 179.6(3)<sup>o</sup> muy próximos a 180<sup>o</sup>. Los átomos de níquel para ambas moléculas se encuentran en el plano definido por el grupo dador *cis*-N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a una distancia de 0.007 y 0.004 Å, respectivamente para las moléculas 1 y 2. Esta geometría cuadrado plana es la más habitual para complejos de Ni(II) con bases de Schiff de grupo dador N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.<sup>10</sup>

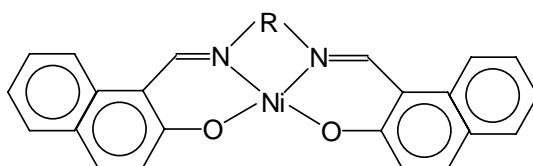
Los ángulos diedros entre los grupos fenilos para la molécula 1 son muy pequeños (< 5<sup>o</sup>), resultando la molécula prácticamente plana. Para la molécula 2, en cambio, estos ángulos son algo mayores, siendo 11.1(3)<sup>o</sup> el ángulo diedro entre los dos grupos salicílicos, por lo que la molécula está ligeramente flexionada mostrando la conformación típica de “paraguas”<sup>11</sup> como puede observarse en la figura 4 correspondiente al empaquetamiento, donde también se aprecia que las moléculas se disponen aproximadamente paralelas dos a dos.

Los grupos metilos están desordenados en dos diferentes posiciones, la estructura fue resuelta con un factor de ocupación de 0.5. Las moléculas de cloroformo también están desordenadas.

Las distancias de enlace son prácticamente coincidentes para la molécula (1) y (2). Las distancias Ni-O son ligeramente más cortas que las distancias Ni-N siendo sus valores medios 1.84 y 1.86 Å, respectivamente. Estos valores son similares a los descritos en la bibliografía para complejos tetracoordinados de bases de Schiff con grupo N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> análogos. Así pues, para Co(sal-*o*-phen)<sup>11</sup>, los valores encontrados son: Co-O ≈ 1.84 y Co-N ≈ 1.87 Å; para el Co(salen)<sup>12</sup> estas distancias son, respectivamente 1.84 y 1.86 Å y para el Ni(salen),<sup>13</sup> Ni-O y Ni-N 1.852(2) y 1.848(2) Å, respectivamente. Esta similitud en las distancias de enlace puede

apreciarse en la tabla 4, donde se recogen, a modo comparativo, una serie de longitudes de enlace relativas a complejos Ni(II)-N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (A).

El complejo Ni(sal-3,4-toluen) había sido sintetizado en un trabajo previo realizado en nuestro Laboratorio<sup>1</sup> y se había encontrado que, tanto en estado sólido como en soluciones de cloroformo, era diamagnético, análogamente al Ni(sal-*o*-phen),<sup>14, 15</sup> lo cual está de acuerdo con la estructura plana cuadrada *cis*-NiN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> encontrada en este estudio. Por otra parte, el aislamiento de esta especie sólida, confirma los estudios en solución llevados a cabo en el capítulo II, que indican que el ligando H<sub>2</sub>sal-3,4-toluen en presencia de Ni(II) en soluciones de DMSO-agua 80:20 da lugar a las especies [NiHL]<sup>+</sup> y NiL, siendo ésta última la única existente por encima de pH 7 (el pH de la síntesis de este complejo fue superior a 7, pues se utilizó acetato de níquel, que aporta un medio básico).



(A)

[Ni(napen)]	R = CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>
[Ni(nappd)]	R = CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>
[Ni(naptMe)]	R = C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

**Tabla 2.** Coordenadas atómicas ( $\text{\AA} \times 10^4$ ) y parámetros térmicos isotrópicos ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) para el complejo Ni(sal-3,4-toluen)  $\cdot 1.5 \text{CHCl}_3$

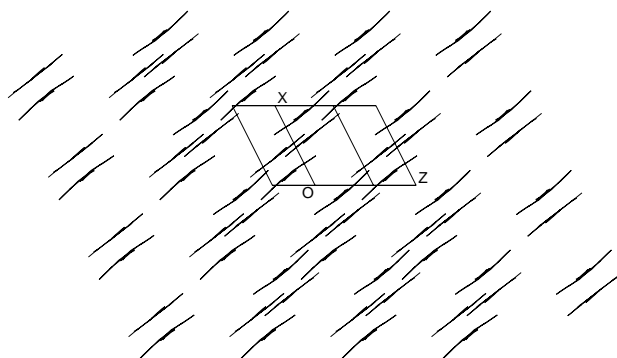
Atomo <sup>a</sup>	x	y	z	$U_{\text{eq}}^b$
Ni(1)	4204(1)	4498(1)	418(1)	57(1)
O(1)	5076(4)	5118(4)	1959(4)	69(1)
O(2)	4571(4)	3281(4)	413(4)	65(1)
N(1)	3870(4)	5737(5)	456(5)	60(2)
N(2)	3292(4)	3839(5)	-1145(5)	57(1)
C(1)	5371(6)	6130(6)	2724(6)	67(2)
C(2)	6117(8)	6456(7)	3846(7)	93(3)
C(3)	6409(9)	7485(8)	4674(8)	117(3)
C(4)	6006(9)	8253(7)	4452(9)	105(3)
C(5)	5292(8)	7970(6)	3354(8)	86(2)
C(6)	4971(6)	6922(6)	2486(6)	67(2)
C(7)	4235(6)	6685(6)	1368(7)	67(2)
C(8)	2823(5)	4536(6)	-1514(6)	60(2)
C(9)	2127(6)	4296(7)	-2615(7)	78(2)
C(10)	1737(7)	5081(9)	-2843(8)	88(3)
C(11)	2039(7)	6110(8)	-1974(9)	84(2)
C(12)	2729(6)	6350(7)	-901(8)	79(2)
C(13)	3114(5)	5577(6)	-663(7)	65(2)
C(14)	3069(6)	2846(6)	-1861(6)	64(2)
C(15)	3529(6)	2070(6)	-1586(6)	63(2)
C(16)	3233(7)	1012(7)	-2457(7)	84(2)
C(17)	3673(8)	275(7)	-2235(9)	97(3)
C(18)	4451(8)	556(7)	-1126(8)	94(3)
C(19)	4739(7)	1555(6)	-276(7)	76(2)
C(20)	4287(6)	2348(6)	-445(6)	59(2)
C(21A)	976(12)	4871(11)	-3971(12)	68(4)
C(21B)	1626(16)	6784(15)	-2390(16)	105(6)
Ni(2)	1190(1)	6116(1)	315(1)	59(1)
O(3)	546(4)	6946(4)	-281(4)	68(1)

O(4)	1844(4)	7373(4)	1665(4)	72(1)
N(3)	528(4)	4852(4)	-1061(5)	59(1)
N(4)	1845(5)	5288(5)	924(6)	63(2)
C(31)	-221(6)	6612(6)	-1331(7)	67(2)
C(32)	-719(7)	7360(7)	-1586(7)	81(2)
C(33)	-1509(8)	7073(8)	-2662(8)	102(3)
C(34)	-1853(8)	6033(8)	-3544(8)	95(3)
C(35)	-1399(7)	5310(7)	-3330(7)	85(2)
C(36)	-563(6)	5574(6)	-2211(6)	63(2)
C(37)	-177(6)	4751(6)	-2051(7)	68(2)
C(38)	1576(6)	4192(6)	106(7)	67(2)
C(39)	1944(7)	3412(7)	321(9)	81(2)
C(40)	1578(9)	2370(8)	-551(11)	98(3)
C(41)	828(8)	2152(6)	-1626(10)	96(3)
C(42)	481(7)	2927(6)	-1834(8)	81(2)
C(43)	834(6)	3969(6)	-983(7)	70(2)
C(44)	2477(6)	5644(7)	2004(8)	77(2)
C(45)	2769(6)	6692(7)	2907(7)	71(2)
C(46)	3412(7)	6939(8)	4037(8)	91(3)
C(47)	3697(9)	7926(9)	4903(9)	111(3)
C(48)	3329(9)	8744(8)	4719(8)	108(3)
C(49)	2691(7)	8525(7)	3621(7)	87(2)
C(50)	2420(6)	7516(7)	2692(7)	72(2)
C(51A)	1811(13)	1412(12)	-515(13)	76(4)
C(51B)	574(17)	1105(15)	-2330(17)	113(6)
C(61)	5025(6)	3325(6)	2665(6)	81(2)
Cl(1)	4411(32)	1973(9)	2110(11)	86(1)
Cl(2)	4642(23)	4279(14)	3597(17)	86(1)
Cl(3)	6528(19)	3890(54)	3655(39)	86(1)
Cl(4)	6276(29)	3854(28)	3936(29)	86(1)
Cl(5)	4762(80)	1951(18)	2087(27)	86(1)
Cl(6)	4200(20)	3955(16)	3308(17)	86(1)
Cl(7)	6370(11)	3022(25)	3112(21)	86(1)

CI(8)	5066(32)	4298(18)	3890(21)	86(1)
CI(9)	6495(17)	3486(36)	3181(46)	86(1)
CI(10)	6461(9)	3489(32)	3478(26)	86(1)
CI(11)	4018(14)	2093(8)	1865(17)	86(1)
CI(12)	4670(32)	4009(25)	3722(23)	86(1)
CI(13)	4102(28)	2134(22)	2264(32)	86(1)
C(71)	2137(7)	9262(7)	1234(7)	101(3)
CI(14)	3550(6)	9771(15)	2364(16)	99(1)
CI(15)	1135(13)	9931(10)	1502(17)	99(1)
CI(16)	1979(27)	9492(29)	165(21)	99(1)
CI(17)	1547(31)	9689(20)	246(19)	99(1)
CI(18)	3516(9)	9436(15)	1903(21)	99(1)
CI(19)	1450(14)	10037(11)	2074(16)	99(1)
CI(20)	1645(20)	10244(15)	1835(21)	99(1)
CI(21)	1297(16)	10081(13)	1215(20)	99(1)
CI(22)	3384(14)	10134(18)	2650(14)	99(1)
CI(23)	2392(13)	9205(8)	139(8)	99(1)
CI(24)	1882(27)	9108(31)	-109(25)	99(1)
C(81)	9399(13)	1311(13)	3936(13)	195(6)
CI(25)	8806(7)	2356(9)	4678(7)	163(2)
CI(26)	9703(27)	1581(22)	3114(26)	163(2)
CI(27)	10752(14)	948(20)	4571(20)	163(2)
CI(28)	9013(15)	1867(20)	4863(14)	163(2)
CI(29)	10056(30)	981(23)	4970(19)	163(2)
CI(30)	10783(12)	1612(14)	4386(14)	163(2)
CI(31)	8984(26)	1736(25)	2932(25)	163(2)
CI(32)	9287(48)	2358(40)	3623(58)	163(2)
CI(33)	10149(18)	2008(16)	3694(21)	163(2)
CI(34)	9389(31)	1362(30)	5050(20)	163(2)
CI(35)	10573(26)	1368(30)	4998(25)	163(2)

---

<sup>a</sup> La desviación estándar en el último dígito viene dada entre paréntesis. <sup>b</sup>  $U_{eq}$  se define como un tercio de la traza del tensor ortogonalizado  $U_{ij}$ .



**Figura 4.** Empaquetamiento del complejo Ni(sal-3,4-toluen)

**Tabla 3.** Longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados para el complejo Ni(sal-3,4-toluen) · 1.5 CHCl<sub>3</sub>.

molécula 1		molécula 2	
Ni(1)-O(1)	1.839(5)	Ni(2)-O(3)	1.844(4)
Ni(1)-O(2)	1.855(5)	Ni(2)-O(4)	1.837(5)
Ni(1)-N(1)	1.859(6)	Ni(2)-N(3)	1.861(6)
Ni(1)-N(2)	1.866(6)	Ni(2)-N(4)	1.857(6)
N(1)-Ni(1)-N(2)	86.2(3)	N(4)-Ni(2)-N(3)	84.9(3)
O(2)-Ni(1)-N(2)	95.1(2)	O(4)-Ni(2)-N(4)	95.6(3)
O(2)-Ni(1)-N(1)	178.6(2)	O(4)-Ni(2)-N(3)	179.3(2)
O(1)-Ni(1)-N(2)	178.2(2)	O(3)-Ni(2)-N(4)	179.6(3)
O(1)-Ni(1)-N(1)	94.7(2)	O(3)-Ni(2)-N(3)	95.4(2)
O(1)-Ni(1)-O(2)	84.0(2)	O(3)-Ni(2)-O(4)	84.0(2)

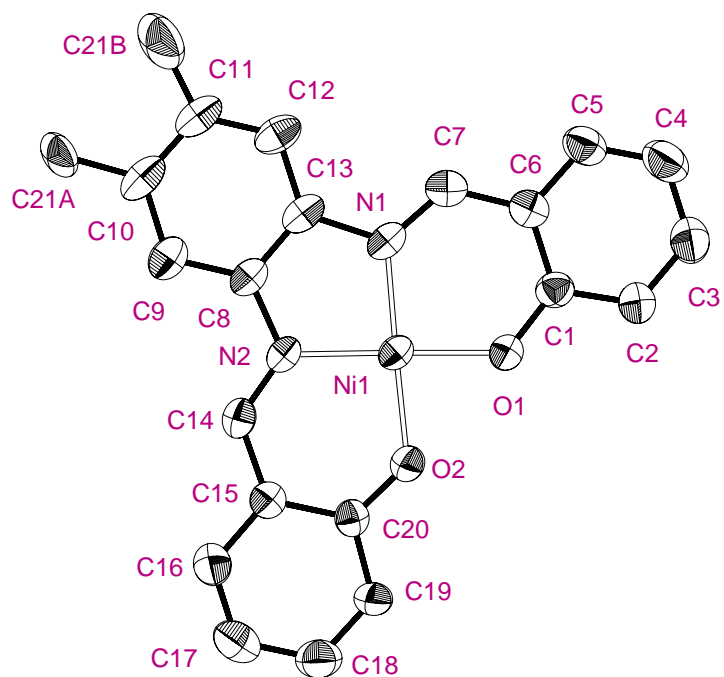
**Tabla 4.** Longitudes de enlace (Å) (valores medios) para complejos de Ni(II) (A) con bases de Schiff de grupo N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Complejo	Ni-N	Ni-O	Ref.
Ni(sal-3,4-toluen)	1.861(6)	1.844(5)	c
Ni(salen)	1.853(2)	1.852(2)	13
Ni(naptMe)	1.832(6)	1.838(5)	16
Ni(napen)	1.841(2)	1.850(2)	17
Ni(nappd)	1.866(6)	1.871(8)	18

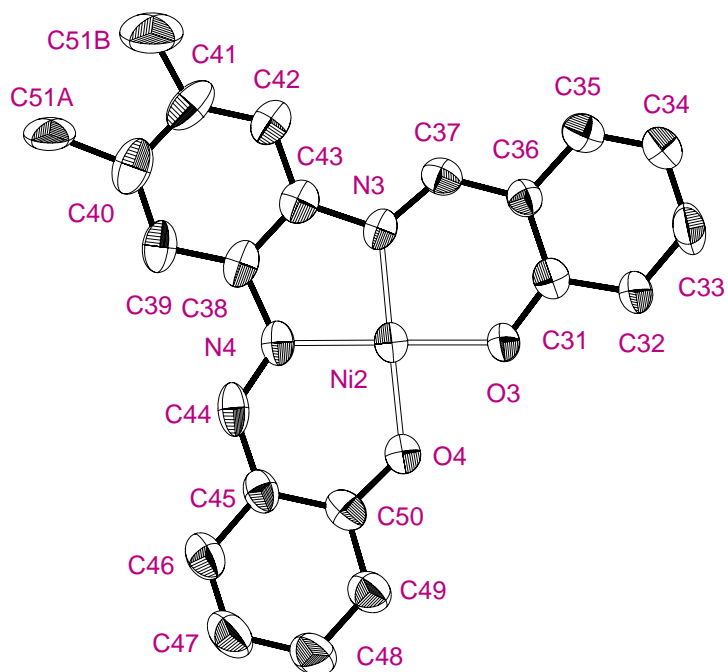
<sup>c</sup> Este trabajo



(a)



(b)



**Figura 5.** Estructura molecular de la unidad asimétrica del complejo Ni(sal-3,4-toluen):  
(a) molécula 1; (b) molécula 2.

## Referencias

1. A. Mederos, A. Medina, P. Gili, F. G. Manrique y P. Nuñez, *An. Quim.*, 1986, **82 B**, 338.
2. P. Gili, P. Martín-Zarza, P. Núñez, A. Medina, M. C. Díaz, M. G. Martín, J. M. Arrieta, M. Vlasi, G. Germain, M. Vermeire y L. Dupont, *J. Coord. Chem.*, 1989, **20**, 273.
3. A. Castiñeiras, J. A. Castro, M. L. Durán, J. A. García-Vázquez, A. Macías, J. Romero y A. Sousa, *Polyhedron*, 1989, **8**, 2549.
4. E. Labisbal, J. A. García-Vázquez, J. Romero, S. Picos, A. Sousa, A. Castiñeiras y C. Maichle-Mössmer, *Polyhedron*, 1995, **14**, 663.
5. G. M. Sheldrick, SHELXS-86, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 1990, **46**, 467.
6. G. M. Sheldrick, SHELXL-93, *J. Appl. Crystallogr.*, in press.
7. *International Tables for Crystallography*; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, 1992; Vol. C, Tables 6.1.1.4, 4.2.6.8 and 4.2.4.2 respectively.
8. M. Nardelli, PARST, *Comput. Chem.*, 1983, **7**, 95.
9. C. K. Johnson, ORTEP, Report ORNL-3794; Oak Ridge National Laboratory: Oak Ridge, TN, 1971.
10. P. Gili, M. S. Palacios, M. G. Martín Reyes, P. Martín Zarza, C. Ruíz-Pérez y F. V. Rodríguez-Romero, *Polyhedron*, 1992, **11**, 2171.
11. N. B. Pahor, M. Calligaris, P. Delise, G. Dodic, G. Nardin y L. Randaccio, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, 2478.
12. W. P. Schaeffer y R. E. Marsh, *Acta Crystallogr.*, 1969, **B25**, 1675.
13. R. P. Scaringe y d. J. Hodgson, *Inorg. Chem.*, 1976, **15**, 1193.
14. H. C. Clark y A. L. Odell; *J. Chem. Soc.*, 1955, 3431.
15. J. B. Willis y D. P. Mellor, *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 1237.
16. M. A. A. F. de C. T. Carrondo, B. de Castro, A. M. Coelho, D. Domingues, C. Freire y J. Morais, *Inorg. Chim. Acta*, 1993, **205**, 157.
17. F. Akhtar, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 1981, **37**, 84.
18. F. Akhtar y M. G. B. Drew, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 1982, **38**, 1149.

**V. ESTUDIOS EN DISOLUCIÓN DE  
BASES DE SCHIFF DERIVADAS DE  
META-FENILENDIAMINAS**

## V.1. Introducción

La conformación de las bases de Schiff derivadas de *m*-fenilendiaminas con los átomos de nitrógeno dispuestos en posición *meta*- sobre el anillo aromático favorece la formación de especies dímeras. Esto ha quedado confirmado mediante la determinación de las estructuras cristalinas por difracción de rayos-X de los complejos  $\text{Cu}_2(\text{sal-}m\text{-phen})_2^1$  y  $\text{Co}_2(\text{sal-}m\text{-phen})_2$  (capítulo VI) donde  $\text{H}_2\text{sal-}m\text{-phen}$  es la base de Schiff  $\text{N,N}'$ -*m*-fenilenbis(salicilidenimina). Estos complejos son dímeros con dos moléculas de ligando actuando como puentes entre los dos cationes metálicos.

La tendencia a la dimerización de este ligando y derivados ha sido también comprobada mediante los estudios en solución que se han llevado a cabo en este capítulo. No hemos encontrado referencias bibliográficas previas sobre el estudio termodinámico en solución de ligandos bases de Schiff derivadas de *m*-fenilendiaminas y, a nuestro conocimiento, no se ha descrito ninguna constante de estabilidad de ningún complejo metálico del ligando  $\text{H}_2\text{sal-}m\text{-phen}$  o derivados. La insolubilidad en agua de estos ligandos, conjuntamente con la complejidad de los sistemas que resultan por el gran número de especies que potencialmente se pueden formar, son quizá los dos motivos fundamentales que justifican la ausencia de estudios previos. Sin embargo, los estudios en estado sólido han sido numerosos<sup>1-6</sup> y han estado orientados fundamentalmente a la síntesis y caracterización de los complejos que han sido formulados como dímeros teniendo en cuenta principalmente los estudios de susceptibilidad magnética en función de la temperatura,<sup>6</sup> ya que únicamente se ha descrito la estructura correspondiente al  $\text{Cu}_2(\text{sal-}m\text{-phen})_2$ .<sup>1</sup>

En este capítulo se han efectuado por primera vez estudios potenciométricos de los ligandos  $\text{H}_2\text{sal-}m\text{-phen}$ ,  $\text{H}_2\text{sal-2,4-toluen}$  [ $\text{N,N}'$ -2,4-toluenbis(salicilidenimina)] y  $\text{H}_2\text{sal-2,6-toluen}$  [ $\text{N,N}'$ -2,6-toluenbis(salicilidenimina)] con  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$  y  $\text{Zn(II)}$ , en el disolvente DMSO-agua 80:20 p/p (0.1 M en  $\text{NaClO}_4$ ;  $T = 25^\circ \text{C}$ ) determinándose mediante el programa SUPERQUAD<sup>7</sup> el número, estequiometría y constantes de estabilidad de las especies complejas formadas para cada uno de los sistemas investigados.

## V.2. Estudio espectrofotométrico de los ligandos H<sub>2</sub>sal-*m*-phen, H<sub>2</sub>sal-2,4-toluen y H<sub>2</sub>sal-2,6-toluen en DMSO-agua 80:20 p/p

Los espectros electrónicos UV-visible de las bases de Schiff se efectuaron en un espectrofotómetro SHIMADZU UV-2101 PC.

Las bases de Schiff H<sub>2</sub>sal-*m*-phen, H<sub>2</sub>sal-2,4-toluen y H<sub>2</sub>sal-2,6-toluen, son solubles en la mezcla DMSO-agua 80:20 p/p y dan lugar a soluciones amarillas que presentan bandas de absorción en el espectro electrónico a pH 7 (especie H<sub>2</sub>L; ver diagrama de distribución de especies, figura 2) a: 326 ( $\epsilon$  ca.  $1.8 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), 344 ( $\epsilon$  ca.  $1.86 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) y 338 nm ( $\epsilon$  ca.  $1.30 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), respectivamente. Estas soluciones son estables, no observándose cambios espectrales al registrar nuevamente los espectros transcurridos algunos días desde su preparación.

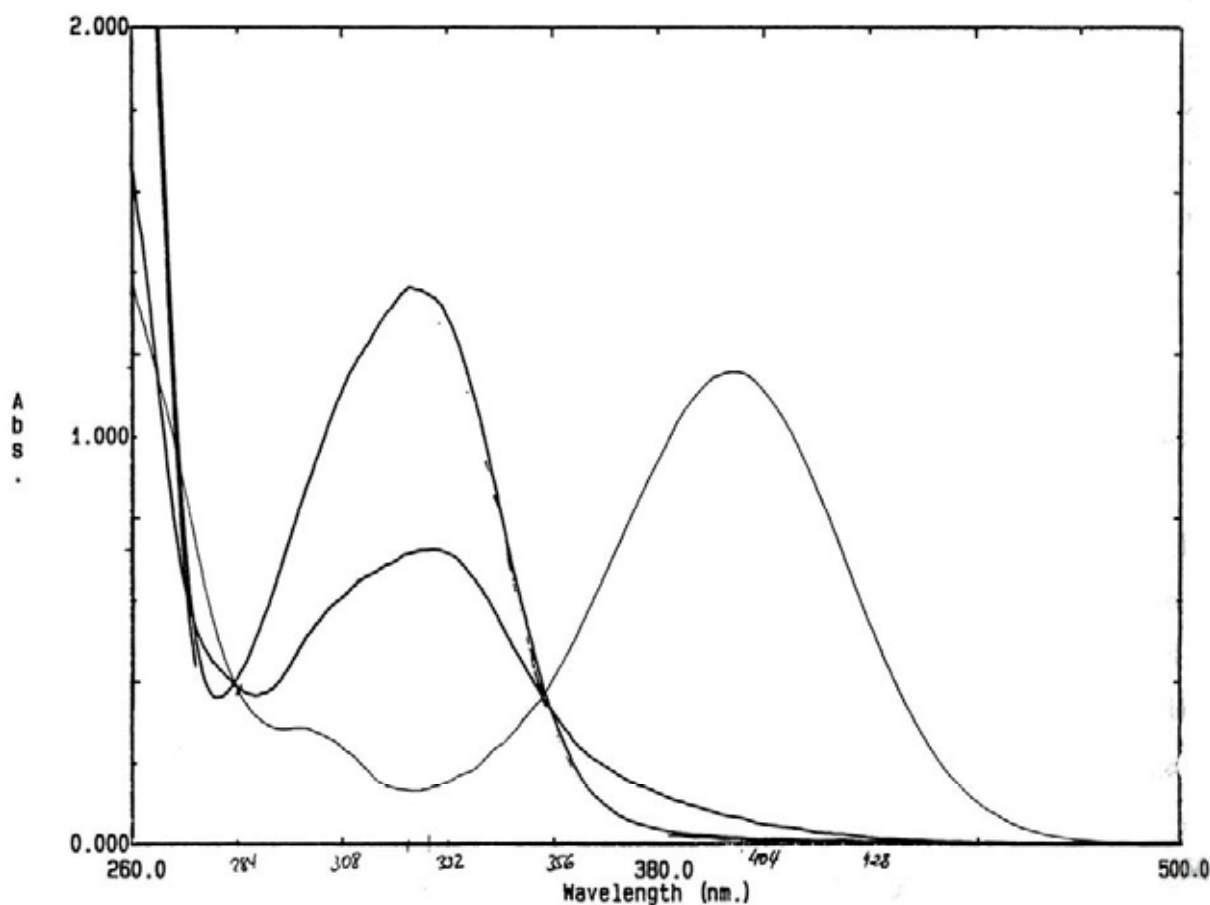


Figura 1. Espectro electrónico de la base H<sub>2</sub>sal-*m*-phen en DMSO-agua 80:20 p/p.

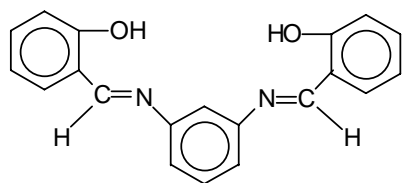
Cuando a estas disoluciones se les añade base (NaOH) el color amarillo se intensifica como consecuencia de la desprotonación de los grupos fenólicos, dando lugar a significativos cambios espectrales (hay un desplazamiento de las bandas a longitudes de onda más altas) resultando las siguientes bandas de absorción a pH 12 (especies  $L^{2-}$ , figura 2): 398 nm ( $\epsilon$  ca.  $1.57 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), 410 ( $\epsilon = 1.8 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) y 410 nm ( $\epsilon$  ca.  $1.22 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), respectivamente para  $H_2\text{sal-}m\text{-phen}$ ,  $H_2\text{sal-}2,4\text{-toluen}$  y  $H_2\text{sal-}2,6\text{-toluen}$ . La reacción de desprotonación se completa cuando se añaden dos moles de  $\text{OH}^-$  por cada mol de base de Schiff y es reversible dando nuevamente la base neutra cuando se neutraliza el hidróxido añadido, ya que se obtiene el mismo espectro que el registrado en condiciones neutras.

Cuando las soluciones amarillas de estas bases de Schiff en DMSO-agua son acidificadas, tiene lugar una disminución en la intensidad del color, alcanzándose una decoloración total cuando las disoluciones son intensamente acidificadas. Los espectros electrónicos fueron registrados a ca. pH 3 (coexistencia de las especies  $H_3L^+$  y  $H_2L$  fig. 2), puesto que éste fue el pH más bajo alcanzado en las valoraciones potenciométricas, las disoluciones todavía amarillas presentan bandas a aproximadamente la misma longitud de onda que para la bases de Schiff neutras, pero se observa una disminución en la intensidad de la banda, debido a que disminuye la proporción de base  $H_2L$  a este pH respecto a condiciones neutras (figura 2). Las bandas aparecen a: 328 ( $\epsilon = 9.6 \times 10^3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ cm}^{-1}$ ), 330 ( $\epsilon = 4.20 \times 10^3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ cm}^{-1}$ ) y 329 nm ( $\epsilon = 2.25 \times 10^3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ cm}^{-1}$ ), respectivamente para  $H_2\text{sal-}m\text{-phen}$ ,  $H_2\text{sal-}2,4\text{-toluen}$  y  $H_2\text{sal-}2,6\text{-toluen}$ . En la figura 1 se muestra el espectro electrónico para la base  $H_2\text{sal-}m\text{-phen}$  obtenido en DMSO-agua 80:20 p/p, los correspondientes a las bases  $H_2\text{sal-}2,4\text{-toluen}$  y  $H_2\text{sal-}2,6\text{-toluen}$  son análogos.

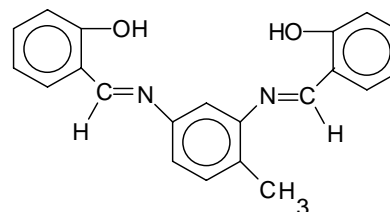
### **V.3. Constantes de ionización de los ligandos $H_2\text{sal-}m\text{-phen}$ , $H_2\text{sal-}2,4\text{-toluen}$ y $H_2\text{sal-}2,6\text{-toluen}$**

#### **V.3.1. Parte experimental**

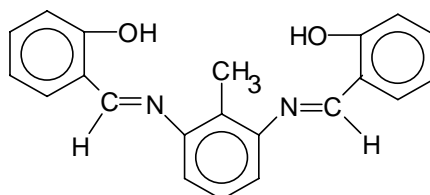
Las bases de Schiff  $H_2\text{sal-}m\text{-phen}$ ,  $H_2\text{sal-}2,4\text{-toluen}$  y  $H_2\text{sal-}2,6\text{-toluen}$  fueron sintetizadas y caracterizadas como se describe en el capítulo I.



H<sub>2</sub>sal-*m*-phen



H<sub>2</sub>sal-2,4-toluen

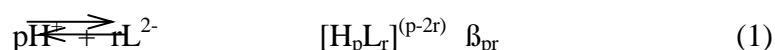


H<sub>2</sub>sal-2,6-toluen

Las bases de Schiff derivadas de *meta*-fenilendiaminas H<sub>2</sub>sal-*m*-phen, H<sub>2</sub>sal-2,4-toluen y H<sub>2</sub>sal-2,6-toluen son solubles y estables en la mezcla disolvente DMSO-agua 80:20 p/p dando en los tres casos soluciones de color amarillo inalterables con el tiempo. Con objeto de determinar las constantes de ionización de estas bases hemos efectuado valoraciones potenciométricas de cada una de ellas a las concentraciones comprendidas entre 2 y 4 mM, empleando como agentes valorantes NaOH y HClO<sub>4</sub> de concentración aproximada 0.05 M en la mezcla disolvente DMSO-agua 80:20 p/p (I= 0.1 M en NaClO<sub>4</sub>; T = 25 ° C). Para los ligandos H<sub>2</sub>sal-*m*-phen y H<sub>2</sub>sal-2,4-toluen se efectuaron un total de 5 valoraciones, dos de ellas con HClO<sub>4</sub> como agente valorante y tres con NaOH. Para la base H<sub>2</sub>sal-2,6-toluen se realizaron 6 valoraciones, dos de ellas con HClO<sub>4</sub> y cuatro con NaOH. Los datos potenciométricos fueron procesados con el programa SUPERQUAD,<sup>7</sup> utilizándose en el procesamiento un total de 132, 230 y 199 puntos experimentales para las bases H<sub>2</sub>sal-*m*-phen, H<sub>2</sub>sal-2,4-toluen y H<sub>2</sub>sal-2,6-toluen, respectivamente. Los datos correspondientes a las distintas curvas de valoración vienen dados en el Apéndice.

### V.3.2. Resultados y discusión

Teniendo en cuenta el equilibrio (1) para la definición de los  $\log\beta_{pr}$ , el modelo que mejor se ajusta a los datos potenciométricos viene dado en la tabla 1. Asimismo, en dicha tabla se recogen el número de experiencias realizadas, el número de puntos procesados, el intervalo de pH estudiado y los parámetros estadísticos  $\sigma$  y  $\chi^2$ .



**Tabla 1.**  $\log \beta_{pr}$  de los ligandos H<sub>2</sub>sal-*m*-phen, H<sub>2</sub>sal-2,4-toluen y H<sub>2</sub>sal-2,6-toluen en DMSO-agua 80:20 p/p (I= 0.1 M en NaClO<sub>4</sub>; T = 25° C).

pr	H <sub>2</sub> sal- <i>m</i> -phen	H <sub>2</sub> sal-2,4-toluen	H <sub>2</sub> sal-2,6-toluen
11	10.49(1) <sup>a</sup>	10.61(1)	10.72(1)
21	19.79(1)	20.05(1)	20.14(1)
31	23.49(1)	24.01(1)	23.94(1)
$\sigma$	3.6	2.9	3.5
$\chi^2$	4.3	5.5	12.8
n° valoraciones	5	5	6
n° puntos	132	230	199
$\Delta(\text{pH})$	2.5-10.5	2.5-10.3	2.3-10.3

<sup>a</sup> Los valores entre paréntesis son las desviaciones estándar en el último dígito.

A partir de los  $\log \beta_{pr}$  dados en la tabla 1, hemos obtenido los  $\text{pK}_i$  correspondientes a las ionizaciones sucesivas de estos ligandos. Los valores obtenidos vienen dados en la tabla 2, y se comparan con los valores descritos en la bibliografía<sup>8</sup> para la base de Schiff 3-F-sal-*o*-phen [N,N'-*o*-fenilenbis(3-fluor-salicilidenimina)].



**Tabla 2.** pK<sub>i</sub> de los ligandos H<sub>2</sub>sal-*m*-phen, H<sub>2</sub>sal-2,4-toluen y H<sub>2</sub>sal-2,6-toluen.

Equilibrios	H <sub>2</sub> sal- <i>m</i> -phen	H <sub>2</sub> sal-2,4-toluen	H <sub>2</sub> sal-2,6-toluen	3-F-H <sub>2</sub> sal- <i>o</i> -phen <sup>a</sup>
L <sup>2-</sup> / HL <sup>-</sup>	10.49(1)	10.61(1)	10.72(1)	11.23(2)
HL <sup>-</sup> / H <sub>2</sub> L	9.30(1)	9.43(1)	9.42(1)	8.41(5)
H <sub>2</sub> L / H <sub>3</sub> L <sup>+</sup>	3.70(1)	3.96(1)	3.80(1)	3.17(1)

<sup>a</sup> Valores correspondientes al ligando 3-F- H<sub>2</sub>sal-*o*-phen, dioxano-agua 70:30 v/v, 25 °C, I=0.1 KCl (Ref. 8).

Las tres bases de Schiff se comportan como ácidos dipróticos débiles, lo que queda reflejado en los elevados valores obtenidos para los pK<sub>1</sub> y pK<sub>2</sub>, correspondientes a los grupos fenólicos. Sólo se ha obtenido una única constante de protonación del nitrógeno imino por encima de pH 2.5, lo que prueba el escaso carácter básico de este grupo.

Como queda reflejado en la tabla 2, se observa un ligero aumento en los pK<sub>i</sub> de los ligandos H<sub>2</sub>sal-2,4-toluen y H<sub>2</sub>sal-2,6-toluen con respecto del H<sub>2</sub>sal-*m*-phen, lo cual puede atribuirse al efecto inductivo que ejerce el sustituyente metilo presente en los ligandos H<sub>2</sub>sal-2,4-toluen y H<sub>2</sub>sal-2,6-toluen y que provoca un aumento en la basicidad de aproximadamente 0.2 unidades de pK<sub>i</sub> respecto al ligando sin sustituir. Los valores de pK<sub>i</sub> obtenidos para el H<sub>2</sub>sal-2,4-toluen y el H<sub>2</sub>sal-2,6-toluen son similares, por tanto, podemos afirmar que la posición del sustituyente metilo no ejerce una influencia significativa en la basicidad de estos ligandos.

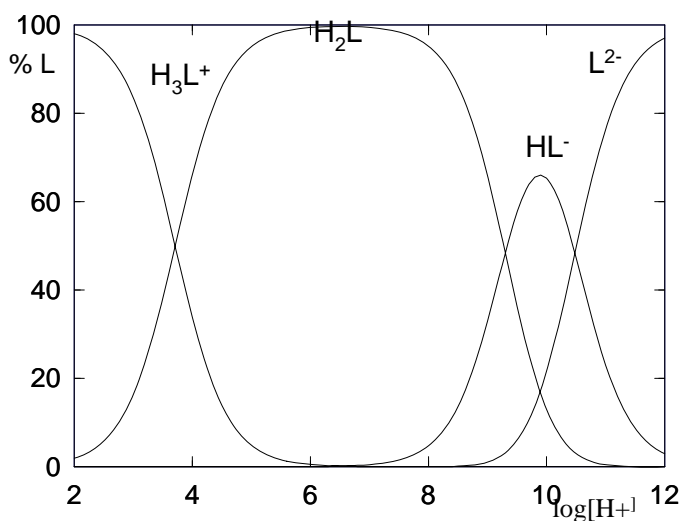
Los valores obtenidos por nosotros para las constantes de protonación de las bases H<sub>2</sub>sal-*m*-phen, H<sub>2</sub>sal-2,4-toluen y H<sub>2</sub>sal-2,6-toluen (tabla 2) son similares a los obtenidos por Martell y colaboradores<sup>8</sup> para la base de Schiff 3-F-H<sub>2</sub>sal-*o*-phen (dioxano-agua 70:30 v/v ; I= 0.1 M en KCl ; T = 25 °C), a pesar de las diferencias existentes en el ligando, disolvente y medio iónico. Por otra parte, otros estudios existentes en la bibliografía para bases de Schiff tanto bi- como tetradentadas,<sup>9-13</sup> llevados a cabo fundamentalmente en mezclas dioxano-agua, revelan que, en general, todas estas bases dan un pK<sub>i</sub> característico del grupo fenólico de ~ 10, lo que está en perfecto acuerdo con los valores obtenidos por nosotros.

Análogamente a las bases de Schiff derivadas de *orto*-fenilendiaminas estudiadas en el capítulo II, no observamos descomposición hidrolítica para el H<sub>2</sub>sal-*m*-phen y derivados en el intervalo de pH investigado (pH > 2.5). La estabilidad frente a la hidrólisis de estas bases, la hemos atribuido, teniendo en cuenta un trabajo previo,<sup>14</sup> al escaso carácter básico de las

diaminas correspondientes, lo cual ha sido comprobado por nosotros al valorar potenciométricamente disoluciones de *m*-fenilendiamina en DMSO-agua 80:20. Hemos obtenido una única constante de protonación por encima de pH 2.5, siendo su  $\log K = 4.31(1)$  ( $\sigma = 1.5$ ,  $\chi^2 = 10.6$ ). Este valor es similar al obtenido por Martell *et al.*<sup>8</sup> para la *o*-fenilendiamina [ $\log K = 4.41(1)$ ] en dioxano-agua 70:30 v/v.

Los diagramas de distribución de especies para los tres ligandos son análogos, por lo que únicamente representaremos y discutiremos el correspondiente al ligando  $H_2sal\text{-}m\text{-phen}$ , a modo de ejemplo.

El diagrama de distribución de especies para el ligando  $H_2sal\text{-}m\text{-phen}$  en función de  $-\log[H^+]$ , representado en la figura 2, muestra que en el intervalo de pH comprendido entre 5 y 8 sólo está presente la base de Schiff neutra ( $H_2L$ ), mientras que en el intervalo de pH 9-11 se da una coexistencia de las tres especies  $H_2L$ ,  $HL^-$  y  $L^{2-}$ . La desprotonación de ambos grupos  $OH^-$  es completa a  $pH > 12.5$ , siendo  $L^{2-}$  la única especie existente.



**Figura 2.** Diagrama de distribución de especies en función del pH para  $H_2sal\text{-}m\text{-phen}$

## **V.4. Determinación de las constantes de estabilidad de las especies complejas formadas por los ligandos H<sub>2</sub>sal-*m*-phen, H<sub>2</sub>sal-2,4-toluen y H<sub>2</sub>sal-2,6-toluen con Cu(II), Ni(II), Co(II) y Zn(II)**

### **V.4.1 Parte experimental**

Hemos valorado potenciométricamente en DMSO-agua 80:20 (p/p) disoluciones de cada una de las bases en presencia de Cu(II), Ni(II), Co(II) y Zn(II), utilizando NaOH (~ 0.05 M) como agente valorante y en las mismas condiciones de temperatura y fuerza iónica que las indicadas anteriormente para el estudio de los ligandos. Las tablas de datos experimentales correspondientes a las distintas concentraciones y relaciones ligando/metal para cada uno de los sistemas estudiados están recogidas en el Apéndice.

Para poder investigar la posible existencia de especies con exceso de metal y de ligando se efectuaron valoraciones potenciométricas en las relaciones ligando/metal 1/1, 1/2 y 2/1 para todos los sistemas y para los sistemas H<sub>2</sub>sal-2,4-toluen-Ni(II) y H<sub>2</sub>sal-2,4-toluen-Zn(II) se efectuó, además, una valoración en la relación ligando/metal 3/1. La concentración de metal (C<sub>M</sub>) fue variada entre los límites 0.5 y 4 mM, no siendo posible superar esta concentración debido a la aparición de fenómenos de precipitación.

Otros detalles experimentales como el número de valoraciones realizadas, el número de puntos experimentales y el intervalo de pH calculado para cada sistema estudiado vienen recogidos conjuntamente con los logβ<sub>pqr</sub> en las tablas 3, 4 y 5.

Las valoraciones potenciométricas fueron realizadas de forma automática mediante el programa descrito en el capítulo I. El tiempo de espera entre dos adiciones sucesivas de agente valorante fue fijado en 15 minutos, el cual resultó ser suficiente en la mayoría de los puntos para la consecución del equilibrio, cuando éste no es alcanzado el programa inicia un nuevo ciclo de espera hasta que la variación de potencial este dentro de los márgenes permitidos.

Las varianzas estimadas en el volumen de reactivo añadido σ<sub>V</sub> y en el potencial σ<sub>E</sub> en el cálculo de cada sistema fueron respectivamente de 0.004 μl y 0.2 mV.

#### V.4.2. Resultados y discusión

El equilibrio mediante el cual hemos definido las constantes  $\beta_{pqr}$  es el que se da a continuación:



La estequiometría de las especies y las constantes  $\log\beta_{pqr}$  están recogidas en las tablas 3, 4 y 5, para los sistemas  $\text{H}_2\text{sal-}m\text{-phen-M(II)}$ ,  $\text{H}_2\text{sal-2,4-toluen-M(II)}$  y  $\text{H}_2\text{sal-2,6-toluen-M(II)}$ , respectivamente. En el cálculo mediante el programa SUPERQUAD<sup>7</sup> de  $\log\beta_{pqr}$  se han considerado para todos los sistemas la posible existencia de especies monómeras, dímeras y especies con relación ligando/metal 1/2 y 2/1. Es bien conocido, debido al aislamiento y caracterización de los complejos sólidos, que estos ligandos con los átomos de nitrógeno dispuestos en posición *meta* tienen gran tendencia a la dimerización. En este estudio hemos encontrado la existencia de estas especies dímeras ( $\text{M}_2\text{L}_2$ ) en soluciones de DMSO-agua 80:20 p/p y se han determinado por primera vez sus constantes de estabilidad. También se han encontrado especies monómeras y especies en la relación ligando/metal 2/1 y 1/2, todas ellas con distintos grados de protonación.

Para los sistemas  $\text{H}_2\text{sal-}m\text{-phen-M(II)}$ ,  $\text{H}_2\text{sal-2,4-toluen}$  con Ni(II) y Co(II) y  $\text{H}_2\text{sal-2,6-toluen}$  con Ni(II) y Co(II), el modelo y las constantes obtenidas son el resultado de la variación simultánea de todas las constantes, incluidas aquellas que fueron rechazadas del modelo. En cambio, para los sistemas  $\text{H}_2\text{sal-2,4-toluen}$  con Cu(II) y Zn(II) y  $\text{H}_2\text{sal-2,6-toluen}$  con Cu(II), la especie monómera ML no fue posible determinarla simultáneamente con la  $\text{M}_2\text{L}_2$ , pues era siempre rechazada del modelo en favor de la dímera ( $\text{M}_2\text{L}_2$ ), que es más abundante y coexiste con la ML en el mismo intervalo de pH a las concentraciones utilizadas en este trabajo. En cambio, si mantenemos fijo en el cálculo el valor de la constante para la especie ML, previamente calculado en las potenciometrías más diluidas, y variamos el resto de las especies propuestas, se llega a las estequiometrías y valores de  $\log\beta_{pqr}$  que aparecen en las tablas correspondientes.

No hemos encontrado referencias bibliográficas previas donde se aporten datos relativos a constantes de estabilidad de bases de Schiff derivadas de *meta*-fenilendiaminas.

**Tabla 3.**  $\log\beta_{pqr}$  de los complejos formados por  $H_2sal-m-phen$  con Cu(II), Ni(II), Co(II) y Zn(II) en DMSO-agua 80:20 p/p ( $I= 0.1$  M en  $NaClO_4$ ;  $T = 25^\circ$  C).

pqr	Cu(II)	Ni(II)	Co(II)	Zn(II)
011	13.02(13)	7.44(1)	7.13(6)	6.5(1)
111	18.612(3)	15.99(1)	15.59(3)	15.17(1)
211	22.39(4)	22.27(2)	22.43(5)	
022	30.20(3)	18.04(2)	17.76(6)	16.8(1)
122	34.89(4)	26.65(2)	25.84(5)	
012		11.16(1)	11.06(3)	
112		20.97(2)	20.68(5)	20.91(2)
212	36.37(2)	30.26(2)	29.92(4)	29.90(1)
021	16.47(2)	11.69(1)	10.82(3)	10.35(2)
121		18.55(1)	18.13(4)	
$\sigma$	2.34	3.4	3.2	2.5
$\chi^2$	8.4	12.4	17.0	10.2
$-\log[H^+]$	3.4-5.3	5.0-10.2	6.2-9.6	6.3-8.5
n° valoraciones	6	6	5	6
n° puntos	168	303	215	182

**Tabla 4.**  $\log\beta_{\text{pqr}}$  de los complejos formados por H<sub>2</sub>sal-2,4-toluen con Cu(II), Ni(II), Co(II) y Zn(II) en DMSO-agua 80:20 p/p (I= 0.1 M en NaClO<sub>4</sub>; T = 25° C).

pqr	Cu(II)	Ni(II)	Co(II)	Zn(II)
011	13.41(1)	7.84(2)	7.85(5)	7.29(2)
111	18.94(1)	16.32(1)	16.18(3)	15.88(1)
211	22.91(3)	22.55(2)	23.15(4)	22.63(3)
022	31.36(2)	18.67(3)	19.19(7)	18.25(4)
122	36.64(3)	27.03(3)	27.44(6)	
012		11.60(1)	12.12(3)	
112		21.34(2)	21.73(3)	
212	37.69(2)	30.75(2)	30.68(6)	30.74(2)
021	17.20(2)	11.75(1)	11.73(3)	10.07(6)
121			18.66(2)	19.04(4)
$\sigma$	3.2	3.3	2.5	3.1
$\chi^2$	12.79	14.5	26	16
$-\log[\text{H}^+]$	3.4-5.5	5-10.3	5.6-10.1	5.7-8.1
n° valoraciones	6	7	8	8
n° puntos	299	352	287	206

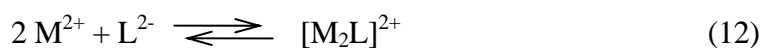
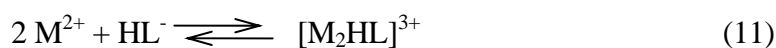
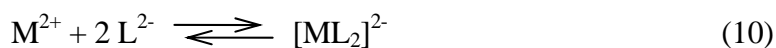
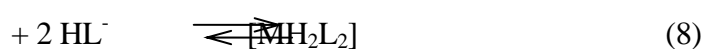
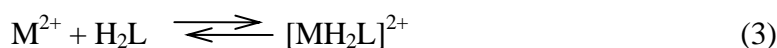
**Tabla 5.**  $\log\beta_{\text{pqr}}$  de los complejos formados por  $\text{H}_2\text{sal-2,6-toluen}$  con Cu(II), Ni(II), Co(II) y Zn(II) en DMSO-agua 80:20 p/p ( I= 0.1 M en  $\text{NaClO}_4$ ; T = 25° C).

pqr	Cu(II)	Ni(II)	Co(II)	Zn(II)
011	12.66(1)	7.62(1)	6.90(4)	7.01(1)
111	18.90(1)	16.19(1)	15.74(1)	15.19(1)
211	22.57(2)	22.50(2)	22.52(3)	
022	28.19(7)	17.47(6)	16.80(5)	16.8(1)
122		26.49(4)	25.36(8)	
012		11.10(4)	11.10(12)	
112		21.24(2)	20.40(15)	21.2(1)
212	35.08(12)	30.78(1)	30.19(2)	
021	16.57(1)	11.66(1)	10.74(1)	9.8(1)
121		18.83(2)	18.35(2)	
$\sigma$	2.8	2.8	2.7	2.1
$\chi^2$	14.06	16.0	19	9.6
$-\log[\text{H}^+]$	3.5-5.9	5.6-9.7	5.7-9.2	6.2-8.0
n° valoraciones	8	7	6	4
n° puntos	248	353	284	93

En las tablas 3, 4 y 5 puede observarse que la estequiometría de las especies propuestas para cada catión es prácticamente la misma para los tres ligandos. El número de especies encontradas es menor para el Cu(II) y Zn(II) que para el Ni(II) y Co(II), lo cual puede atribuirse a posibles fenómenos de hidrólisis a pH suficientemente alto que dan lugar a equilibrios lentos en esta zona, imposibilitando la determinación de ciertas especies que se definen en zonas muy básicas.

A partir de los  $\log\beta_{\text{pqr}}$  anteriores y teniendo en cuenta las constantes de ionización de los ligandos, previamente obtenidas, hemos determinado los valores de las constantes de estabilidad ( $\log K$ ) que están recogidas en las tablas 6, 7 y 8, respectivamente para los

sistemas H<sub>2</sub>sal-*m*-phen-M(II), H<sub>2</sub>sal-2,4-toluen-M(II) y H<sub>2</sub>sal-2,6-toluen-M(II) [M(II)= Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II)]. Las constantes de estabilidad vienen definidas de acuerdo con los siguientes equilibrios:



**Tabla 6.** Constantes de estabilidad (log K) para los sistemas H<sub>2</sub>sal-*m*-phen-M(II).

Especies	Cu(II)	Ni(II)	Co(II)	Zn(II)
[MH <sub>2</sub> L] <sup>2+</sup>	2.60(4)	2.49(2)	2.63(5)	
[MHL] <sup>+</sup>	8.13(3)	5.51(1)	5.11(3)	4.69(1)
[ML]	13.02(1)	7.45(1)	7.13(6)	6.5(1)
[M <sub>2</sub> HL <sub>2</sub> ]	24.40(4)	16.16(2)	15.36(5)	
[M <sub>2</sub> L <sub>2</sub> ]	30.20(3)	18.04(2)	17.75(6)	16.8(1)
[MH <sub>2</sub> L <sub>2</sub> ]	15.40(2)	9.29(2)	8.96(4)	8.93(1)
[MHL <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>		10.49(2)	10.20(5)	10.43(2)
[ML <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>		11.16(1)	11.06(3)	
[M <sub>2</sub> HL] <sup>3+</sup>		8.07(1)	7.64(4)	
[M <sub>2</sub> L] <sup>2+</sup>	16.47(2)	11.69(1)	10.82(3)	10.35(2)



**Tabla 7.** Constantes de estabilidad (log K) para los sistemas H<sub>2</sub>sal-2,4-toluen-M(II).

Especies	Cu(II)	Ni(II)	Co(II)	Zn(II)
[MH <sub>2</sub> L] <sup>2+</sup>	2.86(3)	2.50(2)	3.10(4)	2.59(3)
[MHL] <sup>+</sup>	8.32(1)	5.71(1)	5.57(3)	5.27(1)
[ML]	13.42(1)	7.84(2)	7.85(5)	7.29(2)
[M <sub>2</sub> HL <sub>2</sub> ]	26.03(3)	16.42(3)	16.83(6)	
[M <sub>2</sub> L <sub>2</sub> ]	31.36(2)	18.67(3)	19.19(7)	18.25(4)
[MH <sub>2</sub> L <sub>2</sub> ]	17.65(2)	10.70(2)	10.64(6)	10.69(2)
[MHL <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>		10.72(2)	11.13(3)	
[ML <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>		11.60(1)	12.12(3)	
[M <sub>2</sub> HL] <sup>3+</sup>		8.04(2)	8.43(4)	
[M <sub>2</sub> L] <sup>2+</sup>	17.20(2)	11.75(1)	11.73(3)	10.07(6)

**Tabla 8.** Constantes de estabilidad (log K) para los sistemas H<sub>2</sub>sal-2,6-toluen-M(II).

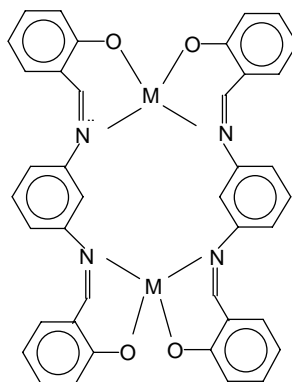
Especies	Cu(II)	Ni(II)	Co(II)	Zn(II)
[MH <sub>2</sub> L] <sup>2+</sup>	2.45(2)	2.36(2)	2.38(3)	
[MHL] <sup>+</sup>	8.17(1)	5.47(1)	5.01(1)	4.46(1)
[ML]	12.66(1)	7.62(1)	6.90(4)	7.01(1)
[M <sub>2</sub> HL <sub>2</sub> ]		15.77(4)	14.63(8)	
[M <sub>2</sub> L <sub>2</sub> ]	28.19(7)	17.47(6)	16.80(5)	16.8(1)
[MH <sub>2</sub> L <sub>2</sub> ]	15.23	10.64	10.05	
[MHL <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>		10.51(2)	9.6(1)	10.4(1)
[ML <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>		11.10(4)	11.1(1)	
[M <sub>2</sub> HL] <sup>3+</sup>		8.10(2)	7.63(2)	
[M <sub>2</sub> L] <sup>2+</sup>	16.58(1)	11.67(1)	10.74(1)	9.8(1)

El sustituyente metilo sobre el anillo aromático presente en los ligandos  $H_2sal-2,4-toluen$  y  $H_2sal-2,6-toluen$  puede ejercer dos efectos contrapuestos, uno inductivo electrodonador sobre los átomos de nitrógeno, que aumenta la basicidad del ligando favoreciendo la coordinación al metal y otro repulsivo ocasionado por el impedimento estérico de este grupo, que ejerce el efecto contrario. Dependiendo de cuál de estos dos efectos predomine, la estabilidad de las especies de estos ligandos será mayor o menor que la del ligando sin sustituir. En las tablas 6, 7 y 8 podemos observar que, en general, las especies complejas del ligando  $H_2sal-2,4-toluen$  son más estables, que las correspondientes a los ligandos  $H_2sal-m-phen$  y  $H_2sal-2,6-toluen$ . Si comparamos las estabilidades de las especies para estos dos últimos ligandos vemos que son prácticamente de un mismo orden la mayoría de ellas, no siguiendo una tendencia clara de aumento o disminución de la estabilidad.

En cambio, para la especie dímica  $[M_2L_2]$  se observa una mayor estabilidad para el  $H_2sal-m-phen$  que para el  $H_2sal-2,6-toluen$ , que llega a ser, en el caso del  $Cu(II)$ , de dos unidades de  $\log K$ . Estos resultados indican que para el  $H_2sal-2,4-toluen$  es el efecto inductivo el que prevalece sobre el repulsivo, dando lugar a un aumento en la estabilidad por la presencia del grupo metilo. Este aumento medio es de 0.5 unidades en el  $\log K$  para las especies monómeras y de 1 unidad en  $\log K$  para las dímeras.

Por el contrario, para el  $H_2sal-2,6-toluen$  el efecto inductivo y el repulsivo están más o menos contrarrestados para la mayoría de las especies, ya que no existe un claro aumento ni una disminución en la estabilidad respecto del ligando sin sustituyente  $H_2sal-m-phen$  que lleve a suponer cuál es el factor más influyente. Por otra parte, como indicábamos anteriormente, en las especies dímeras si se observa una clara disminución en la estabilidad para el  $H_2sal-2,6-toluen$ , que llega a ser 2 unidades de  $\log K$  en el  $Cu(II)$ , por lo que puede afirmarse que para estas especies el efecto repulsivo es el que domina. Es lógico que en el dímero la repulsión sea más fuerte que en los monómeros, ya que si la estructura es similar a la de  $Co_2(sal-m-phen)_2$  que se describe en el capítulo VI, y que aparece simbolizada en la figura 3, los anillos con los metilos estarían enfrentados por lo que cabe esperar que exista una mayor repulsión que provoca una gran distorsión de la estructura.

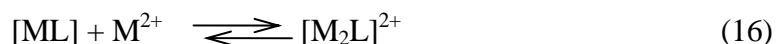
El no disponer de ninguna estructura cristalina de complejos de los ligandos  $H_2sal-2,6-toluen$  ni del  $H_2sal-2,4-toluen$ , nos impide hacer un análisis más riguroso, de cómo afecta el sustituyente. Los numerosos intentos efectuados para la obtención de monocristales aptos para la determinación de la estructura de los complejos de  $H_2sal-2,6-toluen$  y de  $H_2sal-2,4-toluen$  con  $Cu(II)$ ,  $Ni(II)$  y  $Co(II)$ , resultaron infructuosos.



**Figura 3.** Estructura propuesta para los dímeros  $M_2L_2$

En nuestro Departamento se han llevado a cabo estudios de la capacidad coordinante de ácidos poliaminotetracarboxílicos derivados de *meta*-fenilendiamina,<sup>15</sup> 2,4-toluendiamina<sup>16</sup> y 2,6-toluendiamina<sup>17</sup> con estos metales, encontrándose para los ligandos 2,6-TDTA [2,6-toluendiamino-N,N,N',N'-tetracético] y 2,4-TDTA [2,4-toluendiamino-N,N,N',N'-tetracético] una disminución en las constantes de estabilidad (más acusada para el 2,6-TDTA, dada la posición del metilo) respecto del *m*-PhDTA [*meta*-fenilendiamino-N,N,N',N'-tetracético] debido al impedimento estérico provocado por el grupo metilo. La influencia del grupo metilo en las constantes de estabilidad de las especies complejas de los ligandos 2,4-TDTA y 2,6-TDTA es más acusada que la encontrada por nosotros para las bases de Schiff.

En la tabla 9 se recogen los logK correspondientes a los equilibrios (13)-(17) de los sistemas  $H_2sal$ -*m*-phen-M(II),  $H_2sal$ -2,4-toluen-M(II) y  $H_2sal$ -2,6-toluen-M(II) [M(II) = Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II)].



**Tabla 9.** logK para los equilibrios (13)-(17) para los sistemas formados por H<sub>2</sub>sal-*m*-phen, H<sub>2</sub>sal-2,4-toluen y H<sub>2</sub>sal-2,6-toluen con Cu(II), Ni(II), Co(II) y Zn(II).

Equilibrio	Cu(II)	Ni(II)	Co(II)	Zn(II)
a) H <sub>2</sub> sal- <i>m</i> -phen (H <sub>2</sub> L)				
(13)	3.25	3.20	3.12	
(14)	4.16	3.16	3.50	3.80
(15)	7.93	4.47	4.54	
(16)	3.45	4.24	3.69	3.79
(17)		3.71	3.93	
b) H <sub>2</sub> sal-2,4-toluen				
(13)	4.29	2.87	3.41	
(14)	4.54	2.99	3.49	3.67
(15)	8.83	4.67	5.10	
(16)	3.78	3.91	3.88	2.78
(17)		3.76	4.27	
c) H <sub>2</sub> sal-2,6-toluen				
(13)		2.68	2.72	
(14)	2.87	2.23	3.00	2.80
(15)		4.10	3.89	
(16)	3.92	4.05	3.82	2.82
(17)		3.48	4.20	

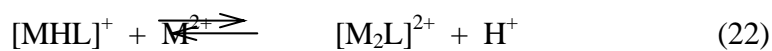
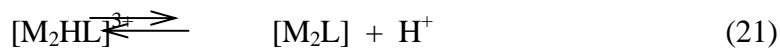
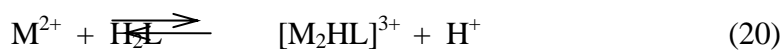
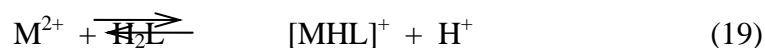
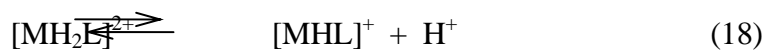
La especie más estable para todos los sistemas, como cabe esperar, es la dímera [M<sub>2</sub>L<sub>2</sub>], dado la gran tendencia a la dimerización que presentan estos ligandos (equilibrio 14). Las constantes de dimerización (K<sub>D</sub>) correspondientes al equilibrio (14) están recogidos en la tabla 10, con fines clarificativos. En los monómeros sólo se coordina el grupo NO al catión metálico,

mientras que en los dímeros se coordina el grupo  $N_2O_2$  y aumenta el número de anillos quelato. De ahí los valores positivos de las constantes de dimerización

**Tabla 10.** Constantes de dimerización ( $\log K_D$ ) (equilibrio 14)

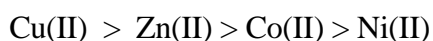
	Cu(II)	Ni(II)	Co(II)	Zn(II)
H <sub>2</sub> sal- <i>m</i> -phen	4.16	3.16	3.50	3.80
H <sub>2</sub> sal-2,4-toluen	4.54	2.99	3.49	3.67
H <sub>2</sub> sal-2,6-toluen	2.87	2.23	3.00	2.80

En la tabla 11 se recogen las constantes de acidez correspondientes a los siguientes equilibrios:



Se observa que, en general, la acidez de los complejos protonados aumenta al aumentar la capacidad coordinante del catión metálico, como era de esperar.

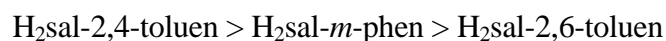
En la tabla 10 se observa que la dimerización para los ligandos H<sub>2</sub>sal-2,4-toluen y H<sub>2</sub>sal-2,6-toluen está más favorecida para el Cu(II) que para los restantes cationes. La tendencia a la dimerización sigue la siguiente secuencia:



**Tabla 11.** Constantes de acidez ( $pK_i$ ) correspondientes a los equilibrios (18)-(24) para  $H_2sal$ -*m*-phen,  $H_2sal$ -2,4-toluen y  $H_2sal$ -2,6-toluen con Cu(II), Ni(II), Co(II) y Zn(II).

Equilibrio	Cu(II)	Ni(II)	Co(II)	Zn(II)
a) $H_2sal$ - <i>m</i> -phen				
(18)	3.77	6.28	6.82	
(19)	1.17	3.79	4.19	4.65
(20)		1.23	1.79	
(21)		6.87	7.31	
(22)	2.15	4.31	4.78	4.83
(23)	5.6	8.55	8.47	8.62
(24)	4.69	8.61	8.10	
b) $H_2sal$ -2,4-toluen				
(18)	3.97	6.22	6.97	
(19)	1.11	3.72	3.86	4.16
(20)	1.39	0.99		
(21)		6.90	7.31	
(22)	1.73	4.57	4.45	5.81
(23)	5.39	8.48	8.33	8.59
(24)	5.28	8.36	8.25	
c) $H_2sal$ -2,6-toluen				
(18)	3.70	6.31	6.79	4.95
(19)	1.25	3.95	4.41	
(20)	1.32	1.79		
(21)		7.15	7.61	
(22)	2.31	4.52	4.99	5.36
(23)	6.23	8.57	8.83	8.18
(24)		9.02	8.55	

También se observa que las constantes de dimerización correspondientes al equilibrio (14) para el ligando H<sub>2</sub>sal-2,6-toluen, como comentamos anteriormente, son menores que para los restantes ligandos, indicando su menor tendencia a la dimerización consecuencia del mayor impedimento estérico que ejerce el sustituyente metilo en este ligando. La secuencia encontrada para los logK(M<sub>2</sub>L<sub>2</sub>) en los tres ligandos fue:



Si comparamos los valores de los logK de las constantes de estabilidad de los monómeros ML (tabla 6) para el ligando H<sub>2</sub>sal-*m*-phen con los correspondientes a los complejos ML de la base *orto* H<sub>2</sub>sal-*o*-phen (con grupo dador N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), [logK(NiL)= 14.82(1); logK(CoL)= 14.64(2); logK(ZnL)= 13.31(1), tabla 6, capítulo II], vemos que los primeros (base *meta*) son prácticamente la mitad de los segundos (base *orto*), lo que indica un grupo dador NO para el ligando *meta*-, como era de esperar debido a la conformación del ligando. En los complejos dímeros de los ligandos *meta*- el grupo dador es N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (correspondientes a diferentes ligandos) para cada catión metálico, lo que explica la mayor estabilidad de las especies dímeras M<sub>2</sub>L<sub>2</sub> respecto a las monómeras ML. Para cada grupo dador N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se cumple que: 1/2 logK (correspondiente a M<sub>2</sub>L<sub>2</sub>, complejos *meta*-) < logK (correspondiente a la especie ML de los complejos *orto*), de lo que deduce que la estabilidad del grupo coordinante tetraédrico N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (correspondiente a M<sub>2</sub>L<sub>2</sub>) es menor que la estabilidad del grupo coordinante N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> cuadrado plano. Este resultado está de acuerdo con los datos estructurales que indican que para el complejo Co<sub>2</sub>(sal-*m*-phen)<sub>2</sub> (capítulo VI, figura 3) las distancias de enlace encontradas Co-O y Co-N son, respectivamente 1.930 (valor medio) y 2.019 Å (valor medio), mientras que para el complejo Co(sal-*o*-phen)<sup>12</sup> se encuentran distancias más cortas Co-O y Co-N, 1.84 y 1.87 Å (media), respectivamente, que dan lugar a valores mayores de las constantes de estabilidad. El valor prácticamente la mitad en los valores de logK de los complejos monómeros ML de la base *meta* con respecto a los monómeros ML de las bases *orto*, indica que el grupo coordinante NO está prácticamente en el plano de la base.

### V.4.3. Diagramas de distribución de especies

De los doce sistemas M(II)-ligando estudiados en este capítulo únicamente representaremos los diagramas de distribución de especies correspondientes a algunos de ellos, puesto que dada la similitud en los valores de las constantes y en los modelos algunos sistemas dan lugar a diagramas análogos.

Los diagramas de distribución de especies permiten delimitar el intervalo de pH de predominio de una determinada especie y cuantificar su abundancia. Estos diagramas permiten, además, diseñar las mejores condiciones de pH, concentración y relación M/L para la preparación de un determinado complejo sólido.

#### Sistema H<sub>2</sub>sal-*m*-phen-Cu(II)

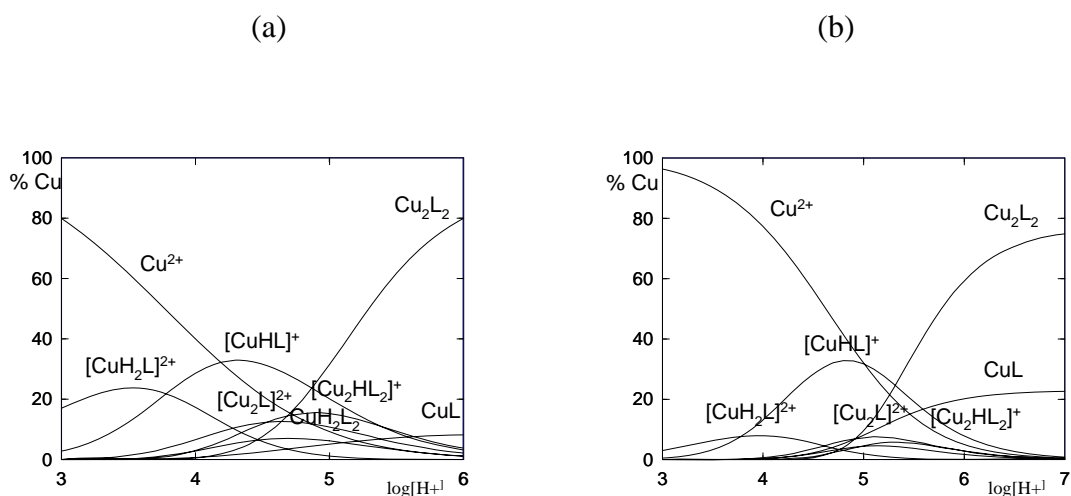
En el diagrama de distribución de especies en función del pH para el sistema H<sub>2</sub>sal-*m*-phen-Cu(II) en la relación ligando/metal 1/1 y concentración 4 mM mostrado en la figura 4 (a) puede observarse que, a pH < 4 las especies predominantes son las protonadas [CuH<sub>2</sub>L]<sup>2+</sup> y [CuHL]<sup>+</sup>. Esta última es una especie importante que alcanza a pH 4.5 una abundancia del 35 %. A pH 6 el dímero M<sub>2</sub>L<sub>2</sub> alcanza un 80 % y el monómero un 10 %. Para esta misma relación ligando/metal, pero a concentración 0.5 mM (figura 4 b) vemos que las únicas especies importantes son la [CuH<sub>2</sub>L]<sup>2+</sup>, [CuHL]<sup>+</sup> y la CuL, las restantes se encuentran en una proporción inferior al 10 %. A partir de pH 5 la especie [CuHL]<sup>+</sup> se desprotona según el equilibrio (23) para dar la especie monómera neutra CuL. A pH 7 se encuentra que las únicas especies existentes son la monómera CuL y la dímera Cu<sub>2</sub>L<sub>2</sub>, en un porcentaje de 15 % y 85 %, respectivamente, de lo que se deduce que el proceso de dimerización [equilibrio (14)] está muy favorecido, ya que incluso a concentraciones tan pequeñas la especie dímera es la predominante. Si tenemos en cuenta ambos diagramas (figuras 4 a y 4 b) se observa que el porcentaje de especies dimeras aumenta con la concentración, lo cual era de esperar teniendo en cuenta los valores de logK obtenidos para los equilibrios (13) y (14) que indican un desplazamiento de los mismos hacia la derecha.

Cuando la relación ligando/metal es 1/2 y la concentración de metal 4 mM (figura 5 a) vemos que a pH > 4.5 la especie más importante es la bimetálica [Cu<sub>2</sub>L]<sup>2+</sup>, la especie Cu<sub>2</sub>L<sub>2</sub> también se forma en estas condiciones coexistiendo a pH > 5 con la especie bimetálica [Cu<sub>2</sub>L]<sup>2+</sup>.

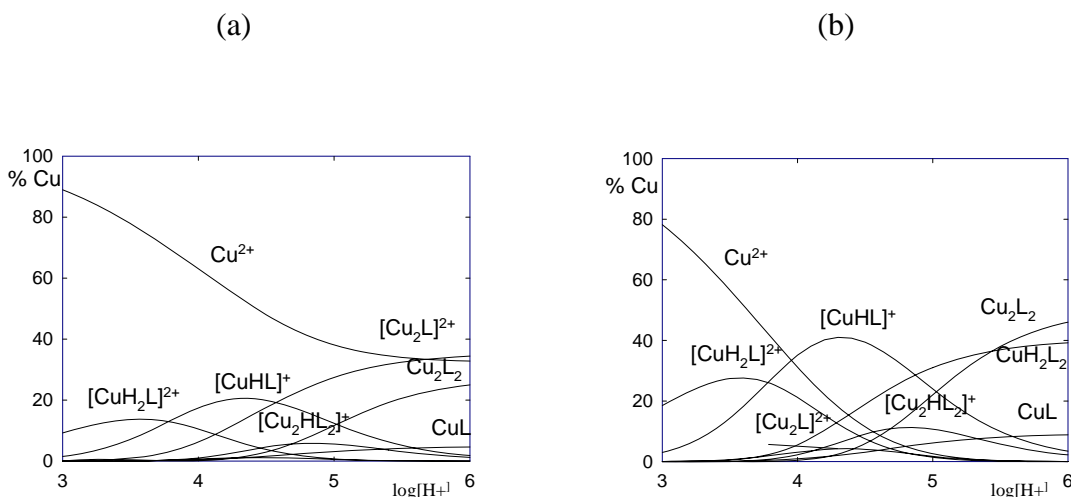


Para la relación 2/1 (figura 5 b) las especies predominantes son a pH < 5 las protonadas  $[\text{CuH}_2\text{L}]^{2+}$  y  $[\text{CuHL}]^+$ . A pH > 5 las especies predominantes son  $[\text{CuH}_2\text{L}_2]$  y  $\text{Cu}_2\text{L}_2$ , que se encuentran en un porcentaje del 40 y 45 %, respectivamente.

Teniendo en cuenta los diagramas de distribución de especies de este sistema, puede afirmarse que una solución suficientemente concentrada con una relación ligando/metal 1/1 a pH 7 o superior es la más adecuada para la preparación del complejo sólido  $\text{Cu}_2\text{L}_2$ . El diagrama de distribución de especies para el sistema  $\text{H}_2\text{sal-2,4-toluen-Cu(II)}$  es análogo al descrito para  $\text{H}_2\text{sal-}m\text{-phen-Cu(II)}$ .



**Figura 4.** Sistema  $\text{H}_2\text{sal-}m\text{-phen-Cu(II)}$ : (a)  $C_L = C_M = 4 \text{ mM}$ ; (b)  $C_L = C_M = 0.5 \text{ mM}$ .

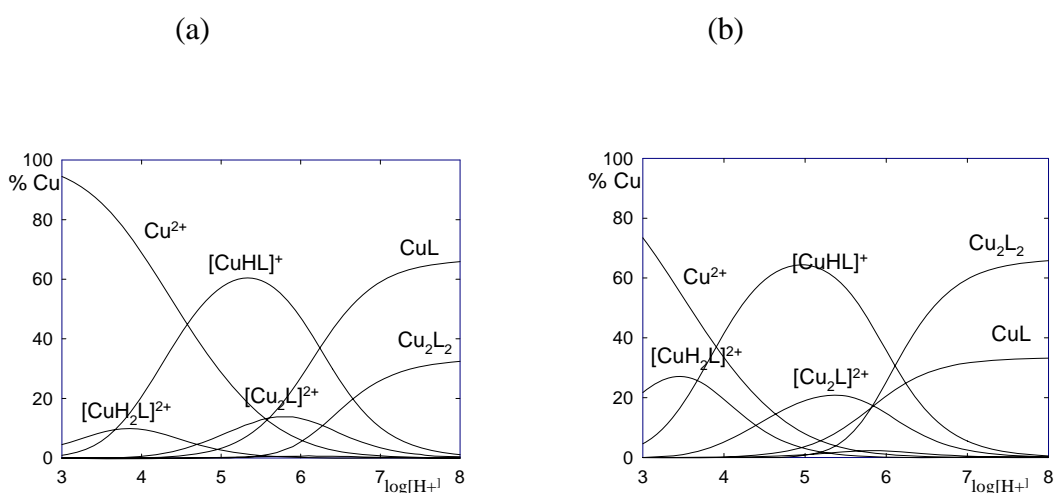


**Figura 5.** Sistema  $\text{H}_2\text{sal-}m\text{-phen-Cu(II)}$ : (a) relación L/M 1/2  $C_M = 4 \text{ mM}$ ; (b) relación L/M 2/1,  $C_M = 2 \text{ mM}$ .

### Sistema H<sub>2</sub> sal-2,6-toluen-Cu(II)

El diagrama de distribución de especies para el sistema H<sub>2</sub>sal-2,6-toluen-Cu(II) en la relación ligando/metal 1/1 y C<sub>M</sub> = 0.5 mM, mostrado en la figura 6 (a), indica que a pH 5.5, la especie monómera monoprotonada [CuHL]<sup>+</sup> alcanza un porcentaje del 60 %, siendo por tanto la especie protonada más importante. La especie bimetálica [Cu<sub>2</sub>L]<sup>2+</sup> también se forma en estas condiciones. A partir de pH 7 la especie predominante es la monómera CuL, que alcanza a pH 8 un 60 % mientras que la dímera se encuentra presente en un 40 %.

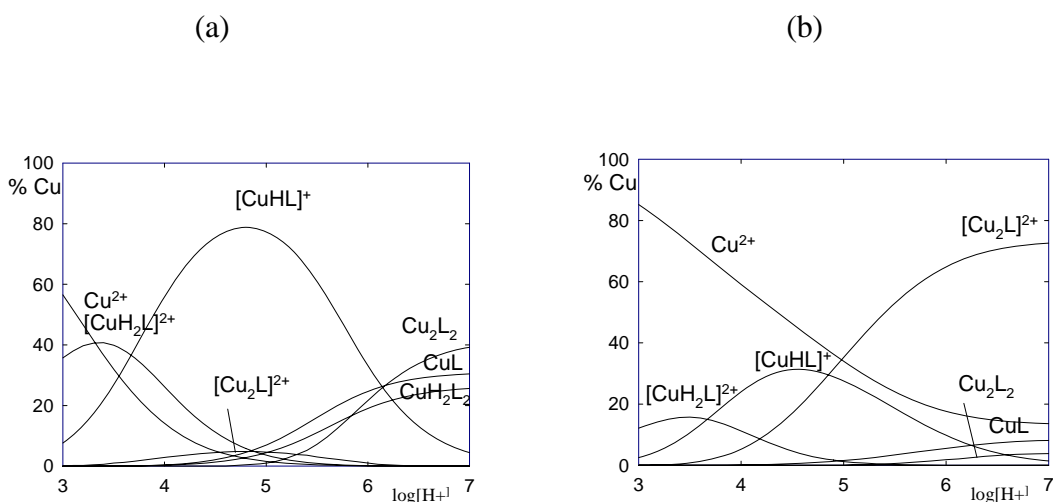
En la relación 1/1 y C<sub>M</sub> = 4 mM ( figura 6 b), la diferencia fundamental respecto del de 0.5 mM radica en que a esta concentración y a partir de pH 7, el dímero Cu<sub>2</sub>L<sub>2</sub> predomina sobre el monómero CuL. También se encuentra un aumento de la proporción de las especies [CuH<sub>2</sub>L]<sup>2+</sup> y [Cu<sub>2</sub>L]<sup>2+</sup> para la concentración 4 mM respecto de la 0.5 mM. Si tenemos en cuenta los valores de logK para el equilibrio (14) que aparecen recogidos en la tabla 10, vemos que el logaritmo de la constante de dimerización para el Cu(II) con el ligando H<sub>2</sub>sal-2,6-toluen es 2.87 mientras que con H<sub>2</sub>sal-*m*-phen y H<sub>2</sub>sal-2,4-toluen es respectivamente 4.16 y 4.54. Esta menor tendencia a la dimerización del H<sub>2</sub>sal-2,6-toluen explica que para C<sub>M</sub> = 0.5 mM la especie predominante a pH >7 para el sistema H<sub>2</sub>sal-2,6-toluen-Cu(II) sea la monómera CuL mientras que para el sistema H<sub>2</sub>sal-*m*-phen-Cu(II) predomine la especie Cu<sub>2</sub>L<sub>2</sub> (figura 4 b). Otra diferencia entre los dos sistemas radica en que para el H<sub>2</sub>sal-2,6-toluen las especies se forman a pH un poco más altos, consecuencia de que el ligando es ligeramente más básico y las constantes de estabilidad también son menores.



**Figura 6.** Sistema H<sub>2</sub>sal-2,6-toluen-Cu(II): (a) C<sub>L</sub> = C<sub>M</sub> = 0.5 mM; (b) C<sub>L</sub> = C<sub>M</sub> = 4 mM.

En la relación 2/1 y  $C_M = 2 \text{ mM}$  [figura 7 (a)] la especie  $[\text{CuHL}]^+$  es la más importante entre pH 4 y 6, presentando un máximo a pH 4.5 de un 80 %. A  $\text{pH} > 7$  coexisten las especies  $\text{CuL}$ ,  $\text{Cu}_2\text{L}_2$  y  $\text{CuH}_2\text{L}_2$ .

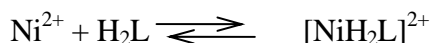
En relación 1/2 y  $C_M = 4 \text{ mM}$  [figura 7 (b)] la especie fundamental es la bimetálica  $[\text{Cu}_2\text{L}]^{2+}$  que es prácticamente la única existente a pH 7 o superior ( $\text{CuL}$  y  $\text{Cu}_2\text{L}_2$  juntas están en un porcentaje menor al 10 %).



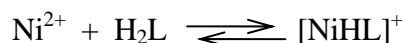
**Figura 7.** Sistema  $\text{H}_2\text{sal-2,6-toluen-Cu(II)}$ : (a) relación L/M 2/1,  $C_M = 4 \text{ mM}$ ; (b) relación L/M 1/2,  $C_M = 4 \text{ mM}$ .

### Sistema $\text{H}_2 \text{ sal-}m\text{-phen-Ni(II)}$

El diagrama de distribución de especies para el sistema  $\text{H}_2\text{sal-}m\text{-phen-Ni(II)}$  en función del pH, en la relación 1/1 [figuras 8(a) y 8(b)] muestra que a  $\text{pH} < 5$  la única especie existente es la diprotonada  $[\text{NiH}_2\text{L}]^{2+}$  que debe formarse principalmente a partir del equilibrio:



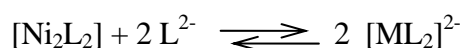
Esta especie se desprotona a partir de pH 5 para dar  $[\text{NiHL}]^+$  [equilibrio (18)], la cual puede también formarse a partir del equilibrio:



La especie  $[\text{NiHL}]^+$  es la especie más abundante entre pH 6.5 y 8. A  $\text{pH} > 5$  se forma aunque no en gran cantidad la especie  $[\text{Ni}_2\text{HL}]^{3+}$  por medio del equilibrio (20). Esta especie se desprotona de acuerdo con el equilibrio (21) para dar la especie bimetálica  $[\text{Ni}_2\text{L}]^{2+}$  la cual se

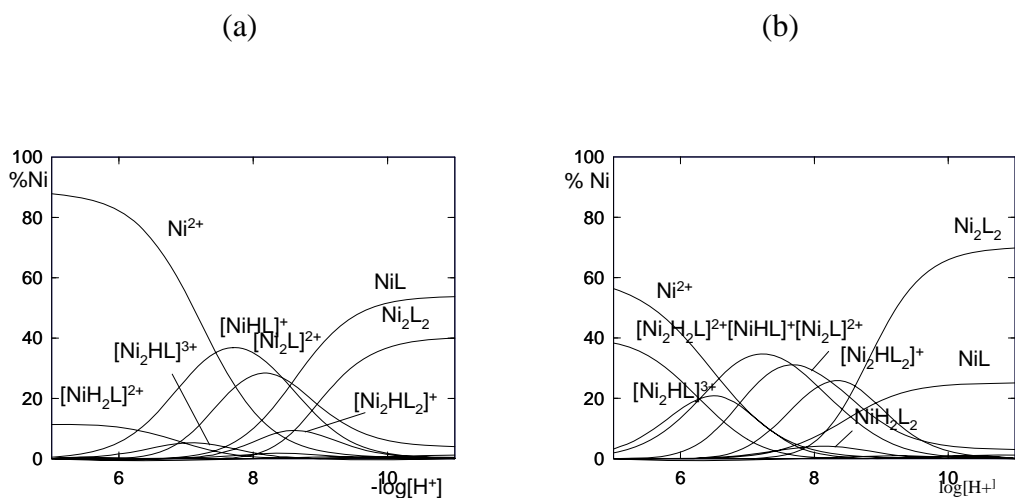
transforma en la especie d miera más estable  $[\text{Ni}_2\text{HL}_2]^+$  según el equilibrio (15). La especie  $[\text{Ni}_2\text{HL}_2]^+$  se desprotona a su vez, para dar la d miera neutra  $[\text{Ni}_2\text{L}_2]$  (equilibrio 24). A  $\text{pH} > 9$  las especies desprotonadas son predominantes: a baja concentración 0.5 mM (figura 8 a ) el monómero  $\text{NiL}$  y a alta concentración (figura 8 b) el dímero  $\text{Ni}_2\text{L}_2$ .

En relación 2/1  $C_M = 2 \text{ mM}$ , la figura 9 (a) muestra que las especies con relación ligando/metal 2/1  $[\text{NiH}_2\text{L}_2]$ ,  $[\text{NiHL}_2]^-$  y  $[\text{ML}_2]^{2-}$  sólo est n presentes a alto  $\text{pH} (> 8)$ . Las especies d mieras son transformadas en las especies con exceso de ligando mediante el equilibrio:

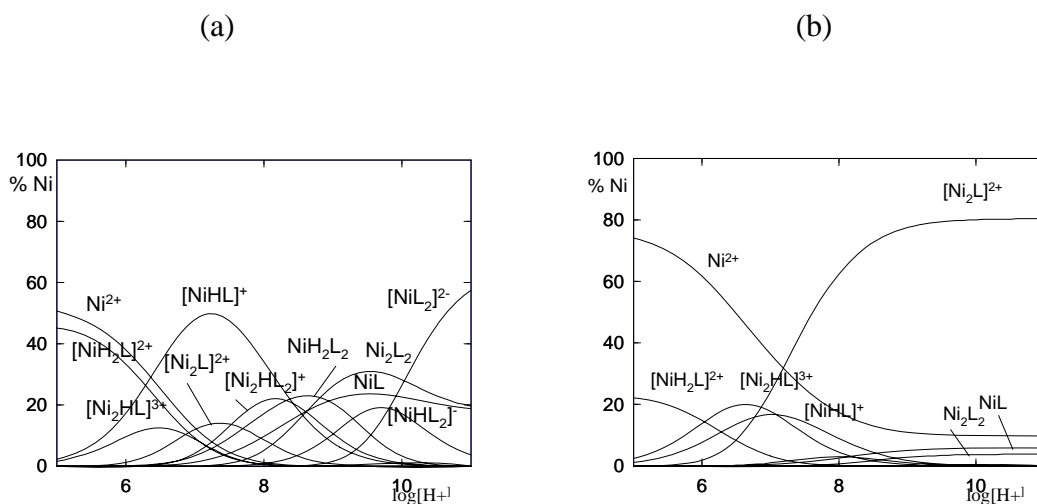


En relación 1:2 la figura 9 (b) muestra que a  $\text{pH} > 8$  la especie predominante es la bimetal ica  $[\text{Ni}_2\text{L}]^{2+}$ .

Para los sistemas  $\text{H}_2\text{sal-}m\text{-phen-Co(II)}$ ,  $\text{H}_2\text{sal-}2,4\text{-toluen-Ni(II)}$ ,  $\text{H}_2\text{sal-}2,4\text{-toluen-Co(II)}$ ,  $\text{H}_2\text{sal-}2,6\text{-toluen-Co(II)}$  y  $\text{H}_2\text{sal-}2,6\text{-toluen-Ni(II)}$  se obtienen diagramas similares.



**Figura 8.** Sistema  $\text{H}_2\text{sal-}m\text{-phen-Ni(II)}$ : (a)  $C_L = C_M = 0.5 \text{ mM}$ ; (b)  $C_L = C_M = 4 \text{ mM}$ .

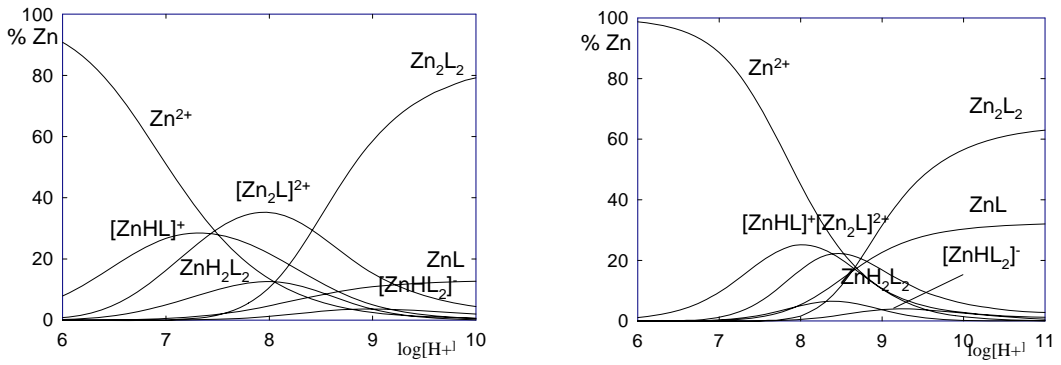


**Figura 9.** Diagrama de distribución de especies en función del pH para el sistema  $H_2sal-m-phen-Ni(II)$ : (a) en la relación ligando/metal 2/1,  $C_M = 2$  mM; (b) en la relación ligando/metal 1/2,  $C_M = 4$  mM.

### Sistema $H_2sal-m-phen-Zn(II)$

En la figura 10 (a) se muestra el diagrama de distribución de especies en función del pH para el sistema  $H_2sal-m-phen-Zn(II)$  en relación 1/1 y  $C_M = 4$  mM. La especie más importante a  $pH < 7.5$  es la monómera monoprotonada  $[ZnHL]^+$  y a  $pH 8$  es la bimetálica  $[Zn_2L]^{2+}$ . A  $pH > 9$  las especies predominantes son la monómera  $ZnL$  y la dímera  $Zn_2L_2$ . En la relación 1/2 se encuentra que la especie  $[Zn_2L]^{2+}$  es la especie más importante a  $pH > 8$ . En relación 2/1 se encuentra un diagrama más complejo siendo las especies con exceso de ligando las predominantes por encima de  $pH 8$ .

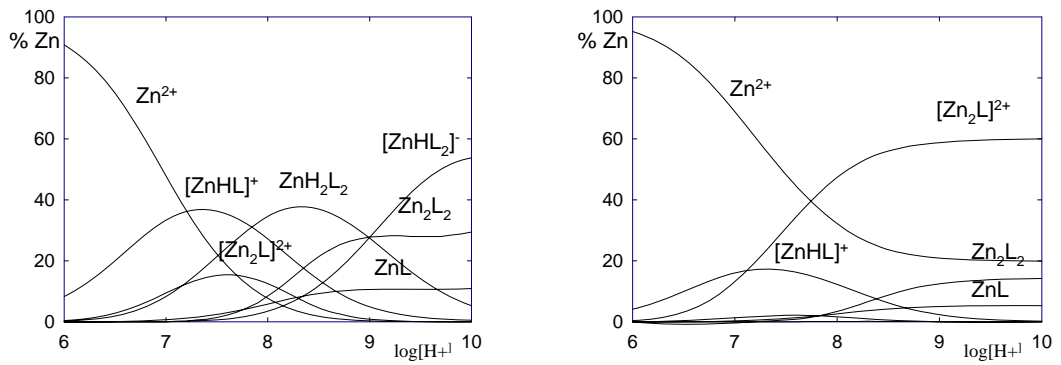
(a) (b)



**Figura 10.** Sistema  $H_2sal-m-phen-Zn(II)$ : (a) 1/1 4 mM; (b) 1/1 0.5 mM

(a)

(b)



**Figura 11.** Sistema  $H_2sal-m-phen-Zn(II)$  : (a) relación L/M 2/1 ( $C_M = 2$  mM); (b) L/M 1/2,  $C_M = 2$  mM.

## Referencias

1. C. A. Bear, J. M. Waters y T. N. Waters, *J. Chem. Soc. A*, 1970, 2494.
2. A. Mederos, F. G. Manrique y A. Medina, *An. Quim.*, 1980, **76, B**, 37.
3. A. Mederos, F. G. Manrique, A. Medina y G. de La Fuente, *An. Quim.*, 1983, **79B**, 377.
4. D. P. Singh, V. K. Chauhan, V. B. Rana y M. P. Teotia, *J. Coord. Chem.*, 1984, **13**, 159.
5. N. S. Biradar y A. L. Locker, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1975, **37**, 1309.
6. E. F. Hasty, L. J. Wilson y D. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, 1978, **17**, 1834.
7. P. Gans, A. Sabatini y A. Vacca, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1985, 1195.
8. R. A. Motekaitis y A. E. Martell, *Inorg. Chem.*, 1988, **27**, 2718.
9. M. S. Masoud y F. M. Eizawawy, *Indian J. Chem.*, 1984, **23A**, 149.
10. N. Shori, Y. Dutt y R. P. Singh, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1972, **34**, 2007.
11. M. S. Mayadeo y R. K. Banavali, *Indian J. Chem.*, 1986, **25A**, 396.
12. H. N. Pandey, *Acta Ciencia Indica*, 1990, **XVI**, 273.
13. T. Gündüz, E. Kiliç, E. Canel y F. Köseoglu, *Anal. Chim. Acta*, 1993, **282**, 489.
14. F. Lloret, M. Mollar, J. Moratal y J. Faus, *Inorg. Chim. Acta*, 1986, **124**, 67.
15. A. Mederos, P. Gili, S. Domínguez, A. Benítez, M. S. Palacios, M. Hernández-Padilla, P. Martín-Zarza, M. L. Rodríguez, C. Ruiz-Pérez, F. G. Lahoz, L. A. Oro, F. Brito, J.M. Arrieta, M. Vlassi, G. Germain, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1990**, 1477.
16. A. Mederos, S. Domínguez, P. Gili, E. Rivero, C. Ruiz-Pérez, X. Solans, F. Lloret y F. Brito, enviado.
17. S. Domínguez, A. Rancel, V. Herrera, A. Mederos y F. Brito, *J. Coord. Chem.*, 1992, **25**, 271.
18. N.B. Pahor, M. Calligaris, P. Delise, G. Dodic, G. Nardin y L. Randaccio. *J. Chem. Soc.*, 1976, 2478.

### III.3. Estudios en estado sólido de los complejos formados por sal-m-phen, sal-2,4-toluen y sal-2,6-toluen con Cu(II), Ni(II) y Co(II).

III.3.1. Síntesis y caracterización de los complejos

III.3.2. Determinación de la estructura cristalina del complejo  $\text{Co}_2(\text{sal-m-phen}) \cdot \text{CHCl}_3$

III.3.3. Discusión de la estructura

III.3.4. Medidas magnéticas

#### III.3.1. Síntesis y caracterización de los complejos

$\text{Co}_2(\text{sal-m-phen})_2$ : fue preparado como se describe en la literatura mediante reflujo durante 30 minutos de soluciones etanólicas del ligando sal-m-phen y  $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  en cantidades equimolares, en atmósfera inerte para evitar la oxidación del Co(II). Se separó un sólido rojo por filtración y se lavó con etanol. El complejo es muy soluble en cloroformo, disolvente en el que se recristalizó resultando monocristales prismáticos aptos para estudios por difracción de rayos-X.

Los complejos  $\text{Ni}_2(\text{sal-m-phen})_2$ ,  $\text{Ni}_2(\text{sal-2,4-toluen})_2$ ,  $\text{Co}_2(\text{sal-2,4-toluen})_2$ ,  $\text{Cu}_2(\text{sal-2,4-toluen})_2$ ,  $\text{Cu}_2(\text{sal-2,6-toluen})_2$ ,  $\text{Ni}_2(\text{sal-2,6-toluen})_2$  y  $\text{Co}_2(\text{sal-2,6-toluen})_2$  fueron preparados de una similar a la descrita anteriormente. Obtuvimos cristales del complejo sal-2,6-toluen con Co(II) a partir de soluciones de  $\text{CHCl}_3$  pero al no ser estables posiblemente por pérdida de total o parcial de las moléculas de cloroformo no fue posible la resolución de la estructura.

Los resultados obtenidos para los análisis elementales de N, C, H de los complejos están recogidos en la tabla ...encontrándose una buena concordancia entre los valores encontrados y los calculados para las fórmulas esperadas.

Tabla .. Análisis elementales (N, C, H) para los complejos de bases de Schiff derivados de la metafenilendiaminas (los valores calculados vienen dados entre paréntesis)

Complejo	% N	% C	% H
$\text{Co}_2(\text{sal-m-phen})_2 \cdot \text{CHCl}_3$	6.48(6.46)	57.09(56.83)	3.48(3.35)
$\text{Ni}_2(\text{sal-m-phen})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	6.37(6.62)	57.33(59.62)	4.12(4.73)
$\text{Cu}_2(\text{sal-2,4-toluen})_2$	7.15(7.15)	63.94(64.37)	4.09(4.09)
$\text{Ni}_2(\text{sal-2,4-toluen})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	6.03(6.62)	59.39(59.62)	4.36(4.73)
$\text{Co}_2(\text{sal-2,4-toluen})_2$			



$\text{Cu}_2(\text{sal-2,6-toluen})_2$	7.17(7.15)	64.49(64.37)	4.20(4.08)
$\text{Ni}_2(\text{sal-2,6-toluen})_2$	7.15(7.24)	64.73(65.16)	4.29(4.14)
$\text{Co}_2(\text{sal-2,6-toluen})_2$	7.11(7.24)	64.23(65.16)	4.23(4.14)

### Espectros infrarrojos

Los espectros IR para los complejos  $\text{Ni}_2(\text{sal-m-phen})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}_2(\text{sal-2,4-toluen})_2$ ,  $\text{Cu}_2(\text{sal-2,4-toluen})_2$

y  $\text{Ni}_2(\text{sal-2,4-toluen})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  estan discutidos en la bibliografía. Por lo que únicamente asignaremos alas bandas correspondientes a los restantes complejos que no han sido previamente descritos.

En el análisis IR del complejo desaparece la banda ancha entre  $2400\text{-}3200 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración de tensión del enlace fenólico  $\nu(\text{O-H})$  con enlace intramolecular indicando la desaparición de este grupo en el complejo.

La banda correspondiente a la vibración de tensión del enlace imino  $\nu(\text{C=N})$  aparece a  $1606 \text{ cm}^{-1}$ , y  $1606.5 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente para los complejos  $\text{Co}_2(\text{sal-m-phen})_2$  y  $\text{Co}_2(\text{sal-2,6-toluen})_2$ . Estas bandas aparecen desplazadas hacia números de onda más altos en los ligandos libres ( $1620$  y  $1612 \text{ cm}^{-1}$  para sal-m-phen y sal-2,6-toluen, respectivamente) lo cual es una evidencia de la coordinación al metal de este grupo. La banda  $\nu(\text{C-O})$  la hemos asignado a la banda fuerte que aparece a  $1318$  y  $1317 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente para  $\text{Co}_2(\text{sal-m-phen})_2$  y  $\text{Co}_2(\text{sal-2,6-toluen})_2$ . Estas bandas en el ligando aparecen a  $1285$  y  $1276 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente para sal-m-phen y sal-2,6-toluen, estando por tanto desplazadas hacia números de onda más bajos que los delos correspondientes complejos.

Las bandas  $\nu(\text{Co-N})$  y  $\nu(\text{Co-O})$  son de difícil asignación ya que aparecen a números de onda inferiores a  $700 \text{ cm}^{-1}$  y suelen estar acopladas.

### Espectro de masas:

El espectro de masas permite ver que se trata de compuestos dímeros, aunque en la mayoría de los casos no se obtiene el ion molecular, pero salen picos de masa más alta que la correspondiente al monómero, y que hemos asignado como picos del dímero.

$\text{Co}_2(\text{sal-m-phen})_2$ : m/z(i.r):82( %); 204(10 %); 244(29 %); 424(15 %); 449(14 %); 579(14 %); 723(12 %); 785(7 %).

$\text{Cu}_2(\text{sal-2,4-toluen})_2$ : m/z(i.r.): 68(100 %); 185(59 %); 225(20 %); 312(19 %); 383(7 %); picos del dímero 447(8 %); 767(21 %).

$\text{Ni}_2(\text{sal-2,4-toluen})_2$ : m/z(i.r.): no sale bien

$\text{Co}_2(\text{sal-2,4-toluen})_2$ : m/z(i.r.): 69(100 %); 129(28 %); 185(18 %); 236 (20 %); 353(20 %); 367(24 %); picos del dímero 493(11 %); 522( 10 %); 578( 3 %).

$\text{Cu}_2(\text{sal-2,6-toluen})_2$ : 69(100 %), 121(20 %); 132(20 %); 145(22 %); 183(57 %); 225(14 %); 326(9 %); 430(15 %).

$\text{Co}_2(\text{sal-2,6-toluen})_2$ : m/z(i.r.): 69(100 %); 145(28 %); 183(71 %); 368(4 %); picos del dímero 446(9 %); 527(4 %)

$\text{Ni}_2(\text{sal-2,6-toluen})_2$ : m/z(i.r.): 69(100 %); 145(36 %); 183(18 %); 369(4 %); picos del dímero 430(4 %); 472(7 %).

### *Espectros electrónicos*

El espectro de reflectancia difusa del complejo  $\text{Co}_2(\text{sal-m-phen})_2 \cdot \text{CHCl}_3$  muestra bandas a 340(ancha), 500-550 (hombro) y 960 nm. La banda ancha 340 nm corresponde a una transferencia de carga metal ligando. La banda a 500-550 nm corresponde a una transición  ${}^4\text{T}(\text{P}) \rightarrow {}^4\text{A}_2$  mientras que la banda a 960 nm ha sido asignada a una transición  ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ . El espectro electrónico del complejo en cloroformo muestra además una banda a 400 nm ( $\epsilon$  ca.  $3.6 \times 10^4 \text{ dm}^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) correspondiente a una transferencia de carga metal-ligando. El espectro de reflectancia difusa del ligando libre (sal-m-phen) presenta una banda a 460 nm, asignada a una transición  $n \rightarrow \pi_1^*$ .

$\text{Co}_2(\text{sal-2,4-toluen})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ : El espectro de reflectancia difusa de este complejo presenta bandas a 410 nm (asociada a una tranferencia de carga metal-ligando), a 582 y 750 (ancha) nm correspondiente a transiciones del campo de los ligandos. Este complejo no es soluble en cloroformo, ni en la mayoría de los disolventes por lo que no pudo registrarse el espectro electrónico en solución.

$\text{Co}_2(\text{sal-2,6-toluen})_2$ : Hacer reflectancia difusa

El espectro electrónico de una solución de cloroformo de este complejo presenta bandas a 387 ( $\epsilon$  ca.  $1.8 \times 10^4 \text{ dm}^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) y 348 nm ( $\epsilon$  ca.  $3.6 \times 10^4 \text{ dm}^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) correspondientes a LMCT.

El espectro de reflectancia difusa de  $\text{Ni}_2(\text{sal-m-phen})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Ni}_2(\text{sal-2,6-toluen})_2$  muestra bandas a 400, 650 y 1000 nm para el primero y a 400, 610 y 1050 nm para el segundo. Para los complejos  $\text{Cu}_2(\text{sal-2,4-toluen})_2$  y  $\text{Cu}_2(\text{sal-2,6-toluen})_2$  aparecen bandas respectivamente a 380-

410 y 540 nm, correspondientes a LMCT y a 760 y 700nm, respectivamente, que han sido asignadas a transiciones del campo de los ligandos.

La base de Schiff sal-2,6-toluen da bandas de absorción a 480 y 340 nm correspondiente a transiciones  $n \rightarrow \pi^*$  y  $\pi \rightarrow \pi^*$  respectivamente.

### III.3.2. Determinación de la estructura cristalina del complejo $\text{Co}_2(\text{sal-m-phen}) \cdot \text{CHCl}_3$

Se separaron monocristales prismáticos de color rojo adecuados para difracción de rayos-X de  $\text{Co}_2(\text{sal-m-phen})_2 \cdot \text{CHCl}_3$  después de la evaporación lenta de una solución del complejo en cloroformo. Se seleccionó uno de dimensiones 0.1 x 0.1 x 0.2 mm y se montó en un difractómetro modelo Enraf-Nonius CAD4. Los parámetros de la celda unidad fueron determinadas a partir de las posiciones angulares de 25 reflexiones medidas en el intervalo  $12 \leq \theta \leq 21^\circ$  y refinadas por el método de mínimos cuadrados. La intensidades fueron medidas usando radiación  $\text{MoK}\alpha$  (0.71069 Å) monocromatizada con grafito, empleando la técnica  $\omega/2\theta$  scan. Se midieron tres reflexiones cada dos horas como chequeo de la intensidad y de la orientación., no observándose disminuciones significativas de la intensidad. En la tabla 1 se recogen detalles relativos a parámetros cristalográficos, refinamiento de la estructura y características de la recogida de las reflexiones. Se midieron un total de 6765 reflexiones independientes en el intervalo  $3 \leq \theta \leq 30^\circ$ , de las cuales 5887 fueron consideradas observadas con la condición  $I \geq 2.5 \sigma(I)$  y corregidas de polarización y Lorentz.

La estructura fue resuelta por métodos directos usando el programa SHELXS-86<sup>77</sup> y se refinó por mínimos cuadrados, con el programa SHELX76<sup>12</sup>, con parámetros térmicos anisotrópicos para todos los átomos no-hidrógenos de las moléculas del dímero. En el curso del refinamiento isotrópico de los parámetros posicionales de los átomos no-hidrógenos fueron calculadas correcciones de absorción, siendo el mínimo y máximo 0.532 y 1.298 respectivamente. Un esquema de pesos fue introducido al principio del refinamiento anisotrópico. La función minimizada fue  $\sum w | |F_o| - |F_c| |^2$ , donde  $w = \sigma^{-2}(F_o)$ . Los factores de dispersión  $f$ ,  $f'$  y  $f''$  fueron tomados de las Tablas Internacionales de Cristalografía de rayos-X. Los átomos de Cloro de una de las moléculas de cloroformo están desordenados y les fue asignado un factor de ocupación de 0.5. Todos los grupos  $\text{HCCl}_3$  fueron refinados sólo isotrópicamente. El índice de acuerdo para todas las reflexiones observadas fue de 0.046 ( $wR = 0.058$ ). El número total de parámetros refinados fue de 491. El mapa final de diferencias de Fourier exhibe un máximo y un mínimo de 0.06 y -0.5  $\text{e}\text{Å}^{-3}$ , respectivamente. Los cálculos de

los parámetros geométricos fueron hechos con PARST<sup>15</sup> y los gráficos moleculares con ORTEP.<sup>16</sup>

#### *Discusión de la estructura*

Las coordenadas finales y los parámetros de desplazamiento isotrópico de todos los átomos no hidrógenos están recogidas en la tabla 2. Las distancias de enlace y ángulos de enlace seleccionados vienen dados en la tabla 3. En La Figura.. se muestra el gráfico ORTEP del complejo con el sistema de numeración utilizado para todos los átomos no hidrógeno. En la figura ... se muestra un gráfico con el empaquetamiento molecular.

La unidad asimétrica consta de dos moléculas de complejo y dos de cloroformo. Cada molécula de complejo es dimérica y centrosimétrica, estando los dos centros de coordinación unidos por dos grupos metafenilendiaminas que actúan como puentes. La geometría de coordinación entorno al cobalto (II) puede ser descrita como tetraédrica distorsionada, teniendo en cuenta los ángulos encontrados: N(1)-Co(1)-N(2) y N(3)-Co(2)-N(4) que son respectivamente 104.7(7) y 103.7(6)°, mientras los ángulos O(2)-Co(1)-N(2) y O(4)-Co(2)-N(4) son respectivamente 94.2(7) y 93.4(6).° El ángulo entre los dos residuos salicilaldiminato es de 88.2(1).° Para el complejo de cobre con el mismo ligando Cu<sub>2</sub>(sal-m-phen)<sub>2</sub> · 2 CHCl<sub>3</sub> el ángulo entre los dos residuos salicilaldiminato es de 43.6°, este hecho junto con las distancias de enlaces encontradas en la esfera de coordinación del cobre(II) indican una estereoquímica más distorsionada para el complejo de cobre (la geometría de coordinación es intermedia entre la tetraédrica y la plano cuadrada) que para el de cobalto. Una forma de racionalizar la diferente estereoquímica entorno a los átomos de cobre(II) y cobalto(II) en sus complejos es teniendo en cuenta el modelo de solapamiento angular que para ligandos de campos suficientemente débiles como el que nos ocupa, la configuración electrónica d<sup>7</sup> [Co(II)] da fundamentalmente estereoquímicas fundamentalmente tetraédricas entorno al metal, mientras que la configuración electrónica d<sup>9</sup> [Cu(II)] dan estereoquímica intermedias entre la cuadrada plana y la tetraédrica.

En el complejo de cobalto los dos grupos *m*-fenilen puente son paralelos, siendo la separación interplanar de 3.717(4) Å, más larga que la encontrada para el complejo de cobre (3.05 Å), lo que justifica que la repulsión estérica entre los dos grupos puentes sea más pequeña en el complejo de cobalto que en el de cobre, dando lugar a un complejo menos distorsionado para el cobalto. Cada grupo *m*-metafenilen forma ángulos dihédricos de 51.7(1) y 59.0(4)°, respectivamente con los dos residuos quelatos a los cuales está unido.

Las distancias de enlace encontradas para el complejo de cobalto [Co-O y Co-N, 1.907 y 2.018 Å (valor medio)] son próximas a las del análogo Cu<sub>2</sub>(sal-*m*-phen)<sub>2</sub> · 2 CHCl<sub>3</sub> [Cu-O y Cu-N, 1.90 y 1.97 Å, (valor medio), respectivamente]. Mientras los *meta*- derivados son generalmente dímeros los complejos de bases de Schiff *orto*-derivados son fundamentalmente monómeros debido a la mayor proximidad de los átomos de nitrógeno respecto de los *meta*-, así el complejo Co(sal-*o*-phen) (análogo al que nos ocupa pero derivado de una ortofenilendiamina) es monómero y presenta una geometría plana cuadrada entorno al átomo de cobalto, siendo las distancias de enlace Co-N(1.87 Å, media) y Co-O (1.84 Å, media) más cortas que las encontradas para el Co<sub>2</sub>(sal-*m*-phen)<sub>2</sub> · CHCl<sub>3</sub>.

### III.3.2. Determinación de la estructura cristalina del complejo Co<sub>2</sub>(sal-*m*-phen)· CHCl<sub>3</sub>

Se separaron monocristales prismáticos de color rojo adecuados para difracción de rayos-X de Co<sub>2</sub>(sal-*m*-phen)<sub>2</sub> · CHCl<sub>3</sub> después de la evaporación lenta de una solución del complejo en cloroformo. Se seleccionó uno de dimensiones 0.1 x 0.1 x 0.2 mm y se montó en un difractómetro modelo Enraf-Nonius CAD4. Los parámetros de la celda unidad fueron determinados a partir de las posiciones angulares de 25 reflexiones medidas en el intervalo  $12 \leq \theta \leq 21^\circ$  y refinadas por el método de mínimos cuadrados. Las intensidades fueron medidas usando radiación MoK $\alpha$  (0.71069 Å) monocromatizada con grafito, empleando la técnica  $\omega/2\theta$  scan. Se midieron tres reflexiones cada dos horas como chequeo de la intensidad y de la orientación., no observándose disminuciones significativas de la intensidad. En la Tabla 1 se recogen detalles relativos a parámetros cristalográficos, refinamiento de la estructura y características de la recogida de las reflexiones. Se midieron un total de 6765 reflexiones independientes en el intervalo  $3 \leq \theta \leq 30^\circ$ , de las cuales 5887 fueron consideradas observadas con la condición  $I \geq 2.5 \sigma(I)$  y corregidas de polarización y Lorentz.

La estructura fue resuelta por métodos directos usando el programa SHELXS-86<sup>77</sup> y se refinó por mínimos cuadrados, con el programa SHELX76<sup>12</sup>, con parámetros térmicos anisotrópicos para todos los átomos no-hidrógenos de las moléculas del dímero. En el curso del refinamiento isotrópico de los parámetros posicionales de los átomos no-hidrógenos fueron calculadas correcciones de absorción, siendo el mínimo y máximo 0.532 y 1.298 respectivamente. Un esquema de pesos fue introducido al principio del refinamiento anisotrópico. La función minimizada fue  $\sum w | |F_o| - |F_c| |^2$ , donde  $w = \sigma^{-2}(F_o)$ . Los factores de dispersión  $f$ ,  $f'$  y  $f''$  fueron tomados de las Tablas Internacionales de Cristalografía de rayos-X. Los átomos de Cloro de una de las moléculas de cloroformo están desordenados y les fue

asignado un factor de ocupación de 0.5. Todos los grupos  $\text{HCCl}_3$  fueron refinados sólo isotrópicamente. El índice de acuerdo para todas las reflexiones observadas fue de 0.046 ( $wR = 0.058$ ). El número total de parámetros refinados fue de 491. El mapa final de diferencias de Fourier exhibe un máximo y un mínimo de 0.06 y  $-0.5 \text{ eÅ}^{-3}$ , respectivamente. Los cálculos de los parámetros geométricos fueron hechos con PARST<sup>15</sup> y los gráficos moleculares con ORTEP.<sup>16</sup>

**Tabla 3.** Coordenadas atómicas y parámetros de desplazamiento anisotrópico del complejo  $\text{Co}_2(\text{sal-m-phen}) \cdot \text{CHCl}_3$

Atomo	x/a	y/b	z/c	Beq <sup>a</sup>
CO(1)	22702(6)	5035(7)	37400(5)	3.42(3)
CO(2)	75755(6)	42078(6)	11304(5)	3.18(3)
O(1)	905(3)	-720(3)	3263(3)	3.99(18)
O(2)	2180(4)	1965(4)	3513(3)	4.55(21)
N(1)	2553(4)	232(4)	4982(3)	3.76(20)
N(2)	3837(4)	499(4)	3370(3)	4.12(22)
C(1)	290(4)	-1237(4)	3757(4)	3.00(22)
C(2)	-822(5)	-2027(5)	3313(4)	3.77(25)
C(3)	-1516(5)	-2596(5)	3763(5)	4.04(26)
C(4)	-1165(5)	-2485(5)	4692(5)	4.80(32)
C(5)	-80(4)	-1730(4)	5143(4)	3.28(23)
C(6)	648(5)	-1138(5)	4709(4)	3.54(24)
C(7)	1775(4)	-461(5)	5225(4)	2.99(22)
C(8)	6279(4)	-678(4)	4450(3)	2.95(20)
C(9)	5681(4)	77(5)	4090(4)	3.11(22)
C(10)	5733(5)	-1794(5)	4356(4)	3.66(25)
C(11)	4524(5)	-2200(5)	3900(4)	4.14(27)
C(12)	3925(5)	-1432(5)	3530(4)	3.84(25)
C(13)	4498(5)	-336(5)	3621(4)	3.47(24)
C(14)	4347(5)	1267(6)	3036(4)	3.85(27)
C(15)	3920(5)	2232(6)	2886(4)	3.96(27)

C(16)	4633(6)	3021(6)	2493(5)	5.19(33)
C(17)	4384(6)	3990(5)	2374(4)	4.80(30)
C(18)	3356(7)	4344(6)	2644(5)	5.67(38)
C(19)	2631(6)	3641(5)	3040(4)	4.23(28)
C(20)	2910(5)	2579(5)	3148(4)	3.46(24)
O(3)	6909(3)	5349(3)	1745(3)	3.86(18)
O(4)	6932(3)	2701(3)	1200(3)	4.01(18)
N(3)	7512(3)	4814(3)	10(3)	3.48(19)
N(4)	9298(3)	4092(3)	1476(3)	2.80(16)
C(21)	6333(4)	6036(4)	1369(4)	3.06(19)
C(22)	5714(5)	6700(5)	1915(4)	3.94(25)
C(23)	5073(4)	7403(4)	1549(4)	3.75(23)
C(24)	4989(4)	7485(5)	678(5)	4.37(28)
C(25)	5594(4)	6864(4)	139(4)	3.67(22)
C(26)	6281(4)	6151(4)	497(4)	3.09(20)
C(27)	6927(4)	5600(4)	-114(3)	3.04(19)
C(28)	11779(4)	5497(4)	601(3)	3.03(19)
C(29)	10955(4)	4640(4)	796(3)	2.69(18)
C(30)	11829(4)	6634(4)	977(4)	3.37(22)
C(31)	11069(5)	6904(4)	1556(4)	4.10(25)
C(32)	10247(4)	6073(4)	1743(4)	3.62(22)
C(33)	10186(4)	4930(4)	1352(3)	3.03(19)
C(34)	9571(4)	3179(4)	1679(4)	3.52(21)
C(35)	8766(4)	2227(4)	1791(3)	2.97(19)
C(36)	9302(4)	1411(4)	2171(4)	3.69(23)
C(37)	8620(5)	412(5)	2252(5)	3.37(22)
C(38)	7405(5)	208(4)	1987(4)	4.10(25)
C(39)	6838(5)	954(5)	1651(4)	3.62(22)
C(40)	7514(4)	2014(4)	1540(3)	3.03(19)
CI(1)	3572(4)	329(4)	587(3)	3.52(21)
CI(2)	1901(4)	1678(4)	631(3)	6.08(3)
CI(3)	1265(4)	-184(4)	1310(3)	6.86(3)
C(41)	2001(7)	232(7)	346(5)	7.07(6)

Cl(1)'	3322(4)	-125(4)	772(3)	5.59(3)
Cl(2)'	1079(7)	-546(7)	750(6)	10.54(7)
Cl(3)'	1827(7)	1555(6)	196(5)	8.73(6)
Cl(4)	6550(4)	4645(4)	4681(3)	7.3383)
Cl(5)	8540(4)	3979(4)	5684(3)	8.17(4)
Cl(6)	8067(6)	3383(6)	3777(5)	6.69(5)
C(42)	8079(12)	4426(11)	4778(9)	6.02(9)

$${}^a\text{Beq} = 8\pi^2 / 3 \sum U_{ij} A_i * A_j \quad A_i \times A_j$$

**Tabla 1.** Datos cristalográficos y refinamiento de la estructura para el complejo Co<sub>2</sub>(sal-m-phen)<sub>2</sub> - CHCl<sub>3</sub>

Formula	C <sub>40</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Co <sub>2</sub> - CHCl <sub>3</sub>
P.M.	865.75
Sistema cristalino	tríclico
Grupo espacial	P-1
a, Å	11.683(3)
b, Å	12.306(3)
c, Å	15.547(4)
α, deg	101.84(3)
β, deg	101.16(3)
γ, deg	100.04(3)
V, Å <sup>3</sup>	2101(2)
Z	2
Reflexiones totales	6765
Reflexiones observadas	5887
Dx, g cm <sup>-3</sup>	1.321
Dm, g cm <sup>-3</sup>	1.34
μ(MoKα), cm <sup>-1</sup>	10.06
R/wR	0.046/ 0.058

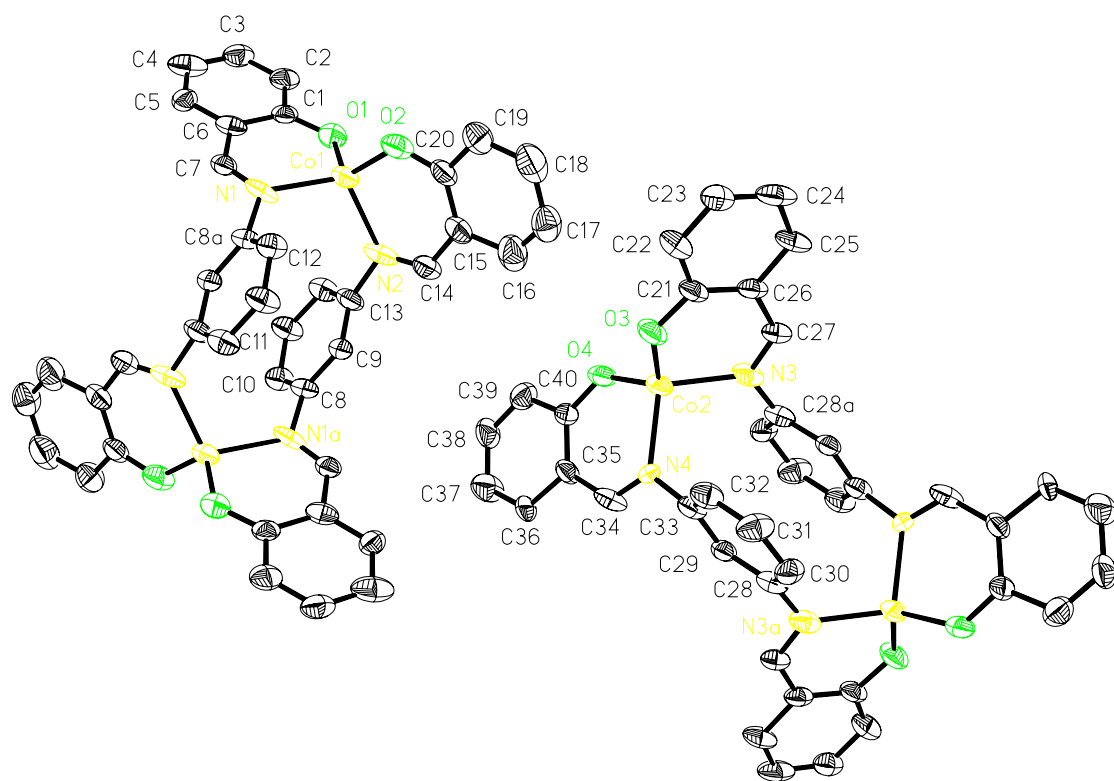
$$R = \sum [ |F_o| - |F_c| ] / \sum |F_o| ; wR = \sum w^{1/2} [ |F_o| - |F_c| ] / \sum w^{1/2} |F_o|$$



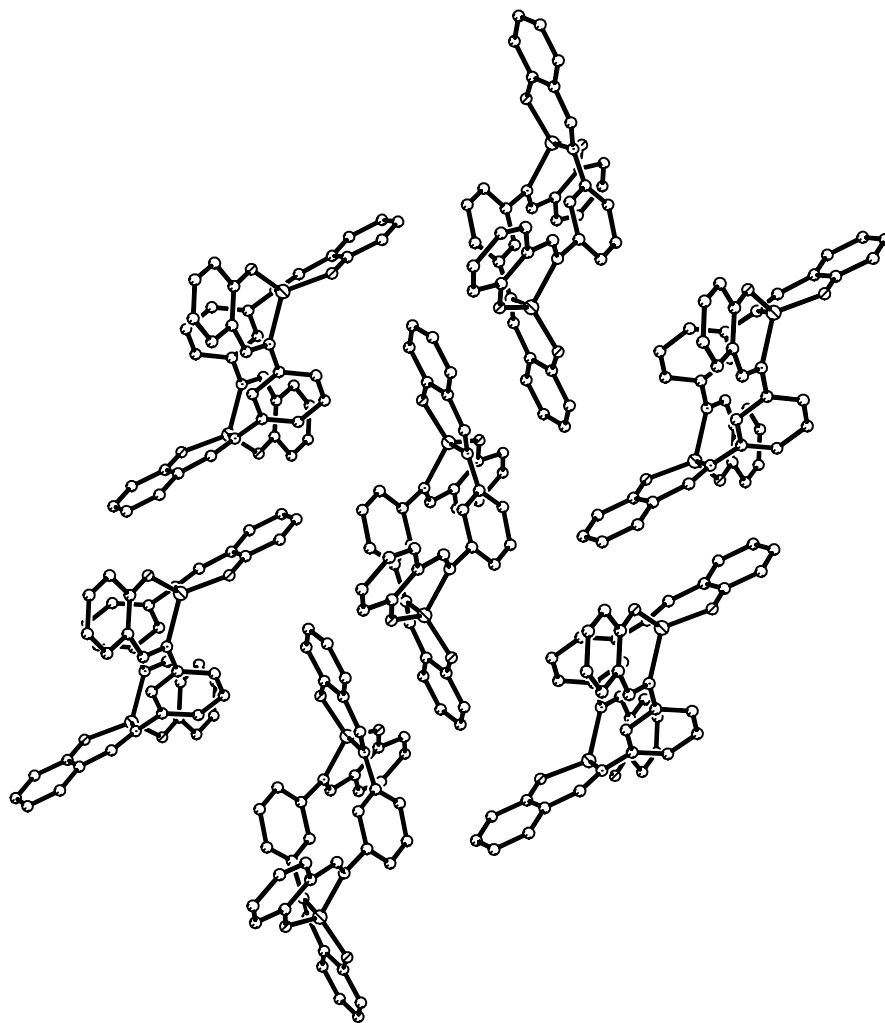
**Tabla 2.** Distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados en la esfera de coordinación del Co(II) para el complejo Co<sub>2</sub>(sal-m-phen)<sub>2</sub> · CHCl<sub>3</sub>

Co(1)-O(1)	1.910(3) <sup>a</sup>	Co(2)-O(3)	1.983(4)
Co(1)-O(2)	1.920(5)	Co(2)-O(4)	1.908(4)
Co(1)-N(1)	2.007(5)	Co(2)-N(3)	2.026(5)
Co(1)-N(2)	2.014(5)	Co(2)-N(4)	2.027(4)
N(1)-Co(1)-N(2)	104.7(2)	N(3)-Co(2)-N(4)	103.6(2)
O(2)-Co(1)-N(2)	93.8(2)	O(4)-Co(2)-N(4)	94.7(2)
O(2)-Co(1)-N(1)	123.2(2)	O(4)-Co(2)-N(3)	127.5(2)
O(1)-Co(1)-N(2)	123.2(2)	O(3)-Co(2)-N(4)	124.2(1)
O(1)-Co(1)-N(1)	94.9(2)	O(3)-Co(2)-N(3)	94.7(2)
O(1)-Co(1)-O(2)	118.6(2)	O(3)-Co(2)-O(4)	114.7(2)

<sup>a</sup> Desviación estándar estimada viene dada entre paréntesis.



**Figura 1.** Dibujo ORTEP de la estructura cristalina del dímero  $\text{Co}_2(\text{sal-m-phen})_2$



**Figura 2.** Empaquetamiento molecular del complejo  $\text{Co}_2(\text{sal-m-phen})_2$

**VI. ESTUDIOS EN ESTADO SÓLIDO  
DE COMPLEJOS DE BASES DE  
SCHIFF DERIVADAS DE META-  
FENILENDIAMINAS**

## VI.1. Introducción

Los niveles de energías para configuraciones electrónicas  $d^n$  en un campo de ligandos octaédrico fueron calculados por Tanabe y Sugano,<sup>1</sup> de acuerdo con este diagrama para la configuración  $d^5$  el estado basal cambia desde el término  ${}^6A$  a  ${}^2T$  en el punto de transición, cuando la fuerza del campo del ligando ( $Dq/B$ ) es aumentada, siendo posible la existencia de tres tipos de complejos de  $Fe^{III}$  en un campo octaédrico dependiendo de la fuerza del campo del ligando:

- a) alto spin ( $S=5/2$ )
- b) bajo spin ( $S=1/2$ )
- c) transición de spin ( $S=5/2 \leftrightarrow S=1/2$ )

Estos tres tipos de complejos se han encontrado para complejos de  $Fe^{III}$  hexacoordinados con tris (dialquilditiocarbamatos), con bases de Schiff hexadentadas y con porfirinas.

El fenómeno de isomerismo magnético fue observado por primera vez por Cambi<sup>2-3</sup> y colaboradores en 1931 en los complejos tris(ditiocarbamatos) de  $Fe^{III}$ . Maki<sup>4</sup> y Ballhausen<sup>5</sup> veinticinco años más tarde aplicaron la teoría del campo cristalino a estos y otros compuestos similares, atribuyendo el comportamiento magnético a un cambio desde el estado alto spin, correspondiente a una configuración electrónica de campo débil al bajo spin, configuración de campo fuerte. Actualmente se sabe que una gran variedad de complejos de diferentes metales, estados de oxidación y ligandos exhiben transición de spin. Los complejos de metales de transición de la primera serie con configuraciones electrónicas comprendidas entre  $3d^4$  y  $3d^7$ , son susceptibles a presentar transición de spin, el cual ha sido observado en complejos de  $Mn^{3+}$  ( $d^4$ )<sup>6</sup>,  $Mn^{2+}$  ( $d^5$ )<sup>7</sup>,  $Co^{3+}$  ( $d^6$ )<sup>8</sup>,  $Co^{2+}$  ( $d^7$ )<sup>9</sup>, en sólidos inorgánicos conteniendo  $Mn^{3+10}$ ,  $Fe^{2+11}$  o  $Co^{3+12}$  y para clusters de niobio<sup>13</sup>. De los complejos con transición de spin han sido los de hierro los más extensamente estudiados como queda reflejado en varias revisiones<sup>14-18</sup>.

La transición de spin puede ser de dos tipos :

- a) Tipo SE (equilibrio de spin): se observa un aumento suave y gradual del momento magnético a lo largo de todo el intervalo de temperatura.
- b) Tipo ST: El momento magnético cambia de manera abrupta o discontinua dentro de un intervalo de temperatura de pocos grados.

El fenómeno de transición de spin requiere para que tenga lugar que la fuerza del campo del ligando sea del mismo orden que la energía de apareamiento de spin, entonces las

formas alto spin (hs) y bajo spin (ls) pueden interconvertirse. El fenómeno de transición de spin requiere para que tenga lugar que la fuerza del campo del al variar la temperatura<sup>19</sup>, presión<sup>20-21</sup> y la radiación electromagnética<sup>22</sup>. Cuando la energía de estabilización del campo cristalino  $\Delta_o$  es mayor que la energía de apareamiento de spin  $P$ , el complejo será de bajo spin (complejos de campo fuerte). En cambio si  $\Delta_o < P$  el complejo será de alto spin (complejos de campo débil). A continuación se muestran las dos posibilidades de ocupación de los orbitales 3d para complejos de  $\text{Fe}^{3+}$  ( $d^5$ ) en un campo octaédrico, para el alto spin (campo débil) los electrones se encuentran en los orbitales  $t_{2g}$ , estando desocupados los orbitales  $e_g$  y para el bajo spin (campo fuerte), se encuentran los tres orbitales  $t_{2g}$  y los dos  $e_g$  ocupados con un solo electrón. Los complejos de  $\text{Fe(III)}$   $d^5$  hexacoordinados con bases de Schiff con grupo cromóforo  $\text{O}_2\text{N}_4$  produce un conjunto de campos de ligando próximos al punto de transición, encontrándose variedad de comportamientos magnéticos; se han descrito complejos de bases de Schiff tetradentadas con grupo dador  $\text{N}_2\text{O}_2$  de fórmula general  $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{O}_2)_2 \text{L}_2] \text{Y}^{23-27}$ , siendo  $\text{N}_2\text{O}_2 =$  base de Schiff tetradentada derivada de la  $\text{N,N}'$ -etilenbis(acetilaacetona) (acen) o de la  $\text{N,N}'$ -etilenbis(salicilaldimina) (salen),  $\text{L} =$  una base de Lewis monodentada tipo imidazol, pirazol o piridina, siendo  $\text{Y} = \text{ClO}_4^-, \text{PF}_6^-, \text{BPh}_4^-$ , etc.; también este comportamiento lo presentan bases de Schiff tridentadas que forman complejos hexacoordinados con  $\text{Fe(III)}$ , del tipo general:  $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{O})_2]^+$ <sup>28-38</sup>, Se han estudiado complejos del tipo  $[\text{Fe}(\text{N}_3\text{O}_2)\text{L}]^+$ <sup>39</sup>, con una base de Schiff pentadentada con el grupo dador  $\text{N}_3\text{O}_2$ , y también constituidos por bases de Schiff hexadentadas con grupo cromóforo  $\text{N}_4\text{O}_2$ ,  $[\text{Fe}(\text{N}_4\text{O}_2)]^+$ <sup>40-42</sup>. Todos estos complejos citados anteriormente que tienen en común el poseer el mismo grupo dador  $\text{O}_2\text{N}_4$  y se ha observado que pequeñas variaciones en cualquiera de los componentes del complejo, puede dar lugar a un estado alto spin ( $S=5/2$ ) o bajo spin ( $S=1/2$ ), e incluso transición de spin.

El fenómeno de transición de spin ha sido también encontrado para aductos de  $\text{Fe(III)}$  con porfirinas  $[\text{N}_6]$ <sup>43-45</sup>

Los complejos con transición de spin son sensibles no solo a la temperatura sino también a la presión, pequeñas modificaciones químicas, efectos del estado sólido, cambios de contracción o sustituyentes del ligando<sup>24,30,38</sup>. Otro factor que se ha encontrado tener una decisiva influencia en la transición de spin es la presencia de moléculas de solvatación, e incluso dos preparaciones de un mismo compuesto pueden ser magnéticamente diferentes, ya que el mecanismo de crecimiento, dislocaciones y defectos de la red cristalina también ejercen influencia, esto explica que la simple trituración de un producto con transición de spin

puede hacer variar la temperatura a la que hay mismo número de moléculas en alto y bajo spin<sup>32-33</sup>.

Los compuestos con transición de spin presentan el interés adicional de que el cambio en el estado de spin puede ser determinante en varios sistemas biológicos. En la bibliografía existen muchos estudios en los cuales se discute la importancia biológica de los fenómenos de transición de spin<sup>47-57</sup>.

Hendrickson y colaboradores<sup>33</sup> han estudiado el efecto que tenía en un complejo con transición de spin la trituración y el dopaje con Cr(III) y Co(III). Este estudio lo realiza con una serie de complejos  $[\text{Fe}(\text{X-SalEen})_2]\text{Y}$ , donde X-SalEen es una base de Schiff tridentada resultante de la condensación de salicilaldehído sustituido y N-etiltilendiamina, se encuentra que cuando la muestra es triturada la transición tiene lugar a temperaturas más bajas y es más gradual. Los efectos del dopaje con distintas cantidades de Cr(III) y Co(III) para dar lugar a especies isoestructurales son similares a los encontrados para la trituración. Los defectos en la red, dislocaciones en el cristal, presencia de impurezas, explican porqué diferentes preparaciones de un mismo compuesto puede tener distintas características desde el punto de vista magnético. Los compuestos que tienden a formar solvatos pueden ser propensos a tener defectos adicionales que resultan de la pérdida de un pequeño número de moléculas de disolvente. Hendrickson y colaboradores encontraron los siguientes efectos al triturar mecánicamente una serie de complejos del tipo  $[\text{Fe}(\text{X-SalEen})_2]\text{Y}$ , X=H, OCH<sub>3</sub>, Y= PF<sub>6</sub>:

- a) La transición es incompleta.
- b) La transición ocurre más gradualmente.
- c) Hay mayor número de moléculas de bajo spin a temperaturas más altas.
- d) La temperatura a la cual hay igual número de moléculas de alto y bajo spin cambia a valores menores después de la trituración

Todos estos aspectos los explican por el mecanismo de crecimiento y nucleación de la fase de transición en sólidos. El proceso de trituración o de la radiación influye en el comportamiento de la transición porque esta operación afecta a la calidad del cristal<sup>65-66</sup>.

En un trabajo posterior Hendrickson<sup>29-30</sup> y colaboradores estudia el efecto de la solvatación en el complejo con transición de spin  $[\text{Fe}(\text{SalAPA})_2]\text{ClO}_4$  siendo SalAPA un ligando base de Schiff tridentado con grupo cromóforo N<sub>2</sub>O derivado del salicilaldehído y la N-(3-aminopropil)aziridina, encontrando marcadas diferencias entre el complejo anterior y el solvato  $[\text{Fe}(\text{SalAPA})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ . El proceso de solvatación en este caso afecta

sensiblemente a la temperatura a la cual hay igual cantidad de moléculas de alto y bajo spin (295° K para el primer complejo y 152° K para el aducto de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Observaron también que para dos preparaciones distintas del mismo compuesto, una más cristalina que la otra pero idénticas desde el punto de vista analítico, daban diferentes espectros Mössbauer variables con la temperatura, lo cual explican por el aumento del número de defectos en la estructura para la muestra menos cristalina, por lo que los complejos con transición de spin son sensibles al método preparativo y condiciones de cristalización<sup>64</sup>.

La transición de spin envuelve una transferencia intramolecular de dos electrones entre los orbitales d, tipo t<sub>2g</sub> y e<sub>g</sub>, debido al carácter antienlazante de estos últimos, dará lugar a cambios en la longitud de enlace metal-ligando acompañando al proceso de interconversión del estado de spin. El sólido debe ser capaz de acomodar estas contracciones y expansiones en la esfera de coordinación si moléculas de ambos estados de spin están dentro de la misma celdilla.

Esto ha sido observado en una revisión de los estudios cristalográficos existentes en la literatura<sup>41, 45, 58-63</sup> que nos revela que para complejos de Fe(III) con ligandos derivados de porfirinas, dialquilditiocarbamatos o bases de Schiff hexadentadas se observan cambios estructurales al cambiar el estado de spin del Fe(III), como variaciones en ciertos ángulos de enlace, pero fundamentalmente es la distancia de enlace hierro-nitrógeno imínico la más fuertemente afectada, encontrándose que esta distancia está en el intervalo 2.00-2.10 Å para el estado alto spin y 1.93-1.96 Å para el estado bajo spin. Sin embargo a pesar de la gran cantidad de datos estructurales existentes en la bibliografía para complejos de alto y de bajo spin, existen poco estudios cristalográficos de un mismo compuesto con transición de spin a distintas temperaturas<sup>21,25, 67-69</sup>.

Maeda y colaboradores<sup>39</sup>, investigaron experimentalmente la serie espectroquímica propuesta por Tanabe y Sugano, para lo cual preparan una serie de complejos hexacoordinados de hierro(III) tipo [Fe(X)L]<sup>n+</sup> (n= 0,1) donde L es un ligando base de Schiff pentadentado derivado del salicilaldehído y di(3-aminopropil) amina y el cual mantuvieron constante y X una serie de ligandos unidentados que fueron variados en un amplio rango de la serie espectroquímica, X= Cl<sup>-</sup>, N<sub>3</sub><sup>-</sup>, NCO<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, py, 3 Me-py, 4 Me-py, 4 apy (4 aminopiridina), 3,4 dimetilpiridina, Imd, mim (N-metilimidazol), 2-Meimd. Encontraron que para el complejo [Fe(X)L]BPh<sub>4</sub> con X= Cl<sup>-</sup>, N<sub>3</sub><sup>-</sup>, Imd, Mim, resultó ser de alto spin (S=5/2) (μ<sub>eff</sub>= 5.80 M. B.), para X= CN<sup>-</sup> se obtuvo un bajo spin (S=1/2) (μ<sub>eff</sub>= 2.12 M. B.) para X= py, 3 me-py, 4 Me-py, 3,4 Me<sub>2</sub>-py, 2 Me-im, transición de spin (S=1/2---- S=5/2). Esto



indica que si L se mantiene constante y se varía X, la diferencia en el campo de fuerzas del ligando en estos complejos depende de la fuerza del campo de ligando de X y su estado de spin del orden en la serie espectroquímica de los ligandos X. El orden de la serie espectroquímica es:



El comportamiento magnético de estos complejos es bien consistente con esta serie espectroquímica.

En esta memoria hemos estudiado una serie de complejos hexacoordinados de Fe(III) del tipo general  $[\text{FeBL}_2]\text{Y}$ , donde B es una base de Schiff tetradentada con grupo dador  $\text{N}_2\text{O}_2$  derivadas del saloph (N,N'-ortofenilenbis(saliciladimina)) o del salen (N,N'-etilenbis(saliciladimina), L es un ligando monodentado tipo imidazol o pirazol,  $\text{Y} = \text{ClO}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{BPh}_4^-$  encontrando los tres tipos de comportamientos magnéticos. Análogamente Murray y colaboradores<sup>25</sup> estudiaron la serie de complejos  $[\text{Fe}(\text{salen})\text{imd}_2]\text{Y}$ , donde al variar  $\text{Y} = \text{ClO}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{BPh}_4^-$  o  $\text{BF}_4^-$  observaron que cuando el contraión era  $\text{PF}_6^-$  ó  $\text{Bph}_4^-$  el complejo era alto spin a todas las temperaturas; en cambio los momentos magnéticos para  $[\text{Fe}(\text{salen})\text{imd}_2]\text{ClO}_4$  y para  $[\text{Fe}(\text{salen})\text{imd}_2]\text{F}_4$  cambian marcadamente con la temperatura, el primero presenta una transición completa de spin al disminuir la temperatura, y el segundo una transición incompleta pues el momento magnético efectivo a 4 K es 2.29 M. B. un poco más elevado de lo esperado para un estado bajo spin puro. La estructura para el complejo  $[\text{Fe}(\text{salen})\text{Imd}_2]\text{ClO}_4$  ha sido resuelta a 120 K y a temperatura ambiente, temperaturas éstas a las cuales el compuesto se encuentra 100 % en el bajo spin y 100 % en el alto spin respectivamente, observándose el alargamiento en la distancia de enlace Fe-N al pasar de estado bajo spin a estado alto spin. Existen diferencias estructurales entre esta estructura y la correspondiente al contraión  $\text{PF}_6^-$  en esta última la etilendiamina está en conformación “meso”, con un ángulo dihédrico entre los dos grupos salicilaldiminas de  $1.4^\circ$ , mientras que para  $\text{Y} = \text{ClO}_4^-$  y  $\text{BF}_4^-$  la conformación es de “sobre” presentando ángulos entre los grupos salicilaldiminas de aproximadamente  $22^\circ$ . Para la serie  $[\text{Fe}(\text{salen})\text{pyr}_2]\text{Y}$ , la dependencia del anión es similar a la encontrada para  $[\text{Fe}(\text{salen})\text{imd}_2]\text{Y}$ , salvo la deferencia de que en este caso las transiciones para  $\text{Y} = \text{ClO}_4^-$  y  $\text{BF}_4^-$  son ambas incompletas. También efectuaron variaciones en el plano tetradentado, encontrando que para 3 MeO-salen o 3-EtO-salen la dependencia con la temperatura es diferente al caso anterior. El complejo

[Fe(saloph)imd<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O muy similar a los estudiados por nosotros es un puro alto spin lo cual explican dada la mayor rigidez de este ligando comparada con el salen.

Establecieron la siguiente secuencia según la habilidad de apareamiento de spin en las bases tetradentadas:

saloph < salen < 3 EtO-salen < 3 MeO-salen < acen < benzacen

Y para los bases de Lewis coordinadas axialmente:

imd ≈ pyr > N-Meimd

Hemos encontrado otros estudios bibliográficos<sup>70,71</sup> donde se observa variaciones drásticas en el magnetismo al variar únicamente el contraión, así para la serie [Fe(saltrien)]Y, si Y= Br. 2 H<sub>2</sub>O, resulta un bajo spin, si Y= Bph<sub>4</sub><sup>-</sup> o PF<sub>6</sub><sup>-</sup> resulta una transición de spin.

El interés que nos ha llevado al estudio de este tipo de sistemas es fundamentalmente:

- Profundizar en el conocimiento de los factores que controlan la transición de spin.
- Importancia biológica del fenómeno.

En esta memoria hemos estudiado una serie de aductos de Fe(III) con bases de Lewis del tipo [FeBL<sub>2</sub>]Y, análogas a las estudiadas por Murray y colaboradores<sup>25</sup>, donde B es una base de Schiff tetradentada con grupo dador N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, L= imidazol o pirazol, Y= ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, Bph<sub>4</sub><sup>-</sup>. Las bases de Schiff usadas son derivadas del salicilaldehído y ortofenilendiaminas sustituidas y del salicilaldehído y 1,2-diaminopropano. Hemos efectuado variaciones en los sustituyentes del plano quelato, en las bases coordinadas axialmente y en el contraión, encontrando diferencias notorias en el comportamiento magnético de los compuestos. Así los complejos [Fe(3-EtO-Sal-3,4-toluen)imd<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> (I), (donde 3EtO-sal-3,4-toluen es la base N,N'-3,4-toluenbis(3-etoxisalicilaldimina), [Fe(3-EtO-sal-3,4-toluen)imd<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> (II), [Fe(3-EtO-sal-3,4-toluen)imd<sub>2</sub>]BPh<sub>4</sub> (III), [Fe(3 MeO-1,2-propilen)imd<sub>2</sub>]BPh<sub>4</sub> (IV), [Fe(3 MeO-1,2-propilen)pyr<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> (V), [Fe(3 EtO-3,4-Cl-ophen)imd<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> (VI) han resultado ser de alto spin, [Fe(3 MeO-sal-3,4-Cl-ophen)imd<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O (VI) y [Fe(3 MeO-1,2-propilen)imd<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> (VII) presentan transición de spin y [Fe(3 MeO-sal-3,4-Cl-ophen)imd<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> (VIII) y [Fe(3 MeO-3,4-toluen)pyr<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> (IX) son bajo spin. Para los complejos (I), (VI) y (VII) se ha obtenido la estructura por difracción de rayos X, encontrándose al igual que para otros complejos similares<sup>25,61,70</sup> que se trata de estructuras octaédricas distorsionadas, con la base de Schiff en el plano ecuatorial y las dos moléculas de imidazol coordinadas axialmente.

## Experimental.

### Síntesis de los productos de partida.

Las bases de Schiff utilizadas fueron N,N'-3,4-toluenbis(3-etoxisalicilaldimina) (3 EtO-sal-3,4-toluen), N,N'-3,4-toluenbis(3-metoxisalicilaldimina) (3 MeO-sal-3,4-toluen), N,N'-3,4-cloro-o-fenilenbis(3 -etoxisalicilaldimina) (3 EtO-sal-3,4-Cl-ophen), N,N'-3,4-cloro-o-fenilenbis(3-metoxisalicilaldimina) (3 MeO-sal-3,4-Cl-ophen), N,N'-1,2-propilenbis(3-metoxisalicilaldimina) (3 MeO-sal-1,2-propilen). El proceso de síntesis de estas bases así como su identificación está descrito en la sección experimental de esta tesis.

Los complejos Fe(3 EtO-sal-3,4-toluen)Cl.H<sub>2</sub>O, Fe(3 MeO-sal-3,4-toluen)Cl.H<sub>2</sub>O, Fe(3 MeO-sal-3,4-Cl)Cl, Fe(3 EtO-sal-3,4-Cl)Cl.H<sub>2</sub>O y Fe(3 MeO-sal-1,2-propilen)Cl.H<sub>2</sub>O usados como productos de partida para la síntesis de los aductos fueron preparados según el método de Gerloch y colaboradores<sup>72</sup> haciendo reaccionar cantidades estequiométricas de la base de Schiff correspondiente, cloruro de hierro (III) anhidro y trietilamina en etanol a reflujo durante una hora. Al enfriar cristaliza un sólido negro que se filtra y posteriormente se recrystaliza en acetona obteniéndose un polvo microcristalino negro. Estos clorocomplejos fueron caracterizados por análisis elemental y por espectrometría de masas. Los resultados del análisis elemental se dan en la tabla I.

**Tabla I.** Resultados del análisis elemental de los clorocomplejos de Fe(III).

Complejo	% N	% C	% H
Fe(3 MeO-sal-3,4-Cl)Cl·H <sub>2</sub> O (C <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> Fe)	5.23 (5.41)	50.65 (51.01)	3.75 (3.67)
Fe(sal-3,4-Cl)Cl (C <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> Fe)	6.21 (6.37)	54.33 (54.61)	3.0 (2.96)
Fe(3 EtO-sal-3,4-Cl)Cl (C <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>2</sub> Fe)	5.42(5.13)	55.68 (52.80)	4.05 (4.22)
Fe(3 MeO-sal-3,4-t)Cl (4.43)	5.74 (5.63)	55.26 (55.53)	4.51
Fe(3 EtO-sal-3,4-t)Cl	5.21 (5.29)	56.53 (56.71)	5.73 (5.67)
Fe(3-MeO-sal-1,2-propen)Cl	6.18 (6.24)	50.61 (50.78)	4.96 (4.90)

Los valores dados entre paréntesis se refieren a los valores calculados para la fórmula dada. Como puede observarse hay una buena concordancia entre los valores encontrados y los calculados.

En estos clorocomplejos de hierro (III), son complejos pentacoordinados análogos al complejo Fe(salophen)Cl, cuya estructura es discutida en esta memoria (capítulo ...). El ligando Cl, es fácilmente sustituido por otros ligandos que posean una mayor fuerza del campo del ligando, como son los ligandos bases de Lewis tipo imidazol o pirazol, por lo que al hacer reaccionar cualquiera de estos clorocomplejos con un exceso de imidazol o pirazol, se obtendrán aductos hexacoordinados de Fe(III) con dos moléculas bases de Lewis (tipo imidazol o pirazol) ocupando las posiciones apicales. A continuación describiremos con más detalle este proceso de síntesis.

### **Síntesis de los aductos de Fe(III) con bases de Lewis.**

Se prepararon aductos de hierro (III) del tipo  $[\text{Fe}(\text{Schiff base})\text{L}_2]\text{Y}$  (L= imd o pyr, Y=  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BPh}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ), utilizando como productos de partida los clorocomplejos de las bases de Schiff tetradentadas descritas anteriormente. Hemos utilizado distintas combinaciones de base de Schiff, base de Lewis y contraión, obteniendo la siguiente relación de complejos:  $[\text{Fe}(\text{sal-3,4-Cl})\text{imd}_2]\text{PF}_6$  (1),  $[\text{Fe}(\text{3-EtO-sal-3,4-toluen})\text{imd}_2]\text{ClO}_4$  (2),  $[\text{Fe}(\text{3-EtO-sal-3,4-toluen})\text{imd}_2]\text{PF}_6$  (3),  $[\text{Fe}(\text{3-EtO-sal-3,4-toluen})\text{imd}_2]\text{BPh}_4$  (4),  $[\text{Fe}(\text{3-MeO-sal-3,4-Cl})\text{imd}_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (5)

$[\text{Fe}(\text{3-MeO-1,2-propilen})\text{imd}_2]\text{ClO}_4$  (6),  $[\text{Fe}(\text{3-MeO-1,2-propilen})\text{imd}_2]\text{BPh}_4$  (7),  $[\text{Fe}(\text{3-MeO-1,2-propilen})\text{pyr}_2]\text{ClO}_4$  (8),  $[\text{Fe}(\text{3-MeO-3,4-toluen})\text{pyr}_2]\text{ClO}_4$  (9),  $[\text{Fe}(\text{3-EtO-sal-3,4-Cl})]\text{ClO}_4$  (10),  $[\text{Fe}(\text{3-MeO-3,4-toluen})\text{imd}_2]\text{ClO}_4$  (11). El proceso de síntesis de estos complejos es análogo para todos ellos por lo que únicamente describiremos la síntesis para el compuesto 2 y 5. Se han obtenido mococristales adecuados para difracción de rayos X de los complejos 2, 5, 6 y 11

### **$[\text{Fe}(\text{3-EtO-sal-3,4-toluen})\text{imd}_2]\text{ClO}_4$ (2)**

Se tomaron 0.18 gr del complejo  $\text{Fe}(\text{3-EtO-sal-3,4-toluen})\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  y se disolvieron en 25 ml de metanol, añadiéndose a continuación 0.2 g de imidazol. La solución fue mantenida a reflujo durante 15 minutos, tras lo cual fue filtrada en caliente sobre una disolución recién preparada de 0.2 g de perclorato sódico disueltos en 10 ml de metanol. Al día siguiente se

separaron cristales prismáticos de color negro que fueron lavados con metanol helado y secados al aire.

#### **[Fe(3 MeO-sal-3,4-Cl)imd<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O (5)**

Se tomaron 0.25 g de Fe(3 MeO-sal-3,4-Cl)Cl.H<sub>2</sub>O y se disolvieron en 25 ml de metanol, añadiéndose 0.35 g de imidazol, esta disolución se mantuvo a reflujo durante 15 minutos, posteriormente se filtró sobre una disolución que contenía 0.25 g de NaClO<sub>4</sub> en 15 ml de metanol, apareciendo un precipitado de color marrón, el cual fue posteriormente identificado como el  $\mu$ -oxo dímero [Fe(3 EtO-sal-3,4-toluen)]<sub>2</sub>O. Cuando la solución obtenida tras la filtración de este compuesto, se dejó toda la noche se recogieron monocristales negros los cuales fueron lavados con metanol helado y secados al aire.

#### **Discusión de la síntesis:**

El principal problema que se plantea en la síntesis de estos productos es la posible formación de cantidades apreciables de  $\mu$ -oxo dímero [Fe(Schiff base)]<sub>2</sub>O que contamina el producto obtenido dandonos una mezcla. Para evitar la formación de este complejo indeseado es conveniente aislar los productos lo más rápidamente posible para evitar que la disolución permanezca mucho tiempo expuesta al aire, lo cual exige trabajar con soluciones bastante concentradas, lo cual en la mayoría de los casos conduce a la precipitación de los productos en forma de polvo, obteniéndose monocristales solo en pocos casos. Por otro lado el uso de metanol seco tiende a evitar la formación del dímero. Cuando se intentó la obtención de aductos con bases de imidazol sustituidas como 2-metilimidazol, 4-metilimidazol etc. se formaba siempre un producto de color naranja que corresponde al  $\mu$ -oxo dímero a pesar de las precauciones tomadas durante la síntesis. También se encontró que el pirazol favorece más la formación del  $\mu$ -oxo, así como ciertos contraiones. La gran tendencia a la hidrólisis de estos complejos hace imposible también su recristalización, por lo que para eliminar posibles impurezas de los productos son lavados con una pequeña porción de metanol helado, lo cual en algunos casos como el compuesto 5 resultó también imposible dado que los cristales se desmoronaban.

Esta inestabilidad de estos aductos en solución motivada por la gran tendencia a hidrolizarse no tiene lugar en estado sólido, donde los productos son muy estables y pueden permanecer al aire sin sufrir alteración alguna.

Las sales de perclorato pueden potencialmente explotar durante el secado o trituración y en contacto con materia orgánica por lo que es necesario una cuidadosa manipulación.

En todos los casos los productos obtenidos son de color negro y aspecto cristalino, se obtuvieron monocristales adecuados para difracción de rayos X de los compuestos (2), (5), (6) y (11).

Todos los productos fueron caracterizados por análisis elemental, IR, TG, medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura y difracción de rayos X sobre monocristal en aquellos casos donde fue posible la obtención de los mismos.

A continuación se dan los resultados del análisis elemental y puntos de fusión para los compuestos (I)-(XI):

**Tabla I.** Análisis elemental y puntos de fusión.

Complejo	% H	% C	% N
[Fe(sal-3,4-Cl)imd <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub>	2.96 (3.06)	43.3 (45.54)	11.96(12.26)
[Fe(3 EtO-sal-3,4-t)imd <sub>2</sub> ]ClO <sub>4</sub>	4.39 (4.80)	51.61 (52.47)	11.37 (11.85)
[Fe(3 EtO-sal-3,4-t)imd <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub>	4.19 (4.25)	51.02 (51.27)	10.94 (11.16)
[Fe(3 EtO-sal-3,4-t)imd <sub>2</sub> ]BPh <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	5.55 (5.81)	68.40 (68.58)	8.11 (8.72)
[Fe(3 MeO-sal-3,4-Cl)imd <sub>2</sub> ]ClO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	3.45 (3.76)	46.60 (46.83)	11.34 (11.71)
[Fe(3 MeO-1,2-prop)imd <sub>2</sub> ]ClO <sub>4</sub>	4.38 (4.44)	46.05 (47.54)	13.26 (13.31)
[Fe(3 MeO-1,2-prop)imd <sub>2</sub> ]BPh <sub>4</sub>	5.12 (5.00)	66.62 (66.95)	9.33 (9.56)
[Fe(3 EtO-sal-3,4-Cl)imd <sub>2</sub> ]ClO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	4.20 (4.15)	47.49 (48.29)	11.56 (11.26)

Los valores dados entre paréntesis se refiere a los valores calculados.

Muchos de estos complejos cristalizan como solvatos, para determinar el numero de moléculas de disolvente se hizo una termogravimetría en atmósfera de nitrógeno, una vez observada la pérdida relativa al disolvente no se prosiguió el calentamiento para evitar el riesgo de explosión.

## ESTRUCTURA CRISTALINA DEL COMPLEJO [Fe(3 MeO-1,2-prop)imd<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>.

Se obtuvieron monocristales del complejo [Fe(3 MeO-1,2-prop)imd<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> (VI) adecuados para difracción de rayos X por evaporación lenta de una solución metanólica de dicho complejo con las características expresadas anteriormente en el apartado relativo a la síntesis. Se seleccionó un monocristal prismático marrón-rojizo de dimensiones 0.25 x 0.35 x 0.40 mm, el cual fue montado en un difractómetro Enraf-Nonius CAD-4. Las intensidades fueron medidas usando radiación MoK $\alpha$  ( $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ ) monocromatizada con grafito, empleando la técnica  $\omega/2\theta$  scan. Los parámetros de la celda unidad fueron determinados a partir de las posiciones angulares de 25 reflexiones en el intervalo  $6.4 \leq \theta \leq 12.0$ . Se midieron dos reflexiones cada dos horas no observándose disminuciones significativas en la intensidad. El número total de reflexiones medido fue de 8035, de las cuales 2009 fueron consideradas observadas con la condición  $I \geq 3 \sigma(I)$ . La estructura fue resuelta por métodos directos usando el programa SHELXS86<sup>73</sup>. El O y N de la base de Schiff coordinados al metal, así como el Fe, Cl y los átomos de cada molécula de imidazol fueron refinados con parámetros de desplazamiento anisotrópico, los restantes átomos excepto los hidrógenos fueron refinados por parámetros de desplazamiento isotrópico. Los átomos de hidrógeno fueron calculados en posiciones ideales e introducidos en los cálculos de los factores de estructura pero sus posiciones no fueron refinadas.

Se efectuaron correcciones de absorción<sup>74</sup> y correcciones de extinción<sup>75</sup>. El índice de acuerdo fue  $R=0.103$  ( $R_w=0.109$ ), el número total de parámetros refinados fue de 256. El pico más intenso en el mapa final de Fourier fue de  $1.18 \text{ e/\AA}^3$ .

Los datos cristalográficos quedan recogidos en la tabla I.

**Tabla I. Datos cristalográficos**

Fórmula	C <sub>25</sub> H <sub>28</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Fe.ClO <sub>4</sub>
M	631.84
Sistema cristalino	ortorrómbico
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
a / $\text{\AA}$	14.344(2)

b / Å	15.762(2)
c / Å	12.399(2)
$\alpha$ / °	90.00
$\beta$ / °	90.00
$\gamma$ / °	90.00
V / Å <sup>3</sup>	976.7(7)
D <sub>calc</sub> / Mg cm <sup>-3</sup>	1.497
D <sub>med</sub> / Mg cm <sup>-3</sup>	-----
V / Å <sup>3</sup>	2803.2(6)
Z	4
Dimensiones del cristal /mm	0.25 x 0.35 x 0.40
Color	marrón
Nº reflexiones medidas	8035
Nº reflexiones observadas	2009
R ; wR	0.103; 0.109

### Discusión de la estructura.

En las figuras 1 y 2 están representadas dos perspectivas de la estructura molecular del complejo [Fe(3 MeO-1,2-prop)imid<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> así como el sistema de numeración utilizado. Las distancias de enlace en la esfera de coordinación del Fe(III) y las correspondientes al ligando se muestran en las tablas 2 y 3 respectivamente.

La estructura de este complejo (similar a la del compuesto (II), y otros compuestos descritos en la bibliografía<sup>25</sup>) es hexacoordinada, el plano ecuatorial está ocupado por la base de Schiff, y las posiciones apicales están ocupadas por dos moléculas de imidazol. El átomo de Fe(III) se encuentra en el plano definido por los átomos N(1), N(2), O(1) y O(2) (correspondientes a la base 3 MeO-sal-1,2-prop) a una distancia de 0.005 Å sobre dicho plano. Las dos moléculas de imidazol son casi perpendiculares al plano formado por Fe, N(1), N(2), O(1) y O(2) ( el ángulo dihédrico es de 80.0 y 82.35°) y se encuentran formando un ángulo de 155.79° entre ellas. El grupo etilen adopta una conformación “gauche” con los átomos C(8) y C(9) a una distancia de -0.21 y 0.22 Å respecto del plano formado por FeN<sub>2</sub>C<sub>2</sub>, típica de los complejos del ligante salen<sup>25, 61</sup> o derivados. La orientación del sustituyente metilo de la cadena etilénica es ecuatorial, con lo cual se minimiza la fuerte repulsión estérica existente entre el sustituyente y los grupos imidazólicos coordinados



axialmente. Esta orientación del sustituyente preferentemente ecuatorial ha sido también la encontrada para un complejo análogo<sup>76</sup> [Co(salpen)py<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>.py.

La estructura análogamente a la del compuesto (II) presenta una esfera de coordinación del Fe(III) con geometría octaédrica distorsionada, donde sustanciales desviaciones respecto del octaedro ideal quedan reflejados en los siguientes ángulos de enlace encontrados para O(1)-Fe-N(2), O(2)-Fe-N(1) y N(30)-Fe-N(40), que son respectivamente 168.7(7), 167.8(5) y 174.7(5)°.

Las distancias de enlace Fe-O(1) y Fe-O(2) encontradas son respectivamente 1.95(1) y 1.93(2) Å muy próximas a las encontradas para el complejo (II) (Fe-O(1) y Fe-O(2), 1.908(2) y 1.891(2) Å, respectivamente) y para otros complejos descritos en la bibliografía<sup>25,61</sup>. valores (en la esfera de coordinación del Fe(III)) son análogas a las encontradas para el compuesto II y

**Tabla ..** Longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) en la esfera de coordinación del Fe(III).

Fe-O(1)	1.95(1)	Fe-N(2)	2.19(1)
Fe-O(16)	1.93(2)	Fe-N(30)	2.12(1)
Fe-N(1)	2.08(2)	Fe-N(40)	2.13(1)
O(1)-Fe-O(16)	103.7(5)	O(1)-Fe-N(1)	88.4(5)
O(1)-Fe-N(2)	168.7(7)	O(1)-Fe-N(30)	93.1(6)
O(1)-Fe-N(40)	92.1(5)	O(16)-Fe-N(1)	167.8(5)
O(16)-Fe-N(2)	87.5(6)	O(16)-Fe-N(30)	90.1(5)
N(30)-Fe-N(40)	174.7(5)	N(2)-Fe-N(40)	87.1(6)

#### **ESTRUCTURA DEL COMPLEJO [Fe(3EtO-3,4-toluen)imd<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>.**

Se seleccionó un cristal prismático de dimensiones 0.1x0.1x0.2 mm el cual se midió en un difractor Enraf-Nonius CAD-4. Las dimensiones de la celdilla unidad fueron determinadas a partir de las posiciones angulares de 25 reflexiones ( $12 \leq \theta \leq 21^\circ$ ) y refinadas por el método de mínimos cuadrados. La intensidades fueron medidas usando radiación MoK $\alpha$  (0.71069 Å) monocromatizada con grafito, empleando la técnica  $\omega/2\theta$  scan. Se midieron tres reflexiones cada dos horas como chequeo de la intensidad y de la orientación., no observándose disminuciones significativas de la intensidad. Se midieron un total de 6345

reflexiones en el intervalo  $2 \leq \theta \leq 30$ , de las cuales 5182 reflexiones fueron consideradas observadas con la condición  $I \geq 2.5 \sigma(I)$  y corregidas de polarización y Lorentz. La estructura fue resuelta por métodos directos usando el programa SHELXS-86<sup>77</sup> y se refinó por mínimos cuadrados, con el programa SHELXS76<sup>77</sup>. La función minimizada fue  $\sum w | |F_o| - |F_c| |^2$ , donde  $w = \sigma^{-2}(F_o)$ . El mapa final de diferencias de Fourier exhibe un máximo de 0.06 y un mínimo de  $-0.5 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ . El factor de acuerdo R fue de 0.058 ( $wR = 0.061$ ) para todas las reflexiones observadas.

En la tabla I se recogen todos los datos cristalográficos, relativos a este complejo.

### Discusión de la estructura

En las figuras 1 y 2 se muestra representada dos perspectivas de la estructura molecular del complejo así como el sistema de numeración utilizado. Los distancias de enlace de la esfera de coordinación del Fe(III) se muestran en la tabla 2, los ángulos de enlace y distancia de enlace para el ligando se dan en la tabla 3. Los planos ecuatoriales de la esfera de coordinación del Fe(III) se dan en la tabla 4. Las coordinadas atómicas se muestran en la figura 5.

La unidad asimétrica de esta molécula consiste en un complejo catiónico y un anión perclorato. El complejo tiene una estructura hexacoordinada, con la base de Schiff tetradentada en el plano ecuatorial y las dos moléculas de imidazol en posiciones axiales. El átomo de Fe(III) se encuentra aproximadamente en el plano definido por los cuatro átomos N(1), N(2), O(1) y O(2) a una distancia de  $0.005 \text{ \AA}$ . La esfera de coordinación del átomo de Fe(III) tiene una geometría octaédrica distorsionada como muestra la desviación respecto de  $180^\circ$  de los ángulos de enlace encontrados N(1)-Fe-O(2)  $167.0(0)^\circ$ , N(2)-Fe-O(1)  $166.9(1)^\circ$ , N(4)-Fe-N(3)  $173.1(1)^\circ$ . Las distancias de enlace encontradas Fe-N(1)  $2.095(3)$ , Fe-N(2)  $2.110(2) \text{ \AA}$  están en buena concordancia con las encontradas para el complejo  $[\text{Fe}(\text{salophen})\text{imd}_2]\text{BPh}_4^2$  donde las distancias Fe-N(1) y Fe-N(2) son respectivamente  $2.108(6)$  y  $2.143(6) \text{ \AA}$ . También para la serie de complejos<sup>3</sup>  $[\text{Fe}(\text{salen})\text{imd}_2]\text{Y}$ , donde salen= N,N'-etilenbis(salicilaldimina), Y= $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$  los datos estructurales concuerdan con los de nuestra estructura. Estudios previos de sistemas de este tipo revelan que las distancias de enlace metal-nitrógeno imínico están afectadas por el estado de spin del hierro(III), encontrándose que tales distancias son mayores para el complejo de alto spin que las correspondientes al complejo de bajo spin. Estas distancias Fe-

$N_{\text{imínico}}$  para un complejo de alto spin están en el intervalo 2.06-2.10 Å y en el intervalo 1.93-1.96 Å para el estado de bajo spin. Teniendo esto en cuenta y dadas las distancias Fe- $N_{\text{imínico}}$  encontradas para el complejo descrito aquí:  $[\text{Fe}(\text{3 EtO-sal-3,4-t})\text{imd}_2] \text{ClO}_4$  podemos afirmar que nuestro complejo debe ser de alto spin; lo cual está de acuerdo con las medidas de la susceptibilidad magnéticas efectuadas en función de la temperatura, que muestran que nuestro complejo es un puro alto spin en todo el intervalo de temperatura estudiado. Las distancias Fe- $N_{\text{imidazol}}$  encontradas son Fe-N(3) 2.128(2) Å y Fe-N(4) 2.164(2) Å, están de acuerdo con las distancias encontradas en la bibliografía para especies de este tipo de alto spin<sup>2-4</sup>. Esta distancia también se ve afectada por el estado de spin, acortándose cuando el complejo se encuentra en un estado de bajo spin<sup>2</sup>.

Las distancias Fe-O(1) y Fe-O(2) 1.908(2) y 1.891(2) Å respectivamente son comparables a las descritas para otros sistemas<sup>2</sup> Fe(III)- $\text{N}_4\text{O}_2$  (distancias Fe-O aproximadas 1.92, 1.92, 1.88 Å para  $[\text{Fe}(\text{acen})\text{imd}_2]\text{BPh}_4$ ,  $[\text{Fe}(\text{salen})\text{imd}_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{Fe}(\text{salophen})\text{imd}_2]\text{BPh}_4$ , respectivamente).

**Tabla 2.** Longitudes de enlace en la esfera de coordinación del Fe(III).

Fe-O(1)	1.908(2)	Fe-N(2)	2.110(2)
Fe-O(2)	1.891(2)	Fe-N(3)	2.128(2)
Fe-N(1)	2.095(3)	Fe-N(4)	2.164(2)

**Tabla 1. Datos cristalográficos**

	Comp. 2	Comp. 5
Formula	$\text{C}_{31} \text{H}_{32} \text{N}_6 \text{O}_4 \text{Fe} \cdot \text{ClO}_4$	$\text{C}_{28} \text{N}_6 \text{O}_4 \text{ClH}_{27} \text{FeClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Masa molecular	-----	-----
Sistema	Triclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P-1	C2/c
a, Å	10.609(3)	14.969(6)
b, Å	10.762(2)	17.324(6)
c, Å	15.043(3)	13.050(10)
$\alpha$	105.13(2)°	90°
$\beta$	90.67(3)°	100.85(6)°
$\gamma$	102.09(2)°	90°

V, Å <sup>3</sup>	976.7(7)	3324(3)
Densidad <sub>medida</sub>	-----	-----
Dimensiones del cristal	0.1x0.1x0.2 mm	0.1x0.1x0.2
Z	2	4
N <sup>o</sup> reflexiones medidas	6345	3965
N <sup>o</sup> reflexiones usadas	5182	2612
F(000)	396.0	1624
R; wR	0.058; 0.061	0.065; 0.17

**Tabla 3.** Angulos de enlace en la esfera de coordinación del Fe<sup>III</sup>.

O(2)-Fe-O(1)	103.6(1)	N(3)-Fe-N(1)	88.0(1)
N(1)-Fe-O(1)	89.5(1)	N(3)-Fe-N(2)	87.8(1)
N(1)-Fe-O(2)	167.0(1)	N(4)-Fe-O(1)	92.2(1)
N(2)-Fe-O(1)	166.9(1)	N(4)-Fe-O(2)	92.7(1)
N(2)-Fe-O(2)	89.5(1)	N(4)-Fe-N(1)	86.3(1)
N(2)-Fe-N(1)	77.5(1)	N(4)-Fe-N(2)	87.1(1)
N(3)-Fe-O(1)	91.7(1)	N(4)-Fe-N(3)	173.1(1)
N(3)-Fe-O(2)	92.0(1)		

**Tabla 5.** Coordenadas atómicas fraccionadas para [Fe(3 EtO-sal-3,4-t)imd<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>.

	X/A	Y/B	Z/C
Fe	0.0142(0)	0.1989(0)	0.2342(0)
Cl	-0.3634(1)	0.7092(1)	0.3266(1)
O1	0.0957(2)	0.29966(2)	0.1553(1)
O2	0.1237(2)	0.0819(2)	0.2376(1)
O3	0.2707(3)	0.4164(3)	0.0598(2)
O19	0.3111(3)	-0.0387(3)	0.2138(2)
N1	-0.1306(3)	0.3077(3)	0.2516(2)
N2	-0.1067(3)	0.1149(3)	0.3236(2)

N3	-0.1041(3)	0.0595(3)	0.1218(2)
N4	0.1138(3)	0.3438(3)	0.3566(2)
C1	0.0782(3)	0.4098(3)	0.1403(2)
C2	0.1715(4)	0.4766(3)	0.0919(2)
C3	0.1628(5)	0.5944(4)	0.0755(3)
C4	0.0561(5)	0.6517(4)	0.1064(3)
C5	-0.0280(5)	0.5939(4)	0.1533(3)
C6	-0.0250(4)	0.4689(3)	0.1728(2)
C7	-0.1253(4)	0.4144(3)	0.2240(2)
C8	-0.2365(3)	0.2613(4)	0.3000(2)
C9	-0.3509(4)	0.3045(4)	0.3070(2)
C10	-0.4461(4)	0.2558(4)	0.3601(3)
C11	-0.4287(4)	0.1595(4)	0.4032(3)
C12	-0.3185(4)	0.1111(4)	0.3933(2)
C13	-0.2209(3)	0.1601(3)	0.3409(20)
C14	-0.0811(4)	0.0217(3)	0.3596(2)
C15	0.0263(4)	-0.0358(4)	0.3455(2)
C16	0.0372(5)	-0.1312(4)	0.3925(3)
C17	0.1393(6)	-0.1918(5)	0.3813(3)
C18	0.2324(5)	-0.1616(4)	0.3244(3)
C19	0.2272(3)	-0.0716(3)	0.2742(2)
C192	0.4203(4)	-0.0976(4)	0.2002(4)
C193	0.4983(5)	-0.0451(7)	0.1282(5)
C20	0.1265(3)	-0.0016(3)	0.2841(2)
C21	0.3842(7)	0.4578(7)	0.1264(5)
C22	0.4689(8)	0.3692(9)	0.0820(8)
C23	-0.5718(7)	0.2966(9)	0.3623(6)
C31	-0.1359(4)	-0.0712(4)	0.1082(2)
N32	-0.1856(3)	-0.1278(4)	0.0214(2)
C33	-0.1902(4)	-0.0322(5)	-0.0234(3)
C34	-0.1394(4)	0.0845(4)	0.0424(2)
C35	0.1409(5)	0.3175(5)	0.43441(3)
C36	0.2077(5)	0.4252(4)	0.4965(3)

N37	0.2219(8)	0.5166(6)	0.4564(4)
C38	0.1703(8)	0.4710(6)	0.3682(5)
O4	-0.3101(6)	0.80814(6)	0.4282(4)
O5	-0.3005(8)	0.6224(8)	0.3333(6)
O6	-0.3197(7)	0.7883(7)	0.2710(5)
O7	-0.4958(13)	0.6668(11)	0.3223(8)

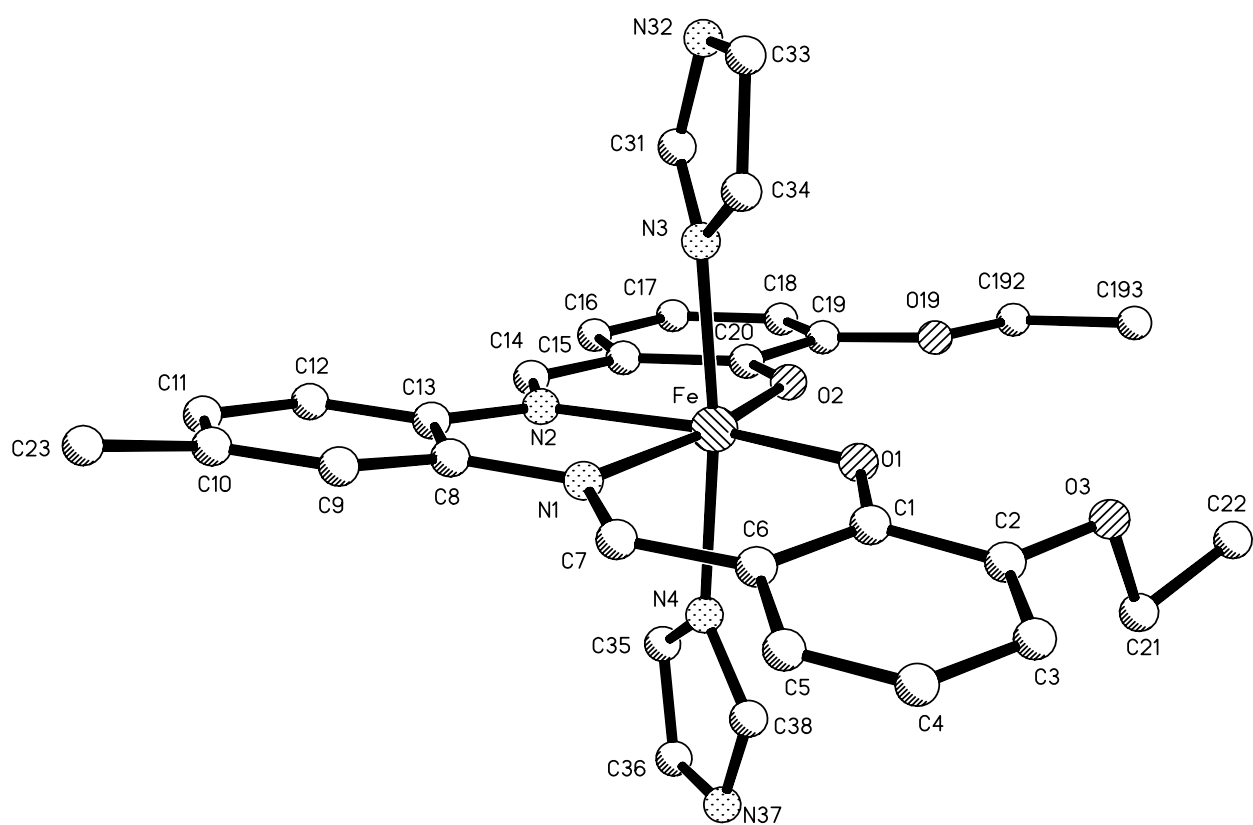
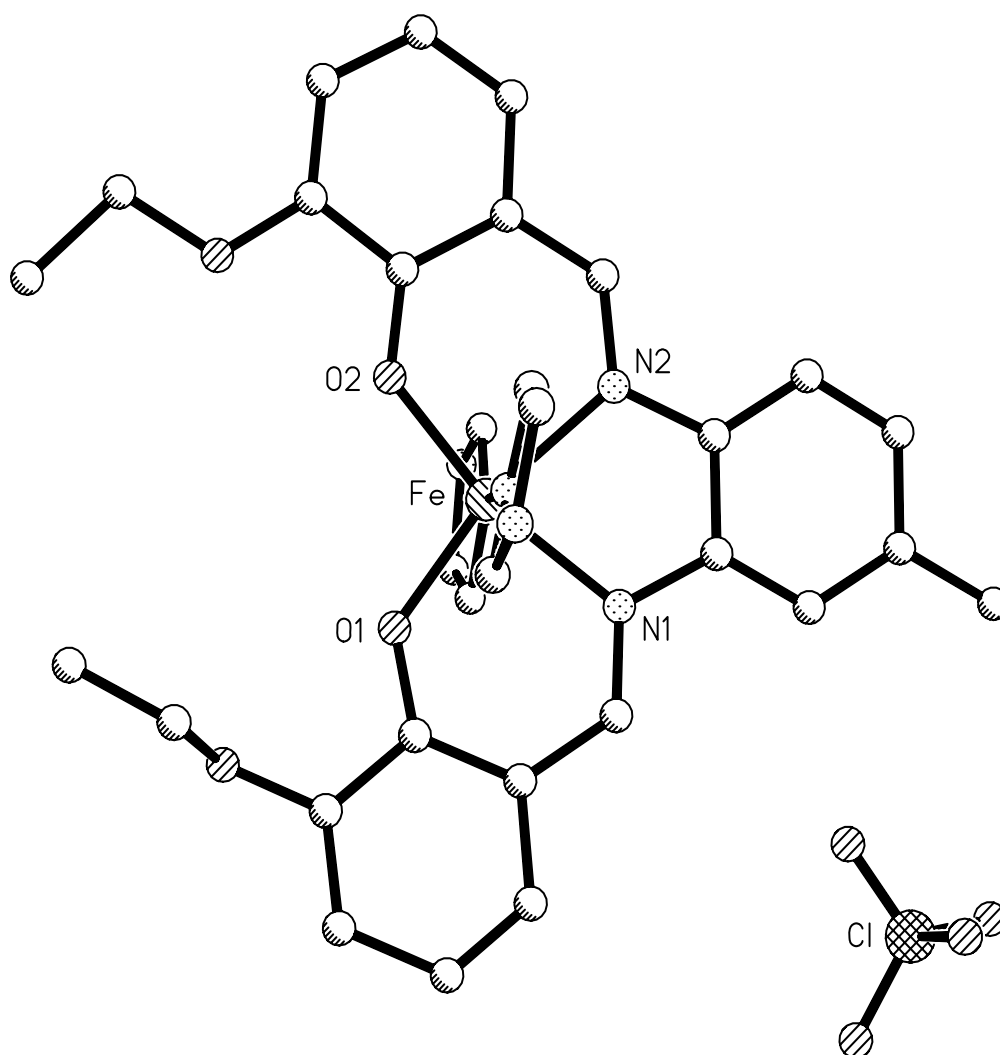
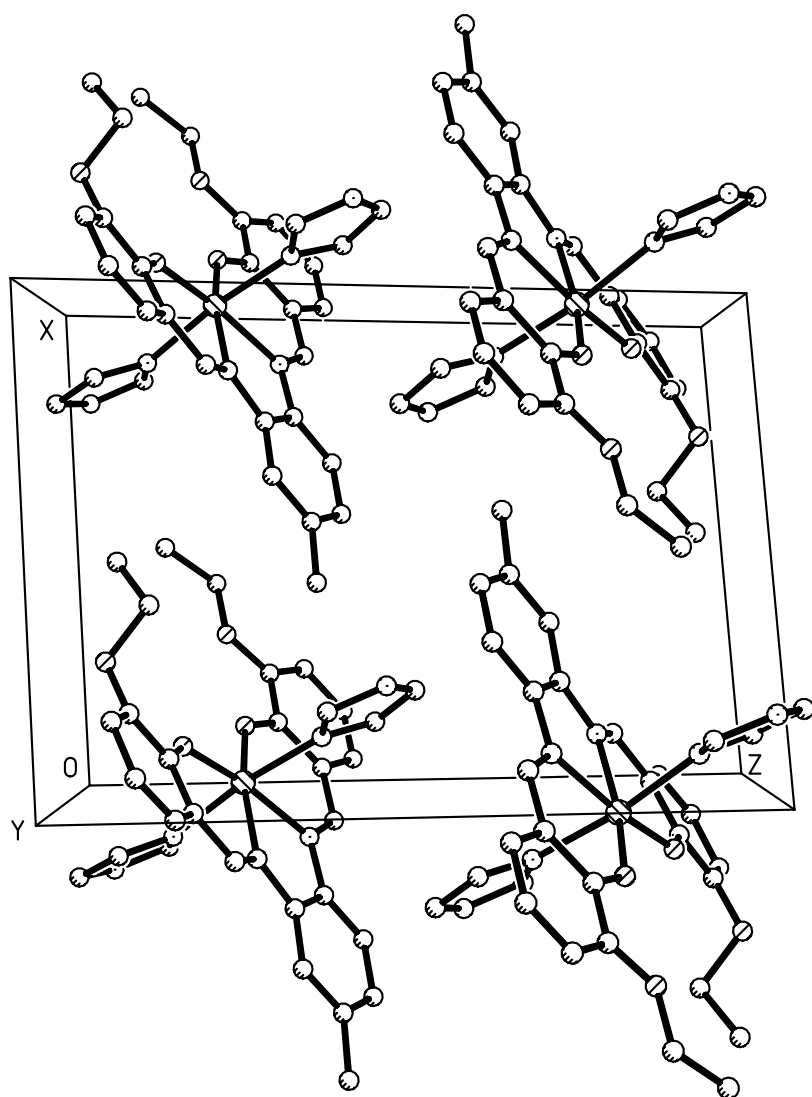


Figura 1. Estructura molecular del catión  $[\text{Fe}(3 \text{ EtO-sal-3,4-t)imd}_2]^+$ .



**Figura 2.** Estructura molecular del complejo [Fe(3 EtO-sal-3,4-t)imd<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>.





**Figura 3.** Empaquetamiento molecular del complejo  $[\text{Fe}(\text{3 EtO-sal-3,4-t})\text{imd}_2]\text{ClO}_4$ .

## ESTRUCTURA CRISTALINA DEL COMPLEJO [Fe(3 MeO-sal-3,4-Cl)imd<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>.

Para la determinación de la estructura cristalina del aducto [Fe(3 MeO-sal-3,4-Cl)imd<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> se seleccionó un cristal prismático de dimensiones 0.1x0.1x0.2 mm el cual se midió en un difractor Enraf-Nonius CAD-4. Las dimensiones de la celdilla unidad fueron determinadas a partir de las posiciones angulares de 25 reflexiones ( $12 \leq \theta \leq 21^\circ$ ) y refinadas por el método de mínimos cuadrados. Las intensidades fueron medidas usando radiación MoK $\alpha$  (0.71069 Å) monocromatizada con grafito, empleando la técnica  $\omega/2\theta$  scan. Se midieron tres reflexiones cada dos horas como chequeo de la intensidad y de la orientación., no observándose disminuciones significativas de la intensidad. Se midieron un total de 3965 reflexiones en el intervalo  $1.82 \leq \theta \leq 27.50$ , de las cuales 3808 fueron no equivalentes por simetría y 1721 fueron consideradas observadas con la condición  $I \geq 2 \sigma(I)$  y corregidas de polarización y Lorentz.

La estructura fue resuelta por método de Patterson usando el programa SHELXS<sup>77</sup> y se refinó por mínimos cuadrados, con el programa SHELXS93<sup>78</sup>, usando 2612 reflexiones. La función minimizada fue  $\sum w | |F_o| - |F_c| |^2$ , donde  $w = [\sigma^2(I) + (0.1172 P)^2 + 14.996P]^{-1}$  y  $P = (|F_o|^2 + 2 |F_c|^2) / 3$ ,  $f$ ,  $f'$  y  $f''$  fueron tomadas de las tablas<sup>79</sup>. El mapa final de diferencias de Fourier exhibe un máximo de 0.972 y un mínimo de -0.435 eÅ<sup>-3</sup>. El factor de acuerdo R fue de 0.064 (wR= 0.061) para todas las reflexiones observadas. El número de parámetros refinados fue de 256. Los parámetros cristalográficos están recogidos en la tabla 1.

### Discusión de la estructura del comp 5

Análogamente a los compuestos 2 y 6, el compuesto 5 consiste en un complejo catiónico hexacoordinado con dos moléculas de imidazol en posiciones apicales, un anión perclorato no coordinado y una molécula de agua de cristalización. La molécula es centrosimétrica, el sustituyente Cl y el anión perclorato están desordenados en dos posiciones equivalentes por simetría y ha sido resuelto con factor de ocupación de 0.5.

El entorno de coordinación del Fe(III) análogamente a los compuestos 2 y 6 tiene una geometría octaédrica con los dos átomos de oxígeno en posición *cis*, aunque en este caso prácticamente no hay distorsión en el octaedro, presentando únicamente una ligera desviación respecto del octaedro ideal como se puede apreciar en los valores de los ángulos de enlace

O(1)(i)-Fe-N(3) y N(1)-Fe-N(1)(i) que son respectivamente  $177.94(8)^\circ$  y  $179.77(10)^\circ$ , muy próximos a  $180^\circ$  correspondiente a un octaedro ideal. El átomo de Fe(III) se encuentra ubicado en el plano definido por los átomos O(1), O(1)(i), N(3) y N(3)(i) a una distancia de 0.005 Å.

Las distancias Fe-O encontradas para este complejo de 1.873(2) Å son próximas aunque ligeramente inferiores a las distancias media Fe-O encontradas para el comp. 2 ( $\approx 1.90$  Å) y para el comp.6 ( $\approx 1.94$  Å), lo cual viene a confirmar lo que ya indicábamos en la introducción de este capítulo, que las distancias Fe-O no están prácticamente afectadas por el estado de spin del Fe(III). En cambio en las longitudes de enlace Fe-N se observa el acortamiento esperado para un complejo bajo spin como el que nos ocupa respecto a los complejos de alto spin 2 y 6. Las distancias Fe-N(3) y Fe-N(1) son 1.902(2) Å y 1.984(5) Å respectivamente, considerablemente menores a las encontradas para los complejos 2 y 6 (ver tabla...) para los cuales las distancias medias Fe-N<sub>imínico</sub> encontradas son 2.10 Å y 2.14 Å respectivamente, y las distancias medias Fe-N<sub>imidazol</sub> son 2.15 y 2.12 Å para los complejos 2 y 6 respectivamente, siendo la variación media en la distancia Fe-N de estos complejos respecto del 5 de aproximadamente 0.18 Å ( $\Delta$ Fe-N) Å. Las distancias Fe-N encontradas para el complejo son similares a las descritas en la bibliografía para complejos de bases de Schiff análogos de bajo spin, tal como puede observarse en la tabla....., basándonos en esto podemos afirmar nuestro compuesto es también de bajo spin, lo cual quedó confirmado por medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura las cuales revelan que efectivamente se trata de un complejo bajo spin en todo el intervalo de temperatura estudiado (ver figura..Gráfica  $\chi.T$  vs T). En la tabla... se recogen los valores encontrados para las longitudes de enlace en la esfera de coordinación del Fe(III) para los complejos estudiados por nosotros así como una serie de valores bibliográficos para complejos hexacoordinados de Fe(III) similares a los nuestros a modo comparativo, en ella puede observarse estas diferencias en las longitudes Fe-N de un complejo alto spin respecto de un compuesto bajo spin, permitiendo además la comparación entre nuestros complejos y similares de mismo estado de spin.

**Tabla** ... Longitudes de enlace(Å) y ángulos de enlace ( $^\circ$ ) seleccionados en la esfera de coordinación del Fe(III) para el compuesto 5.

Fe-N(1)	1.984(5)
Fe-N(3)	1.902(5)
Fe-O(1)	1.865(4)

O(1)(i)-Fe-O(1)	82.9(2)	O(1)(i)-Fe-N(1)	89.5(2)
O(1)(i)-Fe-N(3)	178.0(2)	O(1)-Fe-N(1)	89.8(2)
O(1)-Fe-N(3)	95.3(2)	N(3)-Fe-N(1)	91.4(2)
N(3)-Fe-N(3)(i)	86.6(4)	N(3)(i)-Fe-N(1)	89.3(2)
N(1)-Fe-N(1)(i)	179.1(3)		

**Tabla** Longitudes de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) en el ligando.

a) Ligando tetradentado

O(1)-C(4)	1.305(8)	O(2)-C(5)	1.339(8)
O(2)-C(14)	1.435(8)	N(3)-C(10)	1.304(10)
N(3)-C(11)	1.414(8)	C(4)-C(9)	1.409(10)
C(4)-C(5)	1.425(10)	C(5)-C(6)	1.365(11)
C(6)-C(7)	1.41(2)	C(7)-C(8)	1.29(2)
C(8)-C(9)	1.419(12)	C(9)-C(10)	1.428(11)
C(13)-Cl(2)	1.634(8)		

b) Ligando imidazol

N(1)-C(1)	1.299(8)	N(1)-C(3)	1.375(8)
N(2)-C(2)	1.324(10)	N(2)-C(1)	1.347(9)
C(2)-C(3)	1.341(9)		

**Tabla...** Momentos magnéticos y promedio de las distancias metal-ligando (Å) para algunos complejos de hierro(III) con grupo dador N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>.

Complejo	$\mu_{\text{eff}}$	$\langle \text{Fe-N}_{\text{im}} \rangle$	$\langle \text{Fe-N}_{\text{ax}} \rangle$	$\langle \text{Fe-O} \rangle$	Ref.
[Fe(3 EtO-sal-3,4-t)imd <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub>	5.90	2.103(2)	2.146(2)	1.896(2)	c
[Fe(3 MeO-sal-1,2-prop)imd <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub>	5.90?	2.13(2)	2.12(1)	1.94(2)	c
[Fe(3 MeO-sal-3,4-Cl)imd <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	2.0?	1.902(5)	1.984(5)	1.865(4)	c
[Fe(salen)imd <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub>	5.49 <sup>a</sup>	2.067(5)	2.146(5)	1.901(4)	59

[Fe(salen)imd <sub>2</sub> ]ClO <sub>4</sub>	2.0 <sup>b</sup>	1.913	1.992	1.903	59
[Fe(salen)imd <sub>2</sub> ]BF <sub>4</sub>	5.76	2.072	2.122	1.902	59
[Fe(salen)imd <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub>	5.9	2.136(6)	2.153(5)	1.904	59
[Fe(salacen)imd <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub>	2.83	1.924(7)	2.017(7)		
	1.895(6)	26			
[Fe(acen)imd <sub>2</sub> ]BPh <sub>4</sub>	2.0?	1.899(6)	1.990(6)	1.920(5)	61
[Fe(salophen)imd <sub>2</sub> ]BPh <sub>4</sub>	5.9?	2.126(6)	2.165(6)	1.897(5)	61

<sup>a</sup> Estructura resuelta a temperatura ambiente. <sup>b</sup> Estructura resuelta a 120 K. <sup>c</sup> Este trabajo.

**Tabla..** Coordenadas atómicas ( $\times 10^4$ ) y parámetros de desplazamiento anisotrópico ( $\text{\AA} \times 10^3$ ).

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	0	1195(1)	2500	22.1 (1)
Cl(1)	1537(1)	3888(1)	779(1)	33 (1)
O(1)	-423(1)	2005(1)	1562(1)	26(1)
O(2)	-926(1)	3270(1)	625(2)	34(1)
O(3)	2174(8)	4496(5)	1010(12)	58(3)
O(4)	2037(8)	3212(6)	735(7)	38(2)
O(5)	901(1)	4116(2)	-162(2)	57(1)
O(6)	1096(2)	3789(1)	1662(2)	56(1)
O(7)	0	3167(1)	2500	5(1)
N(1)	1177(1)	1198(1)	2030(2)	26(1)
N(2)	2251(2)	1558(1)	1217(2)	38(1)
N(3)	-459(1)	400(1)	1521(2)	26(1)
C(1)	1414(2)	1720(1)	1393(2)	34(1)
C(2)	2558(2)	916(2)	1757(2)	37(1)
C(3)	1897(2)	692(1)	2266(2)	31(1)

C(4)	-931(1)	1942(1)	596(2)	26(1)
C(5)	-1223(2)	2633(1)	37(2)	30(1)
C(6)	-1751(2)	2618(2)	-980(2)	39(1)
C(7)	-2010(2)	1923(2)	-1508(2)	46(1)
C(8)	-1746(2)	1258(2)	-996(2)	39(1)
C(9)	-1199(2)	1239(1)	61(2)	29(1)
C(10)	-941(2)	512(1)	554(2)	31(1)
C(11)	-251(2)	-335(1)	1968(2)	33(1)
C(12)	-514(2)	-1026(1)	1448(3)	42(1)
C(13)	-255(2)	-1707(1)	2002(3)	57(1)
C(14)	-1170(2)	3985(2)	103(3)	44(1)
Cl(2)	-514(1)	-2576(1)	1546(1)	39(1)
O(3')	2336(9)	4366(7)	1063(11)	77(4)
O(4')	1813(9)	3136(7)	387(8)	71(3)

### Espectros infrarrojos.

Los espectros infrarrojos del complejo  $[\text{Fe}(\text{3EtO-3,4-toluen})\text{imd}_2]\text{ClO}_4$  fueron realizados en el intervalo  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  en un espectrofotometro Nicolet SPCFT-IR, dispersando la muestra con KBr .

A  $1600\text{ cm}^{-1}$  aparece una banda intensa que corresponde a la vibración del enlace imínico ( $\text{-C=N-}$ ), lo que confirma la existencia de este grupo como tal . Kovacic ha estudiado el enlace  $\text{-C=N-}$  en diecisiete salicilaldiminas y ha situado la vibración de tensión de este enlace en la zona  $1630\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$  . En los complejos esta banda se desplaza a números de onda más bajos respecto al ligando libre debido a la coordinación del nitrógeno de este grupo al metalsbasí este banda en el ligando  $\text{3EtO-sal-3,4-toluen}$  aparece a....

A  $1313\text{ cm}^{-1}$  se observa una banda que hemos asignado a la vibración de tensión del enlace C-O. La banda correspondiente a la vibración del grupo etoxido ....

Las vibraciones Fe-O y Fe-N  $440\text{-}450\text{ cm}^{-1}$  para el primero y  $390\text{-}440\text{ cm}^{-1}$  .

Las vibraciones de flexión C-H en el plano y fuera del plano de los anillos aromáticos aparecen entre  $738\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ .

## Referencias

1. Y. Tanabe y S. Sugano, *J. Phys. Soc. Jpn*, 1954, 9, 753.
2. L. Cambi and L. Szego, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1931, 64, 2591.
3. L. Cambi, A. Cagnasso, A. Atti, *Accad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fis. Mat. Natl., Rend.* 1931, 13, 809.
4. G. Maki, *J. Chem. Phys.* 1958, 28, 651-662.
5. C. J. Ballhausen, A. D. Liehr, *J. Am. Chem. Soc.* 1959, 81, 538-542.
6. P. G. Sim, E. Sinn, *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 241.
7. J. H. Ammeter, L. Zoller, J. Bachmann, E. Baltzer, E. Gamp, R. Bucher, E. Deiss, *Helv. Chim. Acta* 1981, 64, 1063.
8. W. Klaui, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1979, 700.
9. E. K. Barefield, D. H. Busch, S. M. Nelson, *Q. Rev., Chem. Soc.* 1968, 22, 457.
10. S. Haneda, K. Noriaki, Y. Yamaguchi, H. Watanabe, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1977, 42, 31.
11. M. Eibschütz, M. E. Lines, *Phys. Rev. Lett.* 1977, 39, 726.
12. S. Ramasesha, T. V. Ramakrishnan, C. N. R. Rao, *J. Phys. C* 1979, 12, 1307.
13. H. Imoto, A. Simon, *Inorg. Chem.* 1982, 21, 308.
14. P. Gülich, *Struct. Bonding (Berlin)* 1981, 44, 83.
15. P. Gülich, *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*, G. J. Long, Ed.; Plenum: New York, 1968; Vol. 4, pp 113-198.
16. H. A. Goodwin, *Coord. Chem. Rev.* 1976, 18, 293
17. E. König, *Prog. Inorg. Chem.* 1987, 35, 527.
18. E. König, G. Ritter, S. K. Kulshreshtha, *Chem. Rev.* 1985, 85, 219.
19. D. M. Adams, G. J. Long, A. D. Williams, *Inorg. Chem.* 1982, 21, 1049.
20. J. Pebler, *Inorg. Chem.* 1982, 22, 4135.
21. S. Usha, R. Srinivasan, C. N. R. Rao, *Chem. Phys.* 1985, 100, 447.
22. P. Gülich, A. Hauser, *Coord. Chem. Rev.* 1990, 97, 1.
23. Y. Nishida, S. Oshio, S. Kida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1977, 50, 119.
24. H. Oshio, Y. Maeda, Y. Takasima, *Inorg. Chem.* 1983, 22, 2684.
25. B. J. Kennedy, A. C. McGrath, K. S. Murray, B. W. Skelton, A. H. White, *Inorg. Chem.*, 1987, 26, 483.
26. Y. Maeda, Y. Takasima, N. Matsumoto, A. Ohyoshi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1986, 1115.

27. B. J. Kennedy, A. C. McGrath, K. S. Murray, M. R. Snow, *Inorg. Chem.* 1985, 24, 1647.
28. Y. Maeda, N. Tsutsumi, Y. Takashima, *Inorg. Chem.* 1984, 23, 2440.
29. W. D. Federer, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* 1984, 23, 3861.
30. W. D. Federer, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* 1984, 23, 3870.
31. M. D. Timken, C. E. Strouse, S. M. Soltis, S. A. Daverio, D. N. Hendrickson, A. M. Abdel-Mawgoud, S. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 395.
32. M. S. Haddad, M. N. Lynch, W. D. Federer, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, 1981, 20, 123.
33. M. S. Haddad, W. D. Federer, M. N. Lynch, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, 1981, 20, 131.
34. M. D. Timken, A. M. Abdel-Mawgoud, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* 1986, 25, 160.
35. M. D. Timken, D. N. Hendrickson, E. Sinn, *Inorg. Chem.* 1985, 24, 3947.
36. P. G. Sim, E. Sinn, R. H. Petty, C. N. Merrill, L. J. Wilson, *Inorg. Chem.* 1981, 20, 1213.
37. R. H. Petty, E. V. Dose, M. F. Tweedle, L. J. Wilson, *Inorg. Chem.* 1978, 17, 1064.
38. H. Oshio, K. Kitazaki, J. Mishiro, N. Kato, Y. Maeda, Y. Takashima, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1987, 1341.
39. N. Matsumoto, S. Ohta, C. Yoshimura, A. Ohyoshi, S. Kohata, H. Okawa, Y. Maeda, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1985, 2575.
40. E. V. Dose, K. M. M. Murphy, L. J. Wilson, *Inorg. Chem.* 1976, 15, 2622.
41. E. Sinn, G. Sim, E. V. Dose, M. F. Tweedle, L. J. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* 1978, 100, 3375.
42. R. A. Binstead, J. K. Beattie, T. G. Dewey, D. H. Turner, *J. Am. Chem. Soc.* 1980, 102, 6442.
43. W. R. Scheidt, D. K. Geiger, K. J. Haller, *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104, 495.
44. W. R. Scheidt, D. K. Geiger, R. G. Hayes, G. Lang, *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 2625.
45. D. K. Geiger, Y. J. Lee, W. R. Scheidt, *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 6339.
46. A. J. Conti, R. K. Chadha, K. M. Sena, A. L. Rheingold, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* 1993, 32, 2670.
47. M. M. Maltempo, T. H. Moss, *Q. Rev. Biophys.* 1976, 9, 81.



48. M. H. Emptage, R. Zimmerman, L. Jr. Que, E. Münck, W. d. Hamilton, W. H. Orme-Johnson, *Biochim. Biophys. Acta* 1977, 495, 12.
49. C. Messana, M. Cerdonio, P. Shenkin, R. W. Noble, G. Fermi, R. N. Perutz, M. F. Perutz, *Biochemistry* 1978, 17, 3653.
50. P. M. Champion, E. Münck, P. G. Debrunner, P. F. Hollenberg, L. P. Hager, *Biochemistry* 1973, 12, 426.
51. H. J. Dyson, J. K. Beattie, *J. Biol. Chem.* 1982, 257, 2267.
52. M. T. Fisher, S. G. Sligar, *Biochemistry* 1987, 26, 4797.
53. W. L. Backes, S. G. Sligar, J. B. Schenkman, *Biochemistry* 1982, 21, 1324.
54. P. P. Tamburini, G. G. Gibson, W. L. Backes, S. G. Sligar, J. B. Schenkman, *Biochemistry* 1984, 23, 4526.
55. P. Gülich, *Chemical Mössbauer Spectroscopy*; R. H. Herber, De., Plenum: New York, 1984; pp 27-64.
56. D. F. Wilson, P. L. Dutton, M. Erecinska, J. G. Lindsay. N. Sato, *Acc. Chem. Res.* 1972, 5, 234.
57. W. R. Scheidt, C. A. Reed, *Chem. Rev.* 1981, 81, 543.
58. J. P. Collman, T. N. Sorrell, K. G. Hodgson, A. K. Kulshrestha, C. E. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99, 5180.
59. B. J. Kennedy, G. D. Fallon, B. M. K. G. Gatehouse, K. S. Murray, *Inorg. Chem.* 1984, 23, 580.
60. N. J. Hair, J. K. Beatti, *Inorg. Chem.* 1977, 16, 245.
61. Y. Nishida, K. Kino, S. Kida, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1987, 1157.
62. T. Ito, M. Sugimoto, H. Ito, K. Toriumi, H. Nakayama, W. Mori, M. Sekizaki, *Chem. Lett.*, 1983, 121.
63. J. G. Leipoldt, P. Coppens, *Inorg. Chem.*, 1973, 12, 2269.
64. P. Ganguli, P. Gülich. E. W. Müller, W. Irlner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1981, 441.
65. Y. Maeda, N. Tsutsumi, Y. Takashima, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.*, 1985, 93, 253.
66. E. W. Müller, H. Spiering, P. Gülich, *Chem. Phys. Lett.*, 1982, 93, 567.
67. Y. Maeda, H. Oshio, K. Toriumi, Y. Takashima, S. Chemboi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1991, 1227.
68. B. Gallois, J. Real, C. Hauw, J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.* 1990, 29, 1152.

69. J. A. Real, M. C. Muñoz, E. Andrés, T. Granier, B. Gallois, *Inorg. Chem.* 1994, 33, 3587.
70. Y. Nishida, K. Kino, S. Kida, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1987, 1957.
71. E. V. Dose, K. M.M. Murphy, L. J. Wilson, *Inorg. Chem.* 1976, 2622.
72. M. Gerloch, J. Lewis, F. E. Mabbs, A. Richards, *J. Chem. Soc. A*, 1968, 112.
73. G. M. Sheldrick, *Shelxs86*. Program for the solution of crystal structures from X-ray diffraction data, University of Göttingen, Germany, 1986.
74. N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr.* 1983, A39, 158.
75. W. H. Zachariasen, *Acta Crystallogr.*, 1963, 16, 1139.
76. Y. Nishida, H. Okawa,.... *J. Am. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1987, 3055.
77. G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, 1990, A46, 467.
78. G. M. Sheldrick, 1990, en preparación.
79. *International Tables of X-Ray Crystallography*, 1974, De. Kynoch press, Vol. IV, pag 99-100 y 149.

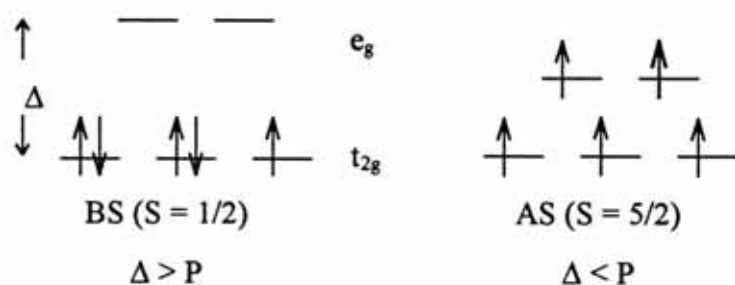
**VII. SÍNTESIS, ESTRUCTURA Y PROPIEDADES  
MAGNÉTICAS DE COMPLEJOS DEL TIPO  
[Fe(Schiff base)L<sub>2</sub>]Y**

## VII.1. Introducción

### VII.1.1. Conceptos básicos de la transición de spin

Cuando un ion metálico de configuración comprendida entre  $3d^4$  y  $3d^7$  se encuentra en un campo de ligandos octaédrico, su estado fundamental puede ser bajo spin (BS) o alto spin (AS), dependiendo de la magnitud de la diferencia energética entre los orbitales  $t_{2g}$  y  $e_g$  o intensidad del campo de los ligandos  $\Delta$  y de la energía media de apareamiento electrónico  $P$ . Así, para  $\Delta \gg P$  (complejos de campo fuerte) el estado fundamental es aquel para el cual los electrones  $d$  ocupan primero los orbitales  $t_{2g}$  de más baja energía y si hay más de seis electrones, los restantes ocuparán también los orbitales  $e_g$  de energía más alta. El estado fundamental en este caso será bajo spin (BS). Por otra parte, para  $\Delta \ll P$  (complejos de campo débil) se obedece la regla de Hund, resultando un estado fundamental alto spin (AS) con la misma multiplicidad de spin que el ion metálico libre.

Las configuraciones electrónicas correspondientes a estas dos situaciones para el caso particular de un complejo octaédrico  $d^5$  son esquematizadas en la figura 1.



**Figura 1.** Configuraciones AS y BS para un ion  $d^5$  en un campo octaédrico.

Como puede apreciarse en la figura 1 en la configuración alto spin AS o configuración de campo débil ( $S = 5/2$ ), los tres orbitales  $t_{2g}$  y los dos  $e_g$  están ocupados con un solo electrón, siendo la configuración  $t_{2g}^3 e_g^2$  y cumpliéndose, por tanto, la regla de Hund. En la configuración bajo spin BS o configuración de campo fuerte ( $S = 1/2$ ), los cinco electrones están dispuestos en los orbitales  $t_{2g}$ , estando desocupados los orbitales  $e_g$ , resultando la configuración  $t_{2g}^5$ .

En la tabla 1 se recogen los términos correspondientes al estado fundamental para los iones  $d^n$ ,  $n = 4-7$  en un campo de simetría octaédrica.

**Tabla 1.** Estado fundamental de los iones  $d^n$ ,  $n = 4 - 7$ , en un campo octaédrico.

ion	$\Delta \gg P$	$\Delta \ll P$
$d^4$	${}^3T_{1g}$	${}^5E_g$
$d^5$	${}^2T_{2g}$	${}^6A_{1g}$
$d^6$	${}^1A_{1g}$	${}^5T_{2g}$
$d^7$	${}^2E_g$	${}^4T_{1g}$

Cuando la fuerza del campo de los ligandos  $\Delta$  es aproximadamente del mismo orden de magnitud que la energía de apareamiento electrónico  $P$ , las formas AS y BS pueden interconvertirse para dar lugar a una transición de spin  $BS \leftrightarrow AS$ , cuando se aplica una perturbación externa como una variación de la temperatura, presión o radiación electromagnética. Por tanto, una transición de spin, también llamada equilibrio de spin o isomerismo magnético, puede ser inducida por la temperatura, por la presión o por radiación (LIESST). De todas ellas, han sido las térmicamente inducidas las más extensamente estudiadas.

El enorme interés despertado en la actualidad por el estudio de los compuestos con transición de spin, reside en su uso potencial como componentes moleculares en dispositivos electrónicos (conmutadores, dispositivos de memoria, dispositivos de representación visual etc.), debido a su naturaleza biestable.<sup>1</sup> En este sentido, en un intento por exaltar el fenómeno de la cooperatividad del fenómeno de conversión de spin y su influencia sobre la brusquedad, la histéresis o la temperatura crítica de la transición con el fin de diseñar nuevos materiales que puedan ser usados en dispositivos electrónicos moleculares, el interés en este tipo de sistemas se ha desplazado desde el estudio de los complejos mononucleares hacia el diseño de complejos polinucleares mediante el uso de ligandos orgánicos puente apropiados, aumentando con ello las interacciones intermoleculares.

### VII.1.2. Sistemas que presentan transición de spin

El fenómeno de la transición de spin también llamado equilibrio de spin o isomerismo magnético fue observado por primera vez hace más de sesenta años por Cambi y colaboradores<sup>2,3</sup> en los complejos tris(ditiocarbamato) de Fe(III), para los cuales observaron cambios drásticos en la susceptibilidad magnética al variar la temperatura y estados electrónicos con ocupaciones fuertemente dependientes de la temperatura. Maki<sup>4</sup> y Ballhausen<sup>5</sup> veinticinco años más tarde aplicaron la teoría del campo cristalino a éstos y otros compuestos similares, atribuyendo el comportamiento magnético a un cambio desde el estado AS, correspondiente a una configuración electrónica de campo débil al estado BS, configuración de campo fuerte.

Hace ahora más de treinta años fue descubierto el primer complejo<sup>6</sup> de Fe(II), Fe(phen)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub> donde phen=1, 10 fenantrolina, que presentaba una transición de spin térmicamente inducida  ${}^5T_{2g}(O_h) \leftrightarrow {}^1A_{1g}(O_h)$ . Esto marcó el inicio de una investigación muy activa sobre este fenómeno, tanto en estado sólido como en solución. Actualmente, se sabe que una gran variedad de complejos de diferentes metales, estados de oxidación y ligandos exhiben transición de spin. Los complejos de metales de transición de la primera serie con configuraciones electrónicas comprendidas entre  $3d^4$  y  $3d^7$  (y también  $d^8$  cuando la simetría es menor que la octaédrica), son susceptibles a presentar transición de spin, el cual ha sido observado en complejos de Mn(III) ( $d^4$ ),<sup>7</sup> Mn(II) ( $d^5$ ),<sup>8</sup> Co(III) ( $d^6$ )<sup>9</sup> y Co(II) ( $d^7$ ),<sup>10</sup> en sólidos inorgánicos de Mn(III),<sup>11</sup> Fe(II)<sup>12</sup> o Co(III)<sup>13</sup> y para clusters de niobio<sup>14</sup> (tales como Nb<sub>6</sub>I<sub>11</sub> y HNb<sub>6</sub>I<sub>11</sub>). El primer compuesto de Cr(III)<sup>15</sup> con transición de spin térmicamente inducida ha sido descrito en 1989.

Las transiciones en complejos de Ni(II) ( $d^8$ )<sup>16</sup> implican: a) cambios conformacionales entre isómeros plano cuadrados (diamagnéticos) y tetraédricos (paramagnéticos); b) cambios en el índice de coordinación, por ejemplo, entre penta- y hexacoordinados (paramagnéticos) y plano cuadrados (diamagnéticos).

Recientemente, Adams *et al.*<sup>17</sup> han aislado el complejo de cobalto (II) [Co(semiquinonato)<sub>2</sub>] que presenta la particularidad de que la transferencia electrónica interna sobrepasa los límites del ion metálico alojándose el electrón en el orbital molecular  $\pi^*$  del radical, lo que conlleva una oxidación reversible del Co(II) (AS) a Co(III) (BS) acompañada de un cambio de spin  $S = 3/2 \leftrightarrow S = 0$ .

De todos los sistemas mencionados, los complejos de Fe(II), Fe(III) y Co(II) son los que presentan el fenómeno de transición de spin con mayor frecuencia, aunque ocasionalmente también lo exhiben el Ni(II), Co(III) y Mn(III).

El campo de los ligandos necesario para provocar el apareamiento de spins en los complejos penta- o hexacoordinados de Fe(II), Fe(III) y Co(II) sigue el siguiente orden:<sup>18</sup>

$$\Delta [\text{Fe(III)}] > \Delta [\text{Co(II)}] > \Delta [\text{Fe(II)}]$$

En consecuencia, el tipo de ligandos susceptible de dar lugar a una transición de spin es diferente para cada catión. A continuación se dan los entornos más comunes que satisfacen la condición de transición de spin para el Fe(III), Co(II) y Fe(II):

- Fe(III): N<sub>6</sub>, N<sub>3</sub>O, N<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>, N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>, N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, S<sub>3</sub>O<sub>3</sub> ...
- Co(II): N<sub>6</sub>, N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, N<sub>4</sub>P, N<sub>2</sub>PX<sub>2</sub>, NP<sub>2</sub>X<sub>2</sub> (X = Cl, Br), N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>
- Fe(II): N<sub>6</sub> (iminas), (P<sub>4</sub>X, P<sub>4</sub>X<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>N<sub>2</sub>X, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sup>\*</sup> (X = Cl, Br) <sup>\*</sup> muy pocos ejemplos

De lo anterior se deduce que el Fe(II) es uno de los cationes que muestra una mayor selectividad a la hora de aceptar átomos dadores como entorno para una transición de spin. Este hecho puede atribuirse, en gran medida, a la gran facilidad con que el Fe(II) se oxida en un sistema del tipo de bases de Schiff.

Dentro de los complejos con transición de spin han sido los de Fe(II) los más extensamente estudiados como queda reflejado en varias revisiones bibliográficas.<sup>19, 20, 21-25</sup> En concreto, el grupo de Gütllich ha sido uno de los que más ha investigado sobre el fenómeno, fundamentalmente en compuestos con Fe(II).

Gütllich *et al.*<sup>26, 27</sup> descubrieron en 1984 un nuevo efecto cuando estudiaban transiciones de spin en el complejo de hierro (II) [Fe(ptz)<sub>6</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (ptz = 1-propiltetrazol). Este complejo muestra una transición térmicamente inducida <sup>1</sup>A<sub>1g</sub> (BS) ↔ <sup>5</sup>T<sub>2g</sub> (AS) a ~ 130 K. Al irradiar los cristales de este compuesto con luz verde a 10 K tuvo lugar una conversión BS → AS, y el estado termodinámicamente estable BS se convirtió en un estado metaestable AS que mostraba tiempos de vida extremadamente largos, del orden de días, por debajo de 50 K. Estos autores designaron este fenómeno LIESST (en inglés "Light-Induced Excited Spin State Trapping"). Más tarde, estos mismos autores encontraron que

el proceso era reversible (Reverse-LIESST) y la conversión AS  $\rightarrow$  BS era posible a 10 K usando luz roja.<sup>28</sup> Estos dos fenómenos LIESST and Reverse-LIESST han sido posteriormente observados en varios sistemas de hierro (II) con transición de spin.<sup>29-32</sup> Gütlich *et al.*<sup>25</sup> en una reciente revisión cita numerosos ejemplos de este fenómeno en compuestos de hierro (II).

Un nuevo fenómeno recientemente descubierto es el denominado LD-LISC (Ligand-Driven Light-Induced Excited Spin Changes)<sup>33</sup> que conduce a una transferencia reversible y cuantitativa entre dos estados de spin por una isomerización fotoquímica.

En estos dos fenómenos (LIESST y LD-LISC) se fundamenta básicamente la utilización de los compuestos con transición de spin como dispositivos electrónicos.

### VII.1.3. Técnicas experimentales utilizadas en el estudio de la transición de spin

Son numerosas las técnicas utilizadas para el estudio de los sistemas con transición de spin, a continuación citaremos las más importantes:

- Espectroscopía Mössbauer de <sup>57</sup>Fe, muy útil para el seguimiento de la transición de spin en sistemas de Fe(II), porque los tiempos de relajación del Fe(II) (AS) y Fe(II) (BS) son mayores que el tiempo de resolución del método Mössbauer ( $10^{-7}$  s), dando lugar a unas líneas de resonancia con una buena resolución. Por el contrario, para la transición de spin en complejos de Fe(III) AS(<sup>6</sup>A<sub>1g</sub>)  $\leftrightarrow$  BS(<sup>2</sup>T<sub>2g</sub>), los tiempos de relajación para los estados alto y bajo spin, se aproximan frecuentemente al tiempo de relajación Mössbauer y consecuentemente encontramos un fuerte ensanchamiento en las líneas de resonancia, complicando la evaluación de los datos y haciendo difícil de distinguir el estado puro alto spin del puro bajo spin. Si el espectro Mössbauer muestra dos dobletes cuadrupolares bien resueltos con intensidades dependientes de la temperatura, existen dos isómeros de spin con tiempos de vida mayores que  $10^{-7}$  s. Uno de estos dobletes es asociado a las moléculas BS y otro a las moléculas AS. Si el espectro presenta una buena resolución esta técnica permite conocer simultáneamente y de manera independiente la fracción de moléculas en cada uno de los estados de spin.
- Medidas de las susceptibilidades magnéticas tanto de sólidos (utilizando una balanza tipo Faraday, un magnetómetro tipo Foner o un magnetómetro SQUID) como de líquidos (medidas con el método de Evans) en función de la temperatura. Esta es la técnica más



ampliamente utilizada en el estudio del fenómeno de la transición de spin. En sistemas con transición de spin, tanto en estado sólido como líquidos, las susceptibilidades magnéticas son una función de las fracciones molares de las moléculas alto spin ( $\gamma_{AS}$ ) y de bajo spin ( $\gamma_{BS}$ ), siendo  $\gamma_{BS}=1-\gamma_{AS}$  y vienen dadas por la expresión:

$$\chi(T) = \gamma_{AS}\chi_{AS} + (1 - \gamma_{AS})\chi_{BS}$$

Si son conocidas las susceptibilidades magnéticas para un determinado sistema asociadas al estado alto spin y bajo spin,  $\chi_{AS}$  y  $\chi_{BS}$ , respectivamente,  $\gamma_{AS}(T)$  y  $\gamma_{BS}(T)$  pueden ser determinados. Estos parámetros son muy utilizados en el estudio de la transición de spin en función de la temperatura. La curva  $\gamma_{AS}(T)$  vs T puede adoptar formas muy diversas, según el tipo de transición que tenga lugar. La forma de estas curvas en estado sólido está muy influenciada por las interacciones de tipo cooperativo entre las moléculas de los complejos, que son consecuencia de la propagación de los cambios estructurales intramoleculares a nivel de todo el cristal. En cambio, en la fase líquida estas interacciones son insignificantes, y la curva  $\gamma_{AS}(T)$  vs T es siempre descrita por una simple ley de Boltzmann.

- Espectroscopía infrarroja en función de la temperatura: resulta una fuente muy valiosa de información, pues se encuentra un claro aumento en la frecuencia de tensión ion central-ligando al pasar del estado alto spin al bajo spin como consecuencia de la disminución en las longitudes de enlace ion central-ligando. Este acortamiento en las distancias de enlace al pasar de un estado AS al BS se explica debido a que los orbitales  $e_g$  de carácter antienlazante están ocupados en el estado AS para un ion Fe(II) o Fe(III), en cambio, en el estado BS estos orbitales están despopulados, dando lugar por tanto a un aumento en la fuerza del enlace para el estado BS, que se traduce en un aumento en la frecuencia de tensión de los enlaces que han experimentado un acortamiento.
- Análisis por difracción de rayos-X en monocristal efectuado por encima y por debajo de la temperatura crítica de transición de spin  $T_{1/2}$ , (temperatura a la cual  $\gamma_{AS}= 0.5$ ) ha permitido cuantificar el acortamiento en las distancias metal-ligando al pasar del estado AS al BS. Así para sistemas de Fe(II) con transición de spin las distancias de enlace Fe-N se acortan aproximadamente 20 pm (0.2 Å) al pasar desde el estado alto spin al estado

bajo spin,<sup>16</sup> lo que supone un 10 % de la longitud de enlace y un 5 % del volumen de la celdilla unidad aproximadamente. Además de los cambios en las longitudes de enlace asociados a la transición de spin, este tipo de análisis estructural también permite detectar si existe un cambio en la estructura cristalina, es decir, en el grupo espacial, asociado a la transición. Se encuentra que las transiciones de spin de tipo gradual normalmente proceden sin cambios estructurales, en cambio, las transiciones abruptas están frecuentemente asociadas con cambios estructurales, que van a menudo acompañadas por fenómenos de histéresis térmica. Además de la difracción de rayos-X, también la difracción de neutrones y EXAFS tanto en polvo como en monocristal son técnicas muy valiosas en el estudio en estado sólido del fenómeno de la transición de spin.

En cuanto a los métodos físicos utilizados en el estudio de la transición de spin, han sido muy utilizadas las medidas calorimétricas y cinéticas.

#### VII.1.4. Comportamiento de la transición de spin en estado sólido

Una transición de spin térmicamente inducida  $BS \leftrightarrow AS$  se caracteriza por una curva  $\gamma_{AS} = f(T)$ , donde  $\gamma_{AS}$  es la fracción molar de moléculas AS. La técnica más ampliamente utilizada para la obtención de estas curvas es, como hemos mencionado anteriormente, las medidas de susceptibilidad magnética molar en función de la temperatura. La susceptibilidad magnética  $\chi$  a una temperatura dada para un sistema con transición de spin es la suma de dos contribuciones correspondientes a las susceptibilidades de las moléculas AS y BS, y viene dada por la expresión:

$$\chi = \gamma_{AS} \chi_{AS} + \gamma_{BS} \chi_{BS} \quad (1)$$

Dado que  $\gamma_{BS} = 1 - \gamma_{AS}$ , la expresión anterior queda:

$$\chi = \gamma_{AS} \chi_{AS} + (1 - \gamma_{AS}) \chi_{BS} \quad (2)$$

Si se conocen los valores de  $\chi_{BS}$  y de  $\chi_{AS}$ ,  $\gamma_{AS}$  puede ser determinado de acuerdo con la expresión:

$$\gamma_{AS}(T) = \frac{(\chi - \chi_{BS})}{(\chi_{AS} - \chi_{BS})} \quad (3)$$

Dado que frecuentemente suele trabajarse con curvas  $\chi T$  vs T, la ecuación (3) puede ser también expresada como:

$$\gamma_{AS}(T) = \frac{\chi T - (\chi T)_{BS}}{(\chi T)_{AS} - (\chi T)_{BS}} \quad (4)$$

La curva  $\gamma_{AS}$  vs T puede ser deducida, por tanto, de la curva  $\chi T$  vs T según (4). Si la transición es completa  $(\chi T)_{AS}$  se asigna al valor  $\chi T$  alcanzado en la zona de temperaturas más altas y  $(\chi T)_{BS}$  al valor  $\chi T$  correspondiente a la zona de bajas temperaturas. Conocidos los valores de  $\chi T$  para distintas temperaturas podemos obtener la fracción molar de moléculas en el estado AS ( $\gamma_{AS}$ ) a dichas temperaturas que nos permitirán representar  $\gamma_{AS}$  vs T. La fracción molar de moléculas AS puede ser también deducida de las intensidades relativas de los dobletes obtenidos por espectroscopía Mössbauer y, en algunos casos, han sido determinadas a partir de las intensidades EPR en función de la temperatura.

Las transiciones de spin térmicamente inducidas en los líquidos son siempre graduales, es decir, la función de transición de spin  $\gamma_{AS}(T)$  vs T obedece una simple ley de Boltzmann. En estado sólido este tipo de curvas de transición de spin también existen, aunque, en algunos casos, el aspecto es muy diferente respecto al líquido debido a la presencia en el sólido de interacciones de tipo cooperativo. Según la forma de las curvas  $\gamma_{AS}$  vs T la transición de spin en sólidos puede clasificarse en los siguientes tipos:

- a) Transición de spin de tipo "gradual" : la transición tiene lugar de forma suave y gradual en un amplio intervalo de temperatura (varios cientos de grados Kelvin) (Fig. 2 a). Este tipo de transiciones para las cuales su comportamiento se aproxima a una estadística de Gibbs-Boltzmann son también denominadas "equilibrio de spin" o

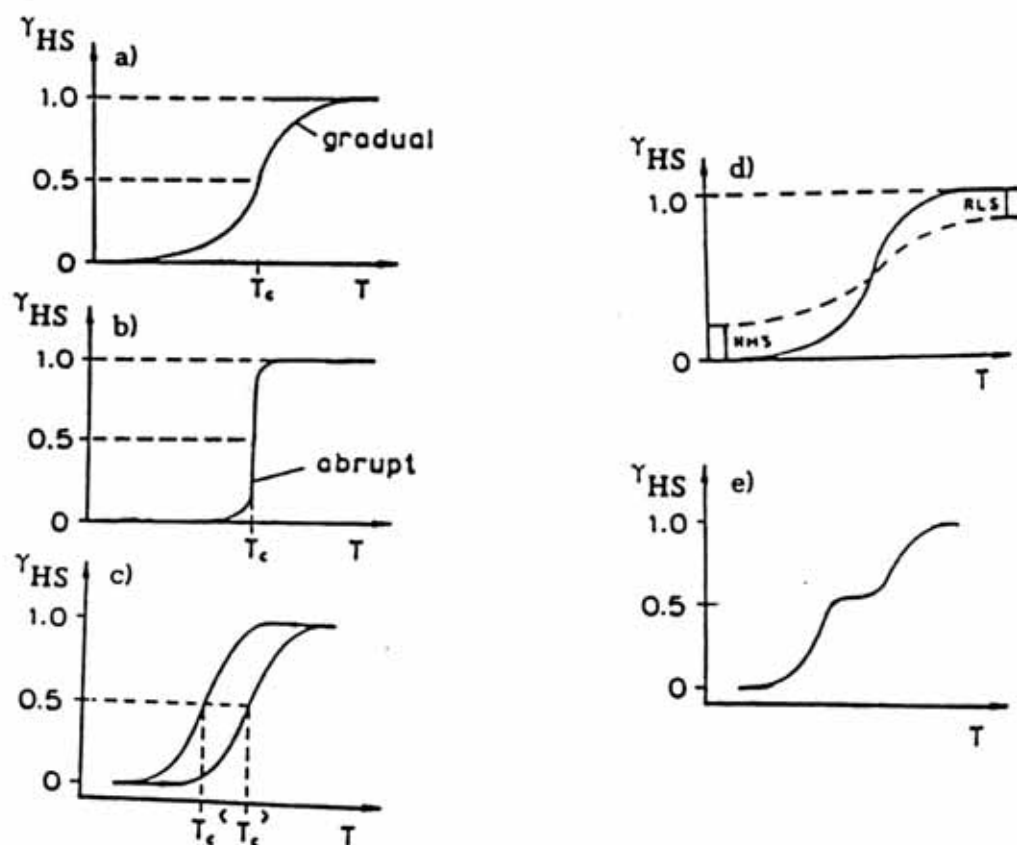
transiciones de fase de segundo orden. Las transiciones de spin en líquidos, como mencionamos anteriormente, son siempre graduales, ya que las moléculas se encuentran lo suficientemente alejadas como para interactuar entre sí.

- b) Transición de spin de tipo “abrupta”: la transición tiene lugar de manera abrupta dentro de un intervalo de temperatura de pocos grados ( $\leq 10$  K) (Fig. 2b). Esta transición es denominada también transición de fase de primer orden.
- c) La transición de spin puede ser completa si a baja temperatura  $\gamma_{AS} = 0$  y a alta  $\gamma_{AS} = 1$
- d) Transición incompleta cuando a baja temperatura  $\gamma_{AS} \neq 0$  y a alta temperatura  $\gamma_{AS} \neq 1$ , es decir hay una fracción residual de AS a baja temperatura y una fracción residual de BS a alta temperatura. Son muy frecuentes los casos en los cuales la transición a baja temperatura no es completa (Fig. 2d).
- e) Transición de spin con histéresis térmica: la curva  $\gamma_{AS}(T)$  en el sentido de aumento de la temperatura es diferente de la obtenida al disminuir la temperatura. La temperatura crítica  $T_{1/2}$  al enfriar es más baja que al calentar. (Fig. 2 c).
- f) Transición de spin en dos pasos (graduales o abruptos) (Fig. 2 e): este tipo de curva se presenta muy excepcionalmente.

Los tipos a y b pueden ser, a su vez, transiciones completas o incompletas.

En la figura 2 se representa el aspecto de la curva  $\gamma_{AS}(T)$  para cada uno de los tipos mencionados.

Las transiciones del tipo a, b y f pueden considerarse como continuas y sólo la del tipo e podría llamarse discontinua. Normalmente, las transiciones de spin de tipo continuo en el sólido no van acompañadas de cambios cristalográficos, lo que significa que la celdilla correspondiente al estado alto spin por encima de  $T_{1/2}$  ( $\gamma_{AS} = 0.5$ ) y la celdilla correspondiente al bajo spin, por debajo de  $T_{1/2}$ , tienen el mismo grupo espacial.<sup>34</sup>



**Figura 2.** Distintos tipos de comportamientos de la transición de spin en sólidos: (a) gradual ; (b) abrupta; (c) con histéresis; (d) incompleta; (e) en dos pasos.

Las transiciones de spin de tipo discontinuo, mayoritariamente van acompañadas de cambios cristalográficos,<sup>19, 20</sup> pero hay algunas excepciones. Wiehl *et al.*<sup>34</sup> encontraron que el complejo  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Br}_2 \cdot \text{EtOH}$  (2-pic= 2-(aminometil)piridina) presenta una transición de spin con histéresis, no observando cambios en el grupo espacial con la temperatura. Otro ejemplo de este tipo de complejos fue encontrado por Gallois *et al.*<sup>35</sup>, para  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  (phen= 1, 10-fenantrolina), este complejo presenta el mismo grupo espacial por debajo y por encima de  $T_{1/2} \sim 175$  K, a pesar de que la transición de spin exhibe fenómenos de histéresis.

### VII.1.5. Factores que afectan a la transición de spin

Para un complejo determinado el fenómeno de la transición de spin es extremadamente sensible a pequeñas modificaciones ya sean físicas o químicas. Dentro de las influencias de tipo físico, cabe destacar:

- a) Temperatura: Las transiciones de spin térmicamente inducidas son, como mencionamos anteriormente, las más ampliamente estudiadas. La forma alto spin es la más estable a alta temperatura ( $T > T_{1/2}$ ), mientras que la forma bajo spin lo es a baja temperatura ( $T < T_{1/2}$ ).
- b) Presión<sup>36,37</sup>: Dado que el volumen de la celda unidad disminuye al ir de una fase AS a BS, la aplicación de presión favorece al estado BS y la transición de spin tiene lugar a temperaturas más altas que a presión ambiente
- c) Campo magnético<sup>38</sup>
- d) Preparación de la muestra<sup>39</sup>: La transición de spin está considerablemente afectada por la calidad del material cristalino, el cual puede variar de una preparación a otra. Tratamientos posteriores de la muestra, como el triturado también ejercen una gran influencia. Hendrickson y colaboradores<sup>39</sup> fueron los primeros en observar el efecto de la trituración en la transición de spin. Más adelante comentaremos con más detalle este efecto en sistemas Fe(III)-N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>.
- e) Radiación electromagnética

En cuanto a las influencias de tipo químico que afectan a la transición de spin en sólidos se encuentran:

- a) Sustitución de un ligando por otro
- b) Cambios efectuados en los sustituyentes del ligando
- c) Dilución en una matriz isoestructural
- d) Aniones no coordinantes
- e) Moléculas de solvatación no coordinadas
- f) Sustitución de algún elemento de las moléculas de solvatación por isótopos
- e) Puentes de hidrógeno

En el apartado VII.1.8 de este capítulo comentaremos con más detalle la influencia de algunos de estos efectos aplicados a complejos Fe(III)-N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> derivados de bases de Schiff.



### VII.1.6. Cambios estructurales que acompañan a la transición de spin

A escala molecular la transición de spin en sistemas  $d^5$  y  $d^6$  consiste en la transferencia de dos electrones entre los orbitales  $t_{2g}$  y  $e_g$ , siendo la variación de spin  $\Delta S = 2$ . Para sistemas  $d^4$  y  $d^7$  se transfiere un único electrón ( $\Delta S = 1$ ). Los orbitales de naturaleza antienlazante  $e_g$  para sistemas  $d^4 - d^6$  están desocupados en el estado BS, y para sistemas  $d^7$  es más alta la ocupación de estos orbitales en el estado AS, es decir, al pasar de una fase AS a una BS se produce una desocupación total o parcial de los orbitales antienlazantes  $e_g$  a costa de una mayor población de los orbitales enlazantes  $t_{2g}$ . Por ello, es de esperar una disminución en el valor de las distancias de enlace metal-ligando, al pasar de un estado AS a un estado BS, tanto más apreciable, cuanto mayor sea el número de electrones que se intercambie. Estas variaciones en las distancias de enlace están en el intervalo 0.14 - 0.24 Å para los compuestos de hierro (II) y entre 0.11 - 0.15 Å para los compuestos de hierro (III), ambos con  $\Delta S = 2$ . Para el Co(II), con  $\Delta S = 1$ , se encuentran en el intervalo 0.09 - 0.11 Å.

La reducción o incremento que experimentan las longitudes de enlace metal-ligando, llevan consigo reordenaciones estructurales a nivel molecular, imponiendo pequeños giros y desplazamientos de los ligandos.

Los cambios estructurales que acompañan al proceso de interconversión del estado de spin han sido observados en una serie de estudios cristalográficos existentes en la literatura.<sup>40-47</sup> Así pues, para complejos de hierro (III) con bases de Schiff se encuentra que la distancia de enlace hierro-nitrógeno es la más fuertemente afectada por el cambio de spin: la distancia Fe-N imino está comprendida en el intervalo 2.00-2.10 Å y 1.93-1.96 Å, respectivamente para los estados AS y BS. E. König en una interesante revisión<sup>19</sup> sobre los cambios estructurales asociados con la transición de spin, cita numerosos ejemplos de complejos de hierro (III) con porfirinas, tris(ditiocarbamato) y bases de Schiff. También los complejos de hierro (II) y cobalto (II) son tratados en esta revisión.

A pesar de la gran cantidad de datos estructurales existentes en la bibliografía para complejos de alto y de bajo spin de hierro (III), no son muy numerosos los estudios cristalográficos de un mismo compuesto con transición de spin, a temperaturas por encima y por debajo de la temperatura crítica,<sup>48-51</sup> y la mayoría de ellos son relativos a trabajos muy

recientes (posteriores a 1990), en los que, por lo general, en casi todos ellos se aporta la determinación estructural a dos o más temperaturas, por encima y por debajo de  $T_{1/2}$ .

### VII.1.7. Mecanismo de la transición: aspectos termodinámicos

Trataremos a continuación el aspecto termodinámico de la conversión de spin, para un conjunto de moléculas que supondremos independientes. Para un equilibrio entre las formas de spin alto y spin bajo (isómeros de spin):



la energía libre de Gibbs ( $G$ ) nos proporciona la estabilidad relativa de cada una de las fases

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (6)$$

donde

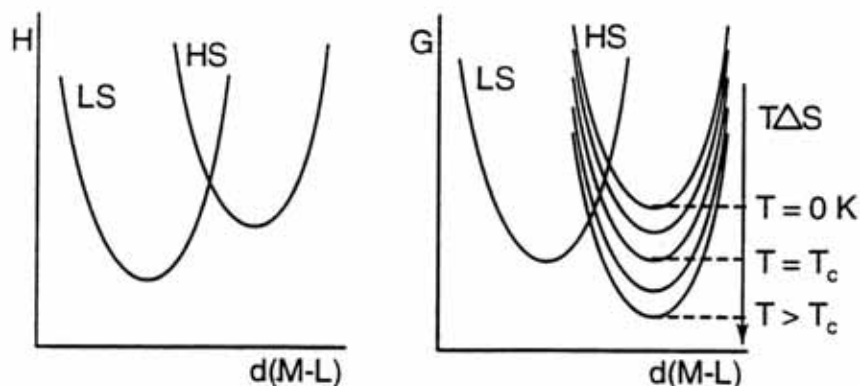
$$\Delta H = H_{AS} - H_{BS} \quad \Delta S = S_{AS} - S_{BS} \quad (7)$$

Dos son los factores que afectan al sistema:

- $\Delta H > 0$ : la variación de entalpía es desfavorable, debido a una menor estabilidad energética de la fase AS como consecuencia de sus mayores distancias de enlace (se pueblan los orbitales  $e_g$  antienlazantes) (figura 3 a).
- $\Delta S > 0$ : la variación de entropía es favorable; aunque a continuación analizaremos las distintas composiciones de cada término, es lógico pensar que el estado AS posea una mayor entropía, debido a su mayor volumen.

De lo anterior se deduce que si los dos factores actúan de manera opuesta, es la temperatura la variable que pondera la relación entre ambos. A bajas temperaturas dominará el término entálpico y el equilibrio se desplazará hacia la fase BS. A temperaturas más altas ocurre el fenómeno contrario y la fase AS es la más estable (figura 3b).





**Figura 3.** Curvas energéticas H, G: (a) Variación de la entalpía con la distancia metal-ligando; (b) Variación de la energía libre con la temperatura y la distancia M-L.

Para una temperatura determinada que denominaremos  $T_{1/2}$  (temperatura crítica), la variación de energía libre de Gibbs es nula, lo que significa que nos encontramos en el equilibrio y que coexisten los dos isómeros de spin al 50%.

$$\Delta G = 0 \Rightarrow \Delta H = T_{1/2} \Delta S \Rightarrow T_c = \frac{\Delta H}{\Delta S} \quad (8)$$

Que  $\Delta G = G_{AS} - G_{BS} = 0$  implica que ambas fases son equienergéticas, pero en energía libre, no en entalpía (que es un valor fijo y en principio independiente de la temperatura [figura 3 a]).<sup>20</sup>

Tal como se muestra en la figura 3 (b), a 0 K la energía libre y la entalpía coinciden, pero en cuanto aumentamos la temperatura, la energía libre de cada estado comienza a disminuir de manera que ambas se van acercando hasta que tras igualarse para  $T_{1/2}$ , la fase AS es de menor energía y es la forma estable.

Se debe puntualizar que la energía libre se hace eco de todos los tipos de energías accesibles por la molécula, y es ese conjunto el que experimenta la variación. Así pues, la molécula no modifica su energía electrónica ( $E_p$ ), sino que adquiere distintos estados

vibracionales en función de la temperatura. Es el número de estados vibracionales lo que nos produce una mayor o menor entropía.

En el transcurso de una conversión  $BS \leftrightarrow AS$  se comienza poblando los niveles vibracionales inferiores del estado de spin bajo ( $v_{BS}^0$ ), a medida que la temperatura se eleva, estados superiores comienzan a ser accesibles y la entropía aumenta. Alcanzada una determinada temperatura ( $T_{1/2}$ ) se puede acceder a la curva de energía potencial electrovibracional de la fase AS, y eventualmente la molécula se hallará en un estadio intermedio entre ambas fases ( $v_{BS}^{T_c}$ ,  $v_{AS}^{T_c}$ ) (figura 4).

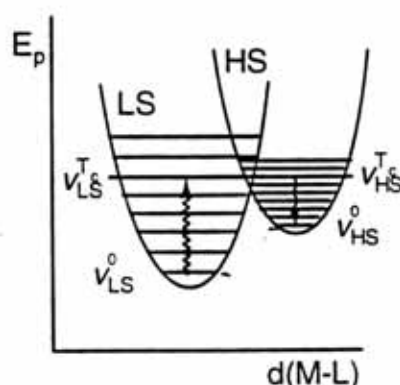


Figura 4. Curvas de energía potencial electrónico-vibracional para los isómeros de spin.

Debido a que el acceso a dicha fase se produce por un nivel vibracional ( $v_{AS}^{T_c}$ ) excitado, el sistema se relajará para poblar los inferiores ( $v_{AS}^0$  .....). Estos son bastante más numerosos que los de la fase BS debido a su menor espaciado, por lo que su entropía será mayor. El proceso está pues favorecido entrópicamente ( $S_{AS} > S_{BS}$ ).

En todo el proceso no se ha modificado la energía electrónica de la molécula sino que se ha procedido a la sucesiva ocupación de diversos niveles vibracionales variando la entropía en el proceso. Es esta variación de entropía, la que produce que la energía libre se modifique en función de la temperatura y obtengamos la curva 3 (b).

Los térmicos entálpicos y entrópico antes mencionados se pueden descomponer en distintas contribuciones que corresponden al término electrónico, vibracional intramolecular y vibracional intermolecular (o fonones del retículo):

$$\Delta H = \Delta H(\text{elec.}) + \Delta H(\text{intra.}) + \Delta H(\text{inter.}) \quad (9)$$

$$\Delta S = \Delta S(\text{elec.}) + \Delta S(\text{intra.}) + \Delta S(\text{inter.}) \quad (10)$$

En lo que respecta al término entálpico, la componente electrónica es la más importante. Ordenes de magnitud indicativos podrían ser:

$$\Delta H(\text{el.}) \approx 10^3 \text{ cm}^{-1}; \quad \Delta H(\text{intra.}) \approx 10^2 \text{ cm}^{-1}; \quad \Delta H(\text{inter.}) \approx 10 \text{ cm}^{-1}$$

Por contra, en el término entrópico las componentes de origen vibracional suelen ser las más importantes, como hemos mencionado. Así pues, las variaciones en los modos vibracionales intramoleculares (fundamentalmente la tensión del enlace M-L), y en menor medida los fonones de red, dominan fuertemente el término entrópico. Simultáneamente, la componente electrónica se puede desglosar en dos sub-contribuciones: la de spin y la orbital.

$$\Delta S(\text{elec., orb}) = R [\text{Ln}(2 L'_{AS} + 1) - \text{Ln}(2 L'_{BS} + 1)] \quad (11)$$

$$\Delta S(\text{elec., spin}) = R [\text{Ln}(2 S_{AS} + 1) - \text{Ln}(2 S_{BS} + 1)] \quad (12)$$

A pesar de que en un entorno octaédrico  $(2L' + 1) = 1, 2 \text{ y } 3$ , para los estados A ó B, E y T, respectivamente, por lo general, los complejos de transición de spin poseen menor simetría que la cúbica y se rompe parcial o totalmente la degeneración, de manera que  $\Delta S(\text{elec., orb.})$  no es importante.

### VII.1.8. Transición de spin en compuestos de hierro (III)

Puesto que el objeto de este capítulo ha sido el estudio de complejos de hierro(III) susceptibles de presentar transición de spin, particularizaremos alguno de los aspectos tratados anteriormente para el caso de un ion  $d^5$  y, posteriormente, describiremos algunos sistemas de Fe(III) con transición de spin, fundamentalmente complejos de bases de Schiff.

Los niveles de energías para configuraciones electrónicas  $d^n$  en un campo de ligandos octaédrico fueron calculados por Tanabe y Sugano,<sup>52</sup> de acuerdo con este diagrama (figura 5) para la configuración  $d^5$ , el estado fundamental correspondiente a una

configuración AS (configuración de campo débil) es el  ${}^6A_{1g}$  ( $t_{2g}^3 e_g^2$ ) y el correspondiente al estado BS (campo fuerte) es el  ${}^2T_{2g}$  ( $t_{2g}^5$ ). Cuando la fuerza del campo de los ligandos está próxima a un valor crítico  $\Delta_{crit}$ , también llamado "punto de transición", puede tener lugar una transición de spin AS ( ${}^6A_{1g}$ )  $\leftrightarrow$  BS ( ${}^2T_{2g}$ ), cuando se aplica una perturbación externa como puede ser una variación en la temperatura. Por tanto, para complejos de hierro (III) en un campo octaédrico es posible la existencia de tres tipos de complejos dependiendo de la fuerza del campo del ligando:

- a) complejos de alto spin ( $S=5/2$ )
- b) complejos de bajo spin ( $S=1/2$ )
- c) complejos con transición de spin [ $S=5/2$  ( ${}^6A_{1g}$ )  $\leftrightarrow$   $S=1/2$  ( ${}^2T_{2g}$ )]

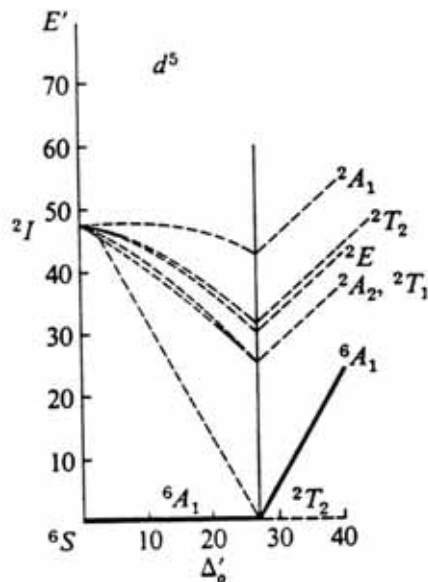
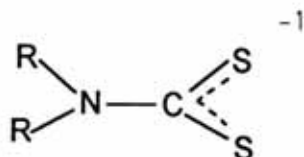


Figura 5. Diagrama de energía para un ion  $d^5$  en un campo octaédrico.

Estos tres tipos de comportamientos magnéticos han sido observados en complejos de Fe(III) hexacoordinados con tris(dialquilditiocarbamato), con bases de Schiff y con porfirinas. A continuación, citaremos alguna de las más investigaciones más relevantes para estos complejos de Fe(III), centrándonos fundamentalmente en los complejos de bases de Schiff.

### Complejos de hierro (III) con ditiocarbamatos

Los ligandos ditiocarbamatos son del tipo:



Los complejos de Fe(III) con tris(ditiocarbamato) tienen por tanto una unidad  $\text{FeS}_6$ . El comportamiento magnético de estos compuestos depende fuertemente de la naturaleza de los sustituyentes y de las posibles moléculas de solvatación que puedan estar presentes en la celda.<sup>53, 54</sup> Los sustituyentes voluminosos como los grupos isopropilo, dan lugar a fuertes repulsiones estéricas, resultando transiciones con temperatura crítica  $T_{1/2}$  alta. Sustituyentes menos voluminosos, como el grupo metilo, dan transiciones de spin con  $T_{1/2} \sim 200$  K. Finalmente, pequeñas repulsiones estéricas, como por ejemplo, las del ligando tetrametilenditiocarbamato<sup>55</sup> dan un comportamiento AS en todo el intervalo de temperatura. En la familia de compuestos de los tris(ditiocarbamato) de hierro (III) la transición de spin en estado sólido es siempre gradual y no presentan histéresis (no cooperatividad). Las curvas  $\gamma_{AS}$  vs T tienen similares pendientes en sólido y en solución.

### Complejos con transición de spin derivados de porfirinas

El equilibrio de spin en biomoléculas fue descrito por primera vez en 1937, cuando Coryell *et al.*<sup>56</sup> observaron que un aumento del pH reducía el momento magnético de las hemoproteínas férricas. Entre las metaloproteínas, sólo en las hemoproteínas y sus derivados se da el fenómeno de la transición de spin. Las hemoproteínas contienen una porfirina (anillos de 16 miembros con cuatro anillos pirrólicos enlazados por grupos metino) como grupo prostético. Las porfirinas pueden dar lugar a complejos penta- o hexacoordinados por coordinación de uno o dos ligandos monodentados, respectivamente. En los aductos con dos ligandos axiales, con una unidad  $\text{FeN}_6$ , ha sido encontrado el fenómeno de la transición de spin.<sup>41, 57, 58</sup> En estos complejos Geiger *et al.*<sup>41</sup> encuentran que la orientación del ligando axial tiene una influencia decisiva en el estado de spin.



*Complejos de hierro (III) con transición de spin derivados de bases de Schiff*

Puesto que en este capítulo estudiaremos complejos de hierro (III) con ligandos bases de Schiff susceptibles a presentar transiciones de spin, dedicaremos una atención especial a este apartado, donde describiremos algunos ejemplos de diversos comportamientos observados en estos compuestos con transición de spin cuando son sometidos a pequeñas modificaciones químicas (contraión, moléculas de solvatación etc.) o físicas (trituration).

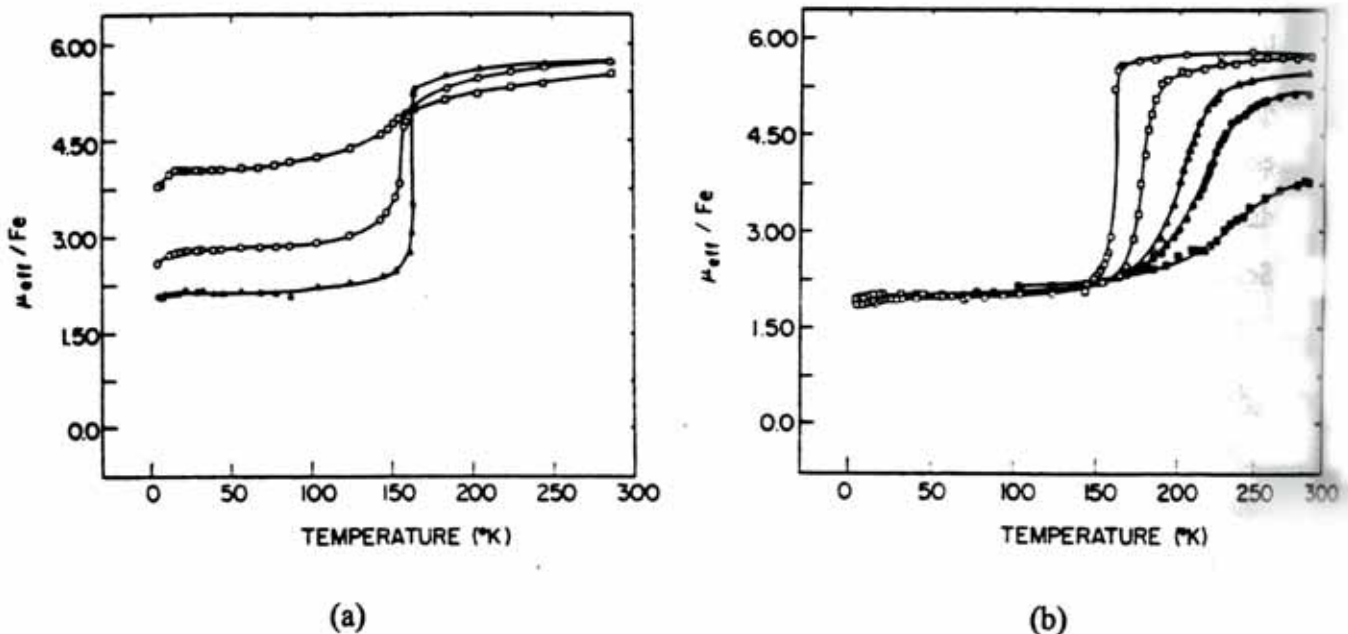
Los complejos de Fe(III) ( $d^5$ ) hexacoordinados derivados de bases de Schiff de grupo coordinante  $N_4O_2$  producen un conjunto de campos de los ligandos próximos al punto de transición de spin y consecuentemente estos complejos pueden exhibir variedad de comportamientos magnéticos. El grupo coordinante  $N_4O_2$  puede ser aportado por bases de Schiff hexadentadas, tridentadas, tetradentadas o pentadentadas. En los dos últimos casos los complejos son mixtos ya que se requiere, además, uno o dos ligandos bases de Lewis monodentados, respectivamente, para alcanzar la hexacoordinación. Así pues, se ha encontrado transición de spin para complejos de bases de Schiff tetradentadas con grupo dador  $N_2O_2$  de fórmula general  $[Fe(N_2O_2)L_2]Y^{49, 59-61}$ , donde  $N_2O_2 =$  dianión de la base de Schiff tetradentada derivada de la  $N,N'$ -etilenbis(acetilacetonaimina) ( $H_2acacen$ ) o de la  $N,N'$ -etilenbis(salicilidenimina) ( $H_2salen$ ),  $L =$  una base de Lewis monodentada tipo imidazol, pirazol o piridina, e  $Y = ClO_4^-, PF_6^-, BPh_4^-$ , etc. También este comportamiento lo presentan bases de Schiff tridentadas de grupo  $N_2O$  que forman complejos hexacoordinados con Fe(III), del tipo general:  $[Fe(N_2O)_2]Y$ ,<sup>62-72</sup> donde  $N_2O =$  anión de una base de Schiff tridentada de grupo  $N_2O$ . Asimismo, el fenómeno tiene lugar en complejos derivados de bases de Schiff pentadentadas con grupo  $N_3O_2$  del tipo  $[Fe(N_3O_2)L]Y$ <sup>73</sup>, [ $N_3O_2 =$  anión de una base de Schiff pentadentada] y también en complejos derivados de bases de Schiff hexadentadas con grupo dador  $N_4O_2$ ,  $[Fe(N_4O_2)]Y$ .<sup>40, 74, 75</sup> Todos estos complejos tienen en común el poseer el mismo grupo dador  $N_4O_2$ . Se ha observado que pequeñas variaciones en cualquiera de los componentes de estos complejos, ya sea en el ligando o sustituyentes de los ligandos, contraión, etc. pueden dar lugar a un cambio en el comportamiento magnético de los mismos.

Hendrickson y colaboradores<sup>67</sup> (grupo que posiblemente más ha investigado sobre transición de spin en compuestos de Fe(III) con bases de Schiff) han estudiado el efecto de la trituration y el dopaje con Cr(III) y Co(III) en una serie de complejos de hierro (III) con

transición de spin del tipo  $[\text{Fe}(\text{X-SalEen})_2]\text{Y}$ , donde X-SalEen (A) es una base de Schiff tridentada resultante de la condensación de salicilaldehído sustituido y N-etiltilendiamina ( $\text{X} = \text{H}, 3\text{-OMe}, 5\text{-OMe}$ ;  $\text{Y} = \text{NO}_3^-, \text{PF}_6^- \text{ ó } \text{BPh}_4^-$ ) (figura 6). Los efectos resultantes de la trituration mecánica, según estos autores, en estos complejos pueden resumirse en:

- La transición es incompleta o más incompleta
- La transición ocurre más gradualmente
- Hay mayor número de moléculas de bajo spin a temperaturas más altas
- La temperatura crítica ( $T_{1/2}$ ) cambia a valores menores después de la trituration

Los efectos del dopaje con distintas cantidades de Cr(III) y Co(III) para dar lugar a especies isoestructurales son similares a los encontrados para la trituration.

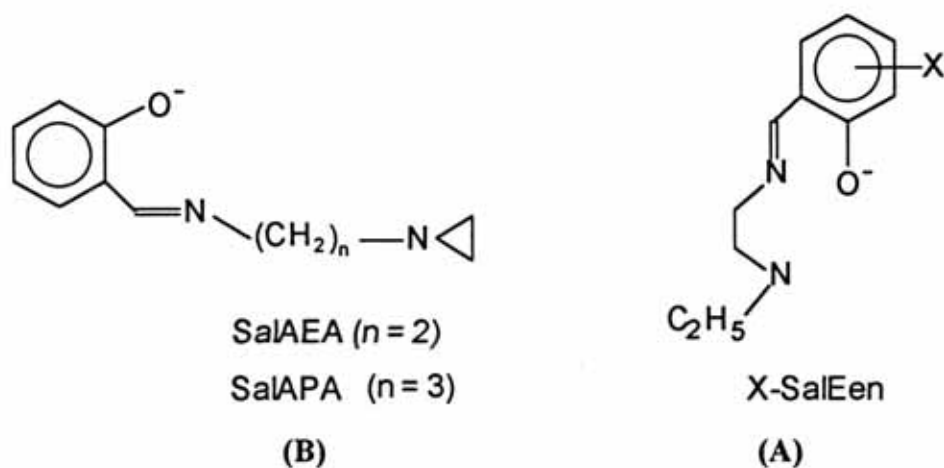


**Figura 6.** Comportamiento magnético de los compuestos  $[\text{Fe}(\text{X-SalEen})_2]\text{Y}$ : (a) Efecto de la trituration; (b) efecto de la dilución isotópica.

Los defectos en la red, dislocaciones en el cristal y presencia de impurezas, explican el hecho de que diferentes preparaciones de un mismo compuesto puedan tener distintas características desde el punto de vista magnético. Los compuestos que tienden a formar solvatos pueden ser propensos, además, a tener defectos adicionales que resultan de la pérdida de un pequeño número de moléculas de disolvente. Hendrickson *et al.*<sup>76</sup> atribuyen todos estos aspectos al mecanismo de crecimiento y nucleación de la fase de transición en

sólidos. El proceso de trituración, dopaje o la radiación influyen en el comportamiento de la transición porque estas operaciones afectan a la calidad del cristal.<sup>76, 77</sup>

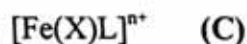
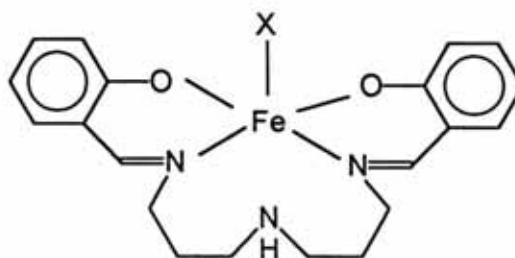
En un trabajo posterior Hendrickson y colaboradores<sup>63, 64</sup> estudian el efecto de la solvatación en el complejo con transición de spin  $[\text{Fe}(\text{SalAPA})_2]\text{ClO}_4$ , siendo SalAPA (B) un ligando base de Schiff tridentado con grupo dador  $\text{N}_2\text{O}$  derivado del salicilaldehído y la N-(3-aminopropil)aziridina, encontrando marcadas diferencias entre el complejo anterior y el solvato  $[\text{Fe}(\text{SalAPA})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ . El proceso de solvatación, en este caso, afecta sensiblemente a la temperatura crítica ( $295^\circ \text{K}$  para el primer complejo y  $152^\circ \text{K}$  para el aducto de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Observaron también que dos preparaciones distintas del mismo compuesto, una más cristalina que la otra, pero idénticas desde el punto de vista analítico, daban diferentes espectros Mössbauer en función de la temperatura, lo cual explican por el aumento del número de defectos en la estructura para la muestra menos cristalina, encontrando que los complejos con transición de spin son sensibles al método preparativo y condiciones de cristalización.<sup>78</sup>



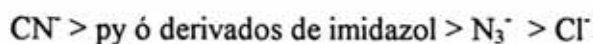
Maeda y colaboradores,<sup>73</sup> investigaron experimentalmente la serie espectroquímica propuesta por Tanabe y Sugano, para lo cual preparan una serie de complejos hexacoordinados de hierro(III) del tipo  $[\text{Fe}(\text{X})\text{L}]^{n+}$  ( $n= 0,1$ ) (C), donde L es un ligando base de Schiff pentadentado derivado del salicilaldehído y di(3-aminopropil) amina, el cual fue mantenido constante y X es una serie de ligandos unidentados que fueron variados en un



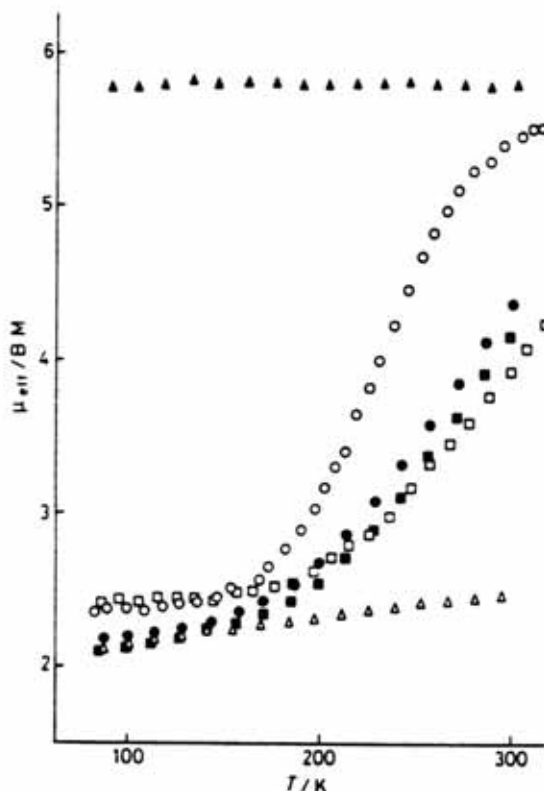
amplio intervalo de la serie espectroquímica,  $X = \text{Cl}^-$ ,  $\text{N}_3^-$ ,  $\text{NCO}^-$ ,  $\text{CN}^-$ , py, 3 Me-py, 4 Me-py, 4 apy (4 aminopiridina), 3,4 dimetilpiridina, Imd, mim (N-metilimidazol), 2-Meimd.



Estos autores<sup>70</sup> encontraron que la serie de complejos  $[\text{Fe}(\text{X})\text{L}]\text{BPh}_4$ , con  $X = \text{Cl}^-$ ,  $\text{N}_3^-$ , Imd, Mim, resultaron ser de alto spin ( $S=5/2$ ) ( $\mu_{\text{eff}} = 5.80$  M. B.); para  $X = \text{CN}^-$  obtuvieron un complejo bajo spin ( $S=1/2$ ) con  $\mu_{\text{eff}} = 2.12$  M. B. y para  $X = \text{py}$ , 3 Me-py, 4 Me-py, 3,4 Me<sub>2</sub>-py, 2 Me-imd, los complejos presentaban una transición de spin con la temperatura ( $S=5/2 \leftrightarrow S=1/2$ ) (figura 7). Esto indica que si L se mantiene constante y se varía X, la diferencia en el campo de fuerzas del ligando en estos complejos depende de la fuerza del campo del ligando de X y su estado de spin del orden que ocupen en la serie espectroquímica los ligandos X. El orden en la serie espectroquímica de X es:



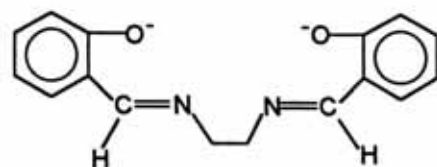
El comportamiento magnético de los complejos estudiados por Maeda *et al.*<sup>73</sup> es consistente con esta serie espectroquímica.



**Figura 7.** Dependência do momento magnético efetivo com a temperatura para a série de complexos  $[\text{Fe}(\text{X})\text{L}]^{n+}$ :  $[\text{Fe}(2\text{-Meim})\text{L}]\text{BPh}_4$  (○);  $[\text{Fe}(3,4\text{-Me}_2\text{-py})\text{L}]\text{BPh}_4$  (□);  $[\text{Fe}(3\text{-Me-py})\text{L}]\text{BPh}_4$  (●);  $[\text{Fe}(\text{CN})\text{L}]$  (Δ);  $[\text{Fe}(\text{Cl})\text{L}]$  (◊);  $[\text{Fe}(\text{py})\text{L}]\text{BPh}_4$  (▽).

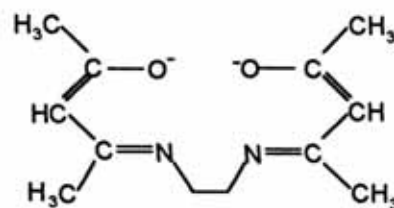
Murray e colaboradores<sup>49</sup> estudaram o comportamento magnético de uma série de complexos do tipo geral  $[\text{Fe}(\text{Schiff base})\text{L}_2]\text{Y}$ , onde Schiff base é um dianião de uma base de Schiff tetradentada com grupo coordenante  $\text{N}_2\text{O}_2$ , tais como  $\text{H}_2\text{salen}$  (D) [ $\text{N},\text{N}'$ -etilenbis(salicilideneimina)] ou derivados,  $\text{H}_2\text{acacen}$  (E) [ $\text{N},\text{N}'$ -etilenbis-(acetilacetonaimina)] ou  $\text{H}_2\text{sal-}o\text{-phen}$  (F), L é um ligando monodentado tipo imidazol ou pirazol e Y é um contraíon como  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{BPh}_4^-$  ou  $\text{BF}_4^-$ , encontrando os três tipos de comportamentos magnéticos: AS, BS e transição de spin. Estes autores<sup>45</sup> efetuaram variações em el contraíon, em la base de Schiff, em los substituyentes de la base de Schiff y en el ligando tipo

imidazol, para ver la influencia que ejercía en el comportamiento magnético de los complejos cada uno de estos cambios.



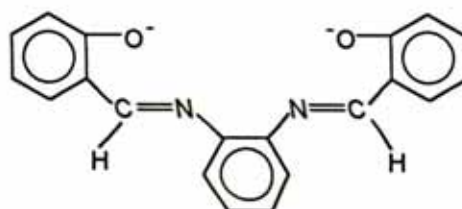
salen

(D)



acacen

(E)



sal-o-phen

(F)

Así, para la serie de complejos  $[\text{Fe}(\text{salen})\text{imd}_2]\text{Y}$ , donde  $\text{Y} = \text{ClO}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{BPh}_4^-$  o  $\text{BF}_4^-$  Murray *et al.*<sup>49</sup> observaron que cuando el contraión era  $\text{PF}_6^-$  ó  $\text{BPh}_4^-$ , el complejo era alto spin a todas las temperaturas (figura 8). En cambio, los momentos magnéticos para  $[\text{Fe}(\text{salen})\text{imd}_2]\text{ClO}_4$  y para  $[\text{Fe}(\text{salen})\text{imd}_2]\text{BF}_4$  cambian marcadamente con la temperatura, el primero presenta una transición completa de spin y el segundo una transición incompleta, pues el momento magnético efectivo a 4 K (2.29 M. B), es un poco más alto del valor esperado para un estado bajo spin puro ( $S = 1/2$ ) (figura 8).

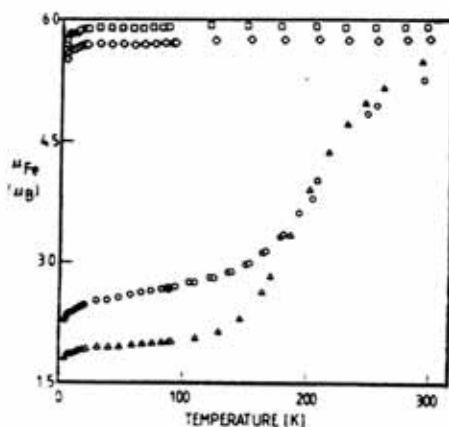


Figura 8.  $\mu_{\text{eff}}$  vs T para la serie de complejos  $[\text{Fe}(\text{salen})\text{imd}_2]\text{Y}$

La estructura del complejo  $[\text{Fe}(\text{salen})\text{Imd}_2]\text{ClO}_4$  ha sido resuelta a 120 K (el complejo se encuentra 100 % en el estado BS) y a temperatura ambiente (100 % AS), observándose el esperado alargamiento en la distancia de enlace Fe-N al pasar de estado BS al AS. Además de las variaciones en las longitudes de enlace existen otras diferencias entre las estructuras de los complejos  $\text{Y} = \text{ClO}_4^-$  y  $\text{BF}_4^-$  que presentan transición de spin y la correspondiente a  $\text{Y} = \text{PF}_6^-$  de alto spin. En concreto, en la estructura correspondiente al contraión  $\text{PF}_6^-$  se encuentra que los dos grupos fenilos correspondientes a la base de Schiff son aproximadamente coplanares formando un ángulo diedro de  $1.4^\circ$ . El anillo de cinco miembros que comprende el átomo de hierro, los dos nitrógenos de la base de Schiff y los dos carbonos de la etilendiamina ( $\text{FeC}_2\text{N}_2$ ) adoptan una conformación “meso”, en la cual los dos átomos de carbono están desplazados en direcciones opuestas de sus grupos fenilos adyacentes. En contraste, en las estructuras de los complejos con transición de spin,  $\text{Y} = \text{ClO}_4^-$  y  $\text{BF}_4^-$ , se encuentra un ángulo diedro entre los grupos fenilos de aproximadamente  $22^\circ$ , y uno de los átomos de carbono del anillo de 5 miembros  $\text{FeC}_2\text{N}_2$  se desvía sustancialmente más que el otro de su anillo fenilo adyacente. El anillo  $\text{FeC}_2\text{N}_2$  adopta una conformación “sobre”, con uno de los átomos de carbono sustancialmente desviado de la planaridad. Los autores<sup>45</sup> sugieren que un ligando plano como el observado en el alto spin  $-\text{PF}_6^-$  impone una restricción (fuerza) al complejo que da lugar a una incapacidad para adaptar un cambio en el estado de spin, estando el complejo bloqueado en

el estado alto spin. También observan que en el complejo alto spin los planos de los anillos imidazol caen paralelos a los ejes O-Fe-N del plano de la base de Schiff (en una conformación “eclipsada”), mientras que para los complejos con transición de spin uno de los imidazoles se dispone similarmente a éste pero el otro es paralelo al eje largo de la base de Schiff.

Para la serie  $[\text{Fe}(\text{salen})\text{pyr}_2]\text{Y}$ , la dependencia del anión es similar a la encontrada para la serie  $[\text{Fe}(\text{salen})\text{imd}_2]\text{Y}$ , aunque en este caso las transiciones para  $\text{Y} = \text{ClO}_4^-$  y  $\text{BF}_4^-$  son ambas incompletas. Estos autores<sup>49</sup> efectuaron también variaciones en el plano tetradentado, encontrando que para 3-MeO-salen o 3-EtO-salen la dependencia con la temperatura es diferente a la de la base sin sustituir. El complejo  $[\text{Fe}(\text{sal-}o\text{-phen})\text{imd}_2]\text{BPh}_4$ , muy similar a los estudiados por nosotros, es un puro alto spin, lo cual explican dada la mayor rigidez del ligando  $\text{H}_2\text{sal-}o\text{-phen}$  comparada con el  $\text{H}_2\text{salen}$ .

Murray *et al.*<sup>49</sup> establecieron la siguiente secuencia según la capacidad de apareamiento de spin en las bases tetradentadas:

$$\text{H}_2\text{sal-}o\text{-phen} < \text{H}_2\text{salen} < 3\text{-EtO- H}_2\text{salen} < 3\text{-MeO- H}_2\text{salen} < \text{H}_2\text{acacen} < \text{H}_2\text{benzacen}$$

y para las bases de Lewis coordinadas axialmente:

$$\text{imd} \approx \text{pyr} > \text{N-Meimd}$$

Son numerosos los compuestos descritos en la bibliografía<sup>72, 73</sup> para los cuales se observan variaciones drásticas en el magnetismo al variar únicamente el contraión, así por ejemplo, en la serie  $[\text{Fe}(\text{saltrien})]\text{Y}$ , [saltrien = base de Schiff hexadentada derivada de salicilaldehído y trietilentetraamina] para  $\text{Y} = \text{Br} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , resulta un BS; para  $\text{Y} = \text{BPh}_4^-$  o  $\text{PF}_6^-$  resulta una transición de spin.

Recientemente, Hendrickson *et al.*<sup>79</sup> han investigado el efecto de la solvatación en las propiedades magnéticas del complejo  $[\text{Fe}(3\text{-EtO-SalAPA})_2] (\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{S}$  ( $\text{S} = \text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ ,  $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ ) observando que la forma de las curvas varía de un compuesto a otro (figura 9) siendo el complejo no solvatado el que exhibe una transformación de spin más gradual. Las estructuras cristalinas de estos compuestos fueron determinadas a dos temperaturas, superior e inferior a  $T_{1/2}$ .

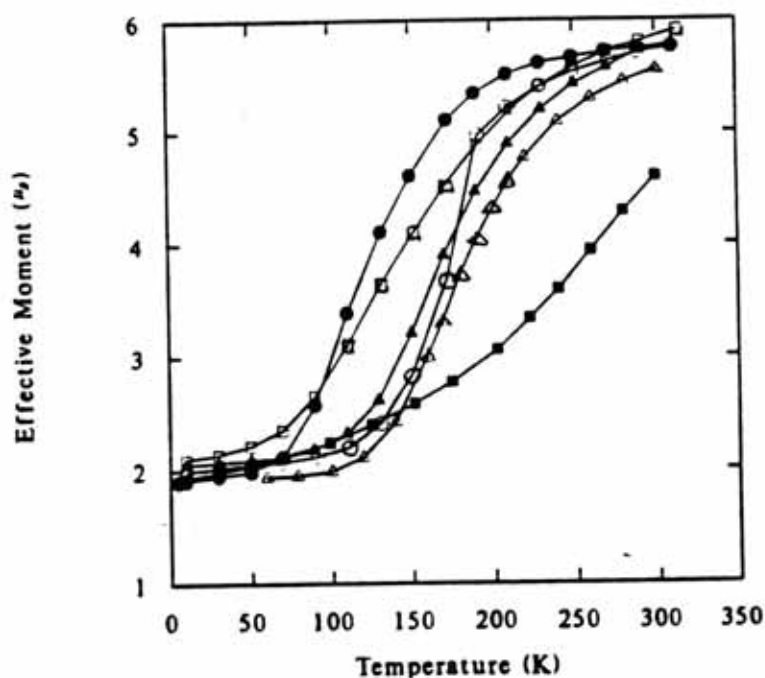
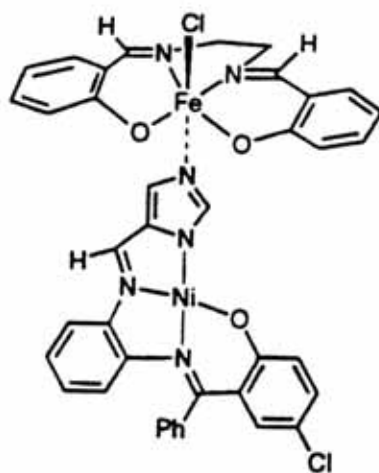


Figura 9 .  $\mu_{\text{eff}}$  vs T para el complejo  $[\text{Fe}(\text{3-OEt-SalAPA})_2](\text{ClO}_4) \cdot \text{S}$ : (■) en ausencia de moléculas de solvatación; ( $\Delta$ ) S =  $\text{C}_6\text{H}_6$  ; (o) S =  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ; ( $\square$ ) S =  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ ; S =  $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$  ( $\blacklozenge$ ); S =  $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$  ( $\bullet$ ).

Otras de las aportaciones recientes relativas a complejos de hierro (III) de grupo  $\text{N}_4\text{O}_2$  derivados de bases de Schiff se deben a Maeda y colaboradores.<sup>50, 80-82</sup>

Brewer *et al.*<sup>83</sup> en 1993 han descrito por primera vez una transición de spin en un complejo dinuclear de grupo coordinante  $\text{N}_3\text{O}_2\text{Cl}$  derivado de  $\text{Fe}(\text{salen})\text{Cl}$  e imidazolato de níquel (II) (G).



(G)

En resumen, los complejos con transición de spin son sensibles a la temperatura, presión, radiación electromagnética, pequeñas modificaciones químicas (cambios de contraíón o sustituyentes del ligando),<sup>60, 64, 72</sup> efectos del estado sólido, etc. Otro factor que se ha encontrado tener una decisiva influencia en la transición de spin es la presencia de moléculas de solvatación, e incluso dos preparaciones de un mismo compuesto pueden ser magnéticamente diferentes, ya que el mecanismo de crecimiento, dislocaciones y defectos de la red cristalina también ejercen influencia. Esto explica que la simple trituración de un producto con transición de spin puede hacer variar la temperatura crítica ( $\gamma_{AS} = \gamma_{BS} = 0.5$ ) de la transición.<sup>66, 67</sup>

### VII.1.9. Objetivos y motivación

El objetivo de este capítulo es la preparación y caracterización de complejos de Fe(III) derivados de bases de Schiff tetradentadas susceptibles de presentar transición de spin. En este sentido, en este capítulo hemos estudiado una serie de aductos de Fe(III) con bases de Lewis del tipo  $[\text{Fe}(\text{Schiff base})\text{L}_2]\text{Y}$ , donde Schiff base = dianión de una base de Schiff tetradentada con grupo dador  $\text{N}_2\text{O}_2$ , L= imidazol o pirazol e Y=  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  ó  $\text{BPh}_4^-$ . Las bases de Schiff utilizadas son derivadas del salicilaldehído y de *orto*-fenilendiaminas sustituidas y del salicilaldehído y 1,2-diaminopropano. Hemos efectuado variaciones en los sustituyentes del plano quelato, en las bases coordinadas axialmente y en el contraíón, encontrando diferencias notorias en el comportamiento magnético de los complejos resultantes. Así pues, los complejos  $[\text{Fe}(\text{3-EtO-sal-3,4-toluen})\text{imd}_2]\text{ClO}_4$  (1),  $[\text{Fe}(\text{3-EtO-sal-3,4-toluen})\text{imd}_2]\text{PF}_6$  (2),  $[\text{Fe}(\text{3-EtO-sal-3,4-toluen})\text{imd}_2]\text{BPh}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (3),  $[\text{Fe}(\text{3-MeO-1,2-propen})\text{imd}_2]\text{BPh}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (6) y  $[\text{Fe}(\text{3-EtO-sal-4-Cl-}o\text{-phen})\text{imd}_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (7) han resultado ser de alto spin,  $[\text{Fe}(\text{3-MeO-sal-4-Cl-}o\text{-phen})\text{imd}_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (4B) y  $[\text{Fe}(\text{3-MeO-1,2-propen})\text{imd}_2]\text{ClO}_4$  (5) presentan transición de spin y  $[\text{Fe}(\text{3-MeO-sal-4-Cl-}o\text{-phen})\text{imd}_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (4A) es de bajo spin (en el capítulo I se dan el nombre y gráfico correspondientes a estas bases de Schiff). Para el compuesto  $[\text{Fe}(\text{3-MeO-sal-4-Cl-}o\text{-phen})\text{imd}_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  hemos encontrado para dos preparaciones distintas (4A) y (4B), pero idénticas analíticamente distinto comportamiento magnético: bajo spin y transición de spin, respectivamente.



Los complejos citados anteriormente se han caracterizado por medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura, espectroscopía infrarroja y análisis elemental. Para los complejos (1), (4A) y (5) se ha obtenido, además, la estructura cristalina por difracción de rayos-X en monocristal.

El interés que nos ha llevado al estudio de este tipo de sistemas, además de ampliar nuestro conocimiento de la capacidad coordinante de bases de Schiff derivadas de *orto*-fenilendiaminas ha estado condicionado también por otras razones:

- Profundizar en el conocimiento de los factores que controlan la transición de spin.
- Importancia biológica del fenómeno: Los compuestos con transición de spin presentan el interés adicional de que el cambio en el estado de spin puede ser determinante en varios sistemas biológicos. En la bibliografía existen muchos estudios en los cuales se discute la importancia biológica de los fenómenos de transición de spin.<sup>84-94</sup>
- Importancia de los compuestos con transición de spin en el campo de la Electrónica Molecular como consecuencia de la aplicación de su biestabilidad molecular intrínseca.<sup>1</sup>



## VII.2. Sección experimental

### VII. 2.1. Síntesis de los productos de partida

Las bases de Schiff utilizadas para la preparación de los complejos  $[\text{Fe}(\text{Schiff base})\text{im}_2]\text{Y}$  fueron:  $\text{N,N}'$ -3,4-toluenbis(3-etoxi-salicilidenimina) (3-EtO-H<sub>2</sub>sal-3,4-toluen),  $\text{N,N}'$ -3,4-toluenbis(3-metoxi-salicilidenimina) (3-MeO-H<sub>2</sub>sal-3,4-toluen),  $\text{N,N}'$ -4-cloro-*o*-fenilenbis(3-etoxi-salicilidenimina) (3-EtO-H<sub>2</sub>sal-4-Cl-*o*-phen),  $\text{N,N}'$ -4-cloro-*o*-fenilenbis(3-metoxi-salicilidenimina) (3-MeO-H<sub>2</sub>sal-4-Cl-*o*-phen),  $\text{N,N}'$ -1,2-propilenbis(3-metoxi-salicilidenimina) (3-MeO-H<sub>2</sub>sal-1,2-propen). El proceso de síntesis de estas bases, así como su identificación están descritos en el capítulo I.

Los complejos  $\text{Fe}(3\text{-EtO-sal-3,4-toluen})\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(3\text{-MeO-sal-3,4-toluen})\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(3\text{-MeO-sal-4-Cl-}o\text{-phen})\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(3\text{-EtO-sal-4-Cl-}o\text{-phen})\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Fe}(3\text{-MeO-sal-1,2-propen})\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , usados como productos de partida para la síntesis de los aductos  $[\text{Fe}(\text{Schiff base})\text{im}_2]\text{Y}$ , fueron preparados según el método de Gerloch y colaboradores,<sup>95</sup> haciendo reaccionar cantidades estequiométricas de la base de Schiff correspondiente, cloruro de hierro (III) anhidro y trietilamina en etanol a reflujo durante una hora. Al enfriar cristaliza un sólido negro que se filtra y posteriormente se recrystaliza en acetona obteniéndose un polvo microcristalino negro. Estos clorocomplejos fueron caracterizados por análisis elemental y por espectrometría de masas. Los resultados del análisis elemental se dan en la tabla 2.

Se han efectuado, como comprobación de las masas moleculares, los espectros de masas de estos complejos por impacto electrónico (ver Apéndice), obteniéndose en todos ellos el pico correspondiente al ion molecular.

Estos clorocomplejos de hierro (III), supuestamente son complejos pentacoordinados análogos al  $\text{Fe}(\text{sal-}o\text{-phen})\text{Cl}$ , cuya estructura es discutida en esta Memoria (capítulo III). El ligando  $\text{Cl}^-$ , es fácilmente sustituido por otros ligandos que posean una mayor fuerza del campo de los ligandos, tales como los ligandos tipo imidazol o pirazol, por lo que al hacer reaccionar cualquiera de estos clorocomplejos con un exceso de imidazol o pirazol, se obtendrán aductos hexacoordinados de  $\text{Fe}(\text{III})$  con dos moléculas bases de Lewis (tipo imidazol o pirazol). A continuación describiremos con más detalle este proceso de síntesis.

**Tabla 2.** Resultados del análisis elemental de los clorocomplejos de Fe(III)

Complejo	% N	% C	%H
Fe(3-MeO-sal-4-Cl- <i>o</i> -phen)Cl·H <sub>2</sub> O	5.23 (5.41) <sup>a</sup>	50.65 (51.01)	3.75 (3.67)
Fe(3-EtO-sal-4-Cl- <i>o</i> -phen)Cl·H <sub>2</sub> O	5.42 (5.13)	52.68 (52.80)	4.05 (4.22)
Fe(3-MeO-sal-3,4-toluen)Cl·H <sub>2</sub> O	5.74 (5.63)	55.26 (55.53)	4.51 (4.43)
Fe(3-EtO-sal-3,4-toluen)Cl·H <sub>2</sub> O	5.21 (5.29)	56.53 (56.71)	5.73 (5.67)
Fe(3-MeO-sal-1,2-propen)Cl·H <sub>2</sub> O	6.18 (6.24)	50.61 (50.78)	4.96 (4.90)

<sup>a</sup> Valores calculados entre paréntesis

### VII.2.2. Síntesis de los aductos de Fe(III) con bases de Lewis

Se prepararon aductos de hierro (III) del tipo [Fe(Schiff base)L<sub>2</sub>]Y (L= imd o pyr, Y= ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, BPh<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>), utilizando como productos de partida los clorocomplejos de las bases de Schiff tetradentadas descritas anteriormente. Hemos utilizado distintas combinaciones de base de Schiff, base de Lewis y contraión, obteniendo la siguiente relación de complejos: [Fe(3-EtO-sal-3,4-toluen)imd<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> (1), [Fe(3-EtO-sal-3,4-toluen)imd<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> (2), [Fe(3-EtO-sal-3,4-toluen)imd<sub>2</sub>]BPh<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (3), [Fe(3-MeO-sal-4-Cl-*o*-phen)imd<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (4), [Fe(3-MeO-1,2-propen)imd<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> (5), [Fe(3-MeO-1,2-propen)imd<sub>2</sub>]BPh<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (6), [Fe(3-EtO-sal-4-Cl-*o*-phen)]ClO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (7) y [Fe(3-MeO-3,4-toluen)imd<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (8). El proceso de síntesis de estos complejos es análogo para todos ellos, por lo que únicamente describiremos, a modo de ejemplo, la preparación de los compuestos (1) y (4). Se han obtenido monocristales adecuados para difracción de rayos X de los complejos 1, 4, 5, 7 y 8 (de estos dos últimos aún no ha sido determinada la estructura).

**[Fe(3-EtO-sal-3,4-toluen)imd<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> (1):** Se tomaron 0.18 gr del complejo Fe(3-EtO-sal-3,4-toluen)Cl·H<sub>2</sub>O y se disolvieron en 25 ml de metanol, añadiéndose a continuación 0.2 g de imidazol. La solución fue mantenida a reflujo durante 15 minutos, tras

lo cual fue filtrada en caliente sobre una disolución recién preparada de 0.2 g de perclorato sódico disueltos en 10 ml de metanol. Al día siguiente se separaron cristales prismáticos de color negro que fueron lavados con pequeñas porciones de metanol helado y secados al aire. Estos monocristales resultaron aptos para difracción de rayos-X.

**[Fe(3-MeO-sal-4-Cl-*o*-phen)imd<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (4):** Se tomaron 0.25 g de Fe(3-MeO-sal-4-Cl-*o*-phen)Cl ·H<sub>2</sub>O y se disolvieron en 25 ml de metanol, añadiéndose a continuación 0.35 g de imidazol. Esta disolución se mantuvo a reflujo durante 15 minutos y posteriormente se filtró en caliente sobre una disolución que contenía 0.25 g de NaClO<sub>4</sub> en 15 ml de metanol, dando lugar de forma inmediata a un precipitado abundante de color marrón, que no pudo ser identificado por tratarse de una mezcla, aunque la recristalización posterior de este precipitado dio lugar a un producto naranja correspondiente al  $\mu$ -oxo-dímero [Fe(3-MeO-sal-4-Cl-*o*-phen)]<sub>2</sub>O. El precipitado fue separado por filtración y de la disolución resultante se recogieron monocristales al día siguiente, los cuales fueron lavados con metanol helado y secados al aire. En la síntesis del compuesto (8) también se formaron cantidades apreciables de precipitado marrón, y el procedimiento seguido fue el mismo que para el compuesto (4), obteniéndose también en este caso monocristales.

Distintas preparaciones del producto (4), iguales desde el punto de vista analítico, nos condujeron a dos comportamientos magnéticos diferentes: bajo spin y transición de spin, y que designaremos de aquí en adelante como compuestos (4A) y (4B), respectivamente.

### VII.2.3. Análisis elementales de los complejos [Fe(Schiff base)imd<sub>2</sub>]Y

Todos los productos obtenidos son de color negro y aspecto cristalino. Se obtuvieron monocristales adecuados para difracción de rayos X de los compuestos (1), (4A), (5), (7) y (8) (de estos dos últimos aún no ha sido resuelta la estructura). Todos los productos fueron caracterizados por análisis elemental de C, H y N, efectuados en un analizador elemental Carlo Erba 1106.

A continuación, en la tabla 3, se dan los resultados del análisis elemental para los compuestos (1)-(8):

**Tabla 3.** Análisis elemental para los compuestos (1)-(8).

Complejo	% H	% C	% N
[Fe(3-EtO-sal-3,4-toluen)imd <sub>2</sub> ]ClO <sub>4</sub>	4.39(4.80) <sup>a</sup>	51.61(52.47)	11.37(11.85)
[Fe(3-EtO-sal-3,4-toluen)imd <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub>	4.19(4.25)	51.02 (51.27)	10.94(11.16)
[Fe(3-EtO-sal-3,4-toluen)imd <sub>2</sub> ]BPh <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	5.55(5.81)	68.40(68.58)	8.11(8.72)
[Fe(3-MeO-sal-4-Cl- <i>o</i> -phen)imd <sub>2</sub> ]ClO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	3.45(3.76)	46.60(46.83)	11.34(11.71)
[Fe(3-MeO-sal-1,2-propen)imd <sub>2</sub> ]ClO <sub>4</sub>	4.38(4.44)	46.05(47.54)	13.26(13.31)
[Fe(3-MeO-sal-1,2-propen)imd <sub>2</sub> ]BPh <sub>4</sub> ·2 H <sub>2</sub> O	5.12(5.00)	66.62(66.95)	9.33(9.56)
[Fe(3-EtO-sal-4-Cl- <i>o</i> -phen)imd <sub>2</sub> ]ClO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	4.20(4.15)	47.49(48.29)	11.56(11.26)
[Fe(3-MeO-sal-3,4-toluen)imd <sub>2</sub> ]ClO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	4.05(4.30)	49.51(49.92)	12.20(12.05)

<sup>a</sup> Valores calculados entre paréntesis.

Los puntos de fusión (°C) de los compuestos de hierro (III) son: (1), 238; (2), 258; (4), 240; (5), 240; (6), 200; (7), 245; (8), 235 °C.

### VII.3. Observaciones sobre la síntesis y aislamiento de los complejos

El principal problema que se plantea en la síntesis de estos aductos de hierro (III) es la posible formación de cantidades apreciables de  $\mu$ -oxo dímero [Fe(Schiff base)]<sub>2</sub>O que contamina el producto obtenido dándonos una mezcla. Para evitar la formación de este complejo indeseado es conveniente usar disolventes secos y aislar los productos lo más rápidamente posible, para evitar que la disolución permanezca mucho tiempo expuesta al aire. Esto exige trabajar con soluciones bastante concentradas, lo cual en la mayoría de los casos conduce a la precipitación de los productos en forma de polvo, obteniéndose monocristales sólo en pocos casos.

Por otro lado, cuando intentamos la obtención de aductos con imidazoles sustituidos, tales como 2-metil-imidazol, 4-metil-imidazol etc., se formaba siempre un producto de color naranja que corresponde al  $\mu$ -oxo dímero a pesar de las precauciones

tomadas durante la síntesis. Murray y colaboradores<sup>49</sup> tampoco pudieron obtener muestras puras de complejos con imidazoles sustituidos, a pesar de los numerosos intentos efectuados. Estos autores,<sup>49</sup> y también nosotros, encontraron que el pirazol favorece más la formación del  $\mu$ -oxo, así como ciertos contraiones.

La gran tendencia a la hidrólisis de estos complejos hace imposible, también, su recristalización, por lo que para eliminar posibles impurezas, los productos son lavados con una pequeña porción de metanol helado, lo cual en algunos casos resultó también imposible dado que los cristales se desmoronaban. Los aductos de hierro (III) una vez aislados en estado sólido son muy estables y pueden permanecer al aire sin sufrir alteración alguna.

Estudios de la reacción de ligandos tipo imidazol con complejos de hierro (III) derivados de bases de Schiff tetradentadas y porfirinas han indicado que existe una preferencia por la formación de los aductos en relación 1:2 (complejo de partida/ligando tipo imidazol) en vez de los aductos 1:1. Para el hierro (III) con porfirinas, esto es fácilmente comprensible, ya que el complejo bisaducto resultante,  $\text{FeN}_6$  de bajo spin, es termodinámicamente más estable que el monoaducto de alto spin. En el caso de complejos de hierro (III) con bases de Schiff tetradentadas también se forma preferentemente el homobisaducto (dos ligandos bases de Lewis idénticos coordinados axialmente), a pesar del hecho de que la fuerza del campo de los ligandos correspondiente a un grupo  $\text{N}_4\text{O}_2$  es considerablemente más débil que para un grupo  $\text{N}_6$  en los bisaductos de porfirina.

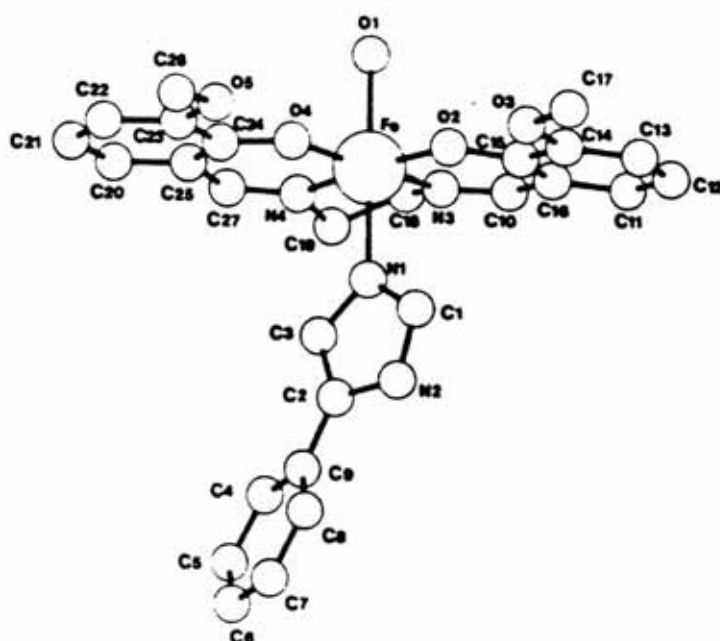


Figura 10. Estructura molecular de  $[\text{Fe}(3\text{-MeO-salen})(5\text{-Ph-imd})(\text{H}_2\text{O})]\text{BPh}_4$  (Ref. 59).

Murray y colaboradores<sup>49</sup> observaron que los complejos  $\text{Fe}(\text{salen})^+$ ,  $\text{Fe}(3\text{-MeO-salen})^+$  y  $\text{Fe}(3\text{-EtO-salen})^+$  dan sólo homobisaductos para todas las bases y contraiones usados. Sin embargo, estos autores obtuvieron en un trabajo previo<sup>96</sup> complejos de alto spin heterobisaductos (dos ligandos distintos coordinados axialmente) del ligando 3-R-salen (R = -OMe, -OEt) utilizando imidazoles sustituidos tales como 4(5)-fenilimidazol o pirazol y técnicas de rápido aislamiento. Dentro de éstos, es de destacar la determinación de la estructura cristalina del complejo  $[\text{Fe}(3\text{-MeO-salen})(5\text{-Ph-imd})(\text{H}_2\text{O})]\text{BPh}_4$  (figura 10).

Recientemente, usando condiciones similares de reacción que las de Murray *et al.*<sup>49</sup> (exceso de base, técnicas de rápido aislamiento, imidazoles sustituidos) Brewer *et al.*<sup>97</sup> prepararon los compuestos derivados de  $\text{Fe}(\text{salen})\text{Cl}$  y de  $\text{Fe}(5\text{-MeO-salen})\text{Cl}$  con imidazol (imd), 1-, 2- y 4- metil-imidazol (mim), encontrando que excepto para 4-mim se formaba el heterobisaducto. Para el complejo  $[\text{Fe}(\text{salen})(1\text{-mim})\text{Cl}]$  determinan la estructura cristalina, encontrando que es hexacoordinado con el 1-mim y el Cl ocupando posiciones axiales (figura 11).

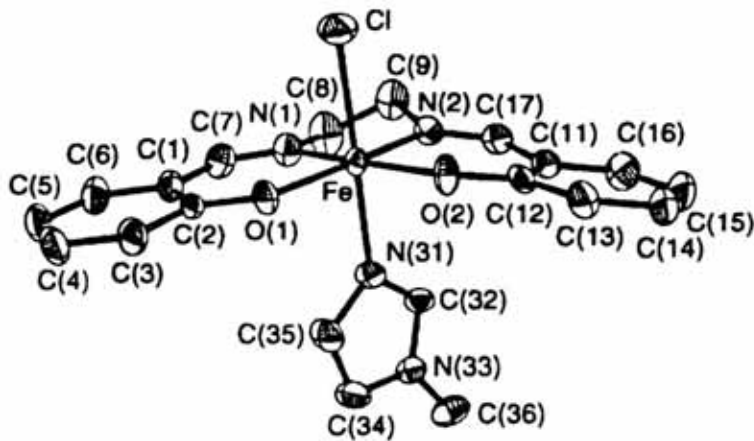


Figura 11. Estructura molecular de  $[\text{Fe}(\text{salen})(1\text{-mim})\text{Cl}]$  (Ref. 92)

Se encuentra, por tanto, que el aislamiento del hetero- o homobisaducto no se puede predecir o explicar en términos de ligando imidazol, ligando base de Schiff, contraión o disolvente en el que se realiza la reacción. Obviamente, en los casos donde el campo de los ligandos no estabiliza de forma importante al producto de bajo spin, factores como un pequeño cambio conformacional y fuerzas de empaquetamiento cristalino están envueltas en la determinación del producto de una reacción particular.



Todos los productos obtenidos por nosotros fueron homobisaductos, es decir, dos ligandos idénticos coordinados. Como comentamos anteriormente, Murray *et al.*<sup>96</sup> y, más recientemente, Brewer *et al.*<sup>97</sup> han descrito heterobisaductos, esto es, dos ligandos distintos coordinados axialmente. Las condiciones de reacción no difieren sustancialmente de las utilizadas por nosotros en este trabajo o de otras ya descritas, por lo que tal como mencionábamos anteriormente, no es fácil predecir en qué condiciones se forma el homobisaducto y en cuáles el heterobisaducto. Brewer *et al.*<sup>97</sup> hicieron reaccionar el complejo Fe(salen)Cl con un exceso (3 ó 4 veces) de imidazol o sus metil derivados en acetona y en una atmósfera de helio para prevenir la hidrólisis del Fe(salen)Cl, y obtuvieron en todos los casos, excepto para 4-mim, los heterobisaductos: [Fe(salen)(1-mim)Cl], [Fe(salen)(2-mim)Cl] y [Fe(salen)(imd)Cl]·0.5 H<sub>2</sub>O. Para la misma reacción con imidazol, Murray y colaboradores<sup>49</sup> obtuvieron el homobisaducto [Fe(salen)imd<sub>2</sub>]Y (Y= ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>). Prácticamente, ambos procesos de síntesis eran análogos: las cantidades utilizadas por Murray *et al.*<sup>45</sup> en la reacción estaban en la relación 1:5 (moles clorocomplejo: moles imidazol), análoga a la relación 1:4 utilizada por Brewer.<sup>97</sup> El disolvente utilizado, en cambio, fue diferente, en un caso se utilizó acetona y en otro metanol. Para los heterobisaductos<sup>96</sup> obtenidos por Murray *et al.* las condiciones fueron idénticas que las descritas por los mismos autores para la síntesis de los homobisaductos.<sup>49</sup> Queda demostrado, por tanto, que no parece existir ningún factor que a priori nos garantice la formación de uno u otro producto.

Las sales de perclorato pueden potencialmente explotar durante el secado o trituración y en contacto con materia orgánica, por lo que es necesario una cuidadosa manipulación. En las síntesis llevadas a cabo para la preparación de aductos hemos usado cantidades muy pequeñas (milimoles) de cada uno de los componentes necesarios, no observando ningún problema.

## VII.4. Determinación por difracción de rayos X de las estructuras cristalinas de los complejos (1), (4 A) y (5)

### [Fe(3-EtO-sal-3,4-toluen)imd<sub>2</sub> ]ClO<sub>4</sub> (1)

Se obtuvieron monocristales de este complejo aptos para análisis por difracción de rayos-X a partir de la disolución metanólica descrita anteriormente (apartado VII.2.2). Se seleccionó un cristal prismático de dimensiones 0.1x0.1x0.2 mm, el cual se midió en un difractómetro Enraf-Nonius CAD-4 provisto de monocromador de grafito. Las dimensiones de la celdilla unidad fueron determinadas a partir de 25 reflexiones medidas en el intervalo  $12 \leq \theta \leq 21^\circ$  y refinadas por el método de mínimos cuadrados. Las intensidades fueron medidas usando radiación MoK $\alpha$  (0.71069 Å), empleando la técnica  $\omega/2\theta$  scan. Se midieron tres reflexiones cada dos horas como control de la intensidad y de la orientación, no observándose disminuciones significativas de la intensidad, ni alteraciones en la colocación del cristal. Se midieron un total de 6345 reflexiones en el intervalo  $2 \leq \theta \leq 30^\circ$ , de las cuales 5182 reflexiones fueron consideradas observadas con la condición  $I \geq 2.5 \sigma(I)$  y corregidas de polarización y Lorentz. La estructura fue resuelta por métodos directos usando el programa SHELXS-86<sup>98</sup> y refinada sobre F por mínimos cuadrados de matriz completa con el programa SHELXS76.<sup>99</sup> Los factores de dispersión fueron tomados de las Tablas Internacionales de Cristalografía.<sup>100</sup> El mapa final de diferencias de Fourier exhibe un máximo de 0.06 y un mínimo de -0.5 eÅ<sup>-3</sup>. El factor de acuerdo R fue de 0.058 (wR= 0.061) para todas las reflexiones observadas. Los cálculos de los parámetros geométricos fueron efectuados con el programa PARST<sup>101</sup> y los gráficos moleculares con ORTEP.<sup>102</sup>

En la tabla 4 se recogen todos los datos cristalográficos y de refinamiento de la estructura relativos a este complejo, conjuntamente con los correspondientes a los complejos (4 A) y (5).

### [Fe(3-MeO-sal-4-Cl-o-phen)imd<sub>2</sub> ]ClO<sub>4</sub> (4 A)

Para la determinación de la estructura cristalina del complejo [Fe(3-MeO-sal-4-Cl-o-phen)imd<sub>2</sub> ]ClO<sub>4</sub> se seleccionó un cristal prismático negro de dimensiones 0.1x0.1x0.2 mm y se midió en un difractómetro Enraf-Nonius CAD-4 con monocromador de grafito. Las dimensiones de la celdilla unidad fueron determinadas a partir de las posiciones angulares de



25 reflexiones ( $12 \leq \theta \leq 21^\circ$ ) y refinadas por el método de mínimos cuadrados. La intensidades fueron medidas usando radiación  $\text{MoK}\alpha$  ( $0.71069 \text{ \AA}$ ), empleando la técnica  $\omega/2\theta$  scan.

Se midieron un total de 3965 reflexiones en el intervalo  $1.82 \leq \theta \leq 27.50^\circ$ , de las cuales 2612 fueron consideradas observadas con la condición  $I \geq 2 \sigma(I)$  y usadas en el estudio estructural. Se efectuaron correcciones de polarización y Lorentz. Se midieron tres reflexiones cada dos horas como control de la intensidad y de la orientación, no observándose disminuciones significativas de la intensidad ni alteraciones en la colocación del cristal.

La estructura fue resuelta por método de Patterson usando el programa SHELXS-86<sup>98</sup> y refinada por mínimos cuadrados de matriz completa sobre  $F^2$  con el programa SHELXL93<sup>103</sup>. La función minimizada fue  $\sum w | |F_o|^2 - |F_c|^2 |^2$ , donde  $w = [\sigma^2(I) + (0.1172 P)^2 + 14.996P]^{-1}$  y  $P = (|F_o|^2 + 2 |F_c|^2)/3$ . Los factores de dispersión  $f$ ,  $f'$  y  $f''$  fueron tomadas de las Tablas Internacionales de Cristalografía.<sup>104</sup> El mapa final de diferencias de Fourier exhibe un máximo de 0.972 y un mínimo de  $-0.435 \text{ e\AA}^{-3}$ . El factor de acuerdo R fue de 0.064 ( $wR = 0.061$ ) para todas las reflexiones observadas. El número de parámetros refinados fue de 256. Los parámetros cristalográficos están recogidos en la tabla 4.

#### **[Fe(3-MeO-sal-1,2-propen)imd<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> (5)**

Se obtuvieron monocristales del complejo  $[\text{Fe}(3\text{-MeO-sal-1,2-propen})\text{imd}_2]\text{ClO}_4$  adecuados para difracción de rayos X a partir de una solución metanólica de dicho complejo con las características expresadas anteriormente en el apartado relativo a la síntesis (VII.2.2). Los datos de difracción para un monocristal prismático marrón-rojizo de dimensiones  $0.25 \times 0.35 \times 0.40 \text{ mm}$  fueron recogidas a 293 K con un difractor automático Enraf-Nonius CAD-4 de cuatro círculos. Las intensidades fueron medidas usando radiación  $\text{MoK}\alpha$  ( $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ ), empleando la técnica  $\omega/2\theta$  scan. Los parámetros de la celda unidad fueron determinados a partir de las posiciones angulares de 25 reflexiones en el intervalo  $6.4 \leq \theta \leq 12.0^\circ$ . Se midieron dos reflexiones de control cada dos horas observando que la intensidad no decae y que la posición del cristal permanece inalterada. Los detalles relativos a los datos cristalográficos, características de la recogida de datos y parámetros de refinamiento de la estructura están recogidos en la tabla 4.

El número total de reflexiones medidas en el intervalo  $3 \leq \theta \leq 29^\circ$  fue de 8035, de las cuales 2009 fueron consideradas observadas con la condición  $I \geq 3 \sigma(I)$ . La estructura fue resuelta por métodos directos usando el programa SHELXS-86<sup>98</sup> y refinada sobre F con el programa SDP-Vax.<sup>105</sup> El ion perclorato  $\text{ClO}_4^-$  está desordenado, los átomos de oxígeno O(11) y O(12) fueron refinados con factores de ocupación de 0.70 y 0.30, respectivamente. El O y N de la base de Schiff coordinados al metal, así como el Fe, Cl y los átomos de cada molécula de imidazol fueron refinados con parámetros de desplazamiento anisotrópico, los restantes átomos excepto los hidrógenos fueron refinados isotrópicamente. Los átomos de hidrógeno fueron calculados en posiciones ideales e introducidos en los cálculos de los factores de estructura pero sus posiciones no fueron refinadas.

Se efectuaron correcciones de absorción<sup>106</sup> y de extinción<sup>107</sup> (coeficiente de extinción  $3.029 \times 10^{-8}$ ). El índice de acuerdo fue  $R=0.103$  ( $R_w=0.109$ ). El número total de parámetros refinados fue de 256. El pico más intenso en el mapa final de Fourier fue de  $1.48 \text{ e}/\text{Å}^3$ .

Debido a la poca capacidad de difracción del cristal, sólo una pequeña fracción de las reflexiones (aproximadamente un 25 %) fueron observadas. El elevado valor de R se debe fundamentalmente a la mala calidad del cristal. El desorden estructural del anión  $\text{ClO}_4^-$  conjuntamente con los desórdenes posicionales de muchos átomos también contribuyen de manera significativa al relativamente alto valor de R.

Los gráficos moleculares fueron efectuados con el programa SCHAKAL.<sup>108</sup>

## VII.5. Discusión de las estructuras cristalinas

### VII.5.1. Estructura cristalina del complejo $[\text{Fe}(\text{3-EtO-3,4-toluen})\text{imd}_2]\text{ClO}_4$ (1)

En la figura 12 se muestran dos perspectivas diferentes de la estructura molecular del complejo (1) con el sistema de numeración utilizado para todos los átomos distintos del hidrógeno. Las coordenadas atómicas y los parámetros térmicos correspondientes a este complejo están recogidos en la tabla 5. Las distancias de enlace y ángulos seleccionados se muestran en la tabla 6. El empaquetamiento se muestra en la figura 13. La lista completa de longitudes de enlace, ángulos, ecuaciones de los planos y ángulos diedros entre planos viene dada en el Apéndice.

La unidad asimétrica de este compuesto consiste en un complejo catiónico y un anión perclorato no coordinado. El complejo tiene una estructura hexacoordinada, con el grupo coordinante *cis*-N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de la base de Schiff tetradentada en el plano ecuatorial y las dos moléculas de imidazol dispuestas en posiciones axiales. El átomo de Fe(III) se encuentra aproximadamente en el plano definido por los cuatro átomos dadores N(1), N(2), O(1) y O(2), a una distancia de 0.005 Å de dicho plano. El entorno de coordinación del átomo de Fe(III) tiene una geometría octaédrica distorsionada, lo cual queda reflejado en la desviación respecto de 180° (correspondiente a un octaedro perfecto) de los ángulos de enlace N(1)-Fe-O(2), N(2)-Fe-O(1) y N(4)-Fe-N(3) (167.0(0), 166.9(1) y 173.1(1),° respectivamente). Los 12 ángulos formados por el hierro y dos átomos dadores adyacentes (tabla 6) están comprendidos entre 103.6(1) y 77.5(1)°, desviándose sustancialmente del valor 90° requerido para un octaedro perfecto.

El ángulo diedro entre los dos grupos salicílicos es de 15°, adoptando la base de Schiff en este complejo la conformación típica de “paraguas” encontrada también por otros autores<sup>109</sup> para bases de Schiff análogas.

La distancia media de enlace hierro-nitrógeno imino encontrada, 2.104 Å, está en buena concordancia con las descritas en la literatura para complejos similares<sup>45</sup> en el estado alto spin, tales como [Fe(sal-*o*-phen)imd<sub>2</sub>]BPh<sub>4</sub> (promedio Fe-N<sub>imino</sub> 2.125 Å) y [Fe(salen)imd<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O (promedio Fe-N<sub>imino</sub> 2.118 Å).

Estudios previos<sup>36, 37, 41-43, 45</sup> revelan que en los complejos hexacoordinados de hierro (III) con bases de Schiff, porfirinas o dialquilditiocarbamatos, las distancias de enlace hierro-ligando están afectadas por el estado de spin del hierro(III), encontrándose que tales distancias sufren un acortamiento cuando el complejo pasa de una fase AS a una fase BS. Las distancias Fe-N son, fundamentalmente, las que experimentan un cambio más sustancial al variar el estado de spin del hierro (III). Numerosos datos cristalográficos existentes en la bibliografía<sup>40, 45, 49, 62</sup> para complejos FeN<sub>4</sub>O<sub>2</sub> de bases de Schiff indican que las distancias Fe-N<sub>imino</sub> están en el intervalo 2.06-2.10 Å para un complejo alto spin y en el intervalo 1.93-1.96 Å para un complejo bajo spin. Teniendo esto en cuenta y las distancias Fe-N<sub>imino</sub> encontradas para el complejo (1), que aquí se describe, podemos afirmar que nuestro

**Tabla 4.** Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento para los compuestos (1), (4A) y (5).

	Comp.(1)	Comp. (4A)	Comp. (5)
Formula	C <sub>31</sub> H <sub>32</sub> N <sub>6</sub> O <sub>8</sub> FeCl	C <sub>28</sub> N <sub>6</sub> O <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> H <sub>27</sub> Fe	C <sub>25</sub> H <sub>28</sub> N <sub>6</sub> O <sub>8</sub> FeCl
T (K)	293(2)	293(2)	293(2)
Masa molecular	707	717.5	631.84
Sistema	Triclinico	Monoclinico	Rómbico
Grupo espacial	P-1	C2/c	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
a, Å	10.609(3)	14.969(6)	14.344(2)
b, Å	10.762(2)	17.324(6)	15.762(2)
c, Å	15.043(3)	13.050(10)	12.399(2)
α, deg	105.13(2)		
β, deg	90.67(3)	100.85(6)	
γ, deg	102.09(2)		
V, Å <sup>3</sup>	1617(7)	3324(3)	2803.2(6)
D <sub>calc</sub> , Mgm <sup>-3</sup>	1.452	1.436	1.497
Z	2	4	4
Nº reflexiones medidas	6345	3965	8035
Nº reflexiones usadas	5182	2612	2009
μ(MoKα), cm <sup>-1</sup>	0.99	0.76	0.69
F(000)	734	1484	1284
R; wR	0.058; 0.061 <sup>a</sup>	0.065; 0.17 <sup>b</sup>	0.103; 0.109 <sup>c</sup>
	$w^a = 1/[\sigma^2(F) + 0.003 F^2]$	$w^b = [\sigma^2(I) + (0.1172 P)^2 + 14.996 P]^{-1}$	$w^c = 1/\sigma^2(F)$

complejo está en el estado de alto spin a temperatura ambiente (a la cual fue resuelta la estructura), lo cual está de acuerdo con las medidas de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura, que indican que el complejo (1) es un puro alto spin en todo el intervalo de temperatura estudiado (300- 4 K) (figura 18).

Las distancias Fe-N<sub>imidazol</sub>, Fe-N(3) y Fe-N(4) 2.128(2) Å y 2.164(2) Å, respectivamente, son más largas que las distancias hierro-ligando en el plano basal y son también similares a las descritas para los complejos<sup>45</sup> de alto spin [Fe(sal-*o*-phen)imd<sub>2</sub>]BPh<sub>4</sub> (2.146 Å, promedio) y [Fe(salen)imd<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O (2.142 Å, promedio). Esta distancia también se ve afectada por el estado de spin, acortándose cuando el complejo se encuentra en la fase de bajo spin.<sup>49</sup>

Las distancias Fe-O(1) y Fe-O(2) 1.908(2) y 1.891(2) Å respectivamente, son comparables a las descritas para otros sistemas<sup>45</sup> FeN<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (distancia media Fe-O 1.92, 1.92, 1.88 Å para [Fe(acacen)imd<sub>2</sub>]BPh<sub>4</sub>, [Fe(salen)imd<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O y [Fe(sal-*o*-phen)imd<sub>2</sub>]BPh<sub>4</sub>, respectivamente) tanto de bajo como de alto spin, lo cual confirma que las distancias Fe-O no están significativamente afectadas por el estado de spin del hierro (III), permaneciendo casi constantes cuando el complejo pasa de AS a BS, o viceversa.<sup>44, 45, 49</sup>

Geiger *et al.*<sup>41</sup> encontraron que la orientación relativa de los anillos imidazol controla el estado de spin en los complejos de porfirinas. Matsumoto *et al.*<sup>81</sup> también encontraron que en complejos de bases de Schiff, éste puede ser uno de los factores determinantes del estado de spin. Por otra parte Nishida *et al.*<sup>45</sup> investigaron una serie de complejos de hierro (III) similares al de presente trabajo y mostraron que no hay correlación entre el estado de spin y la orientación del ligando axial, ya que encontraron que dos complejos con la misma orientación de los anillos imidazol presentaban distintos estados de spin. En nuestro complejo (1) ambos ligandos imidazol son casi coplanares (el ángulo diedro entre ellos es de 10.5 °) y bisectan los ángulos O(2)-Fe-N(2) y O(1)-Fe-N(1) dando lugar a la conformación denominada “girada”, encontrada también para el complejo análogo [Fe(sal-*o*-phen)imd<sub>2</sub>]BPh<sub>4</sub>.



**Tabla 5.** Coordenadas atómicas ( $\times 10^4$ ) y parámetros térmicos isotrópicos ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) para el complejo  $[\text{Fe}(\text{3-EtO-sal-3,4-toluen})\text{imd}_2]\text{ClO}_4$ .

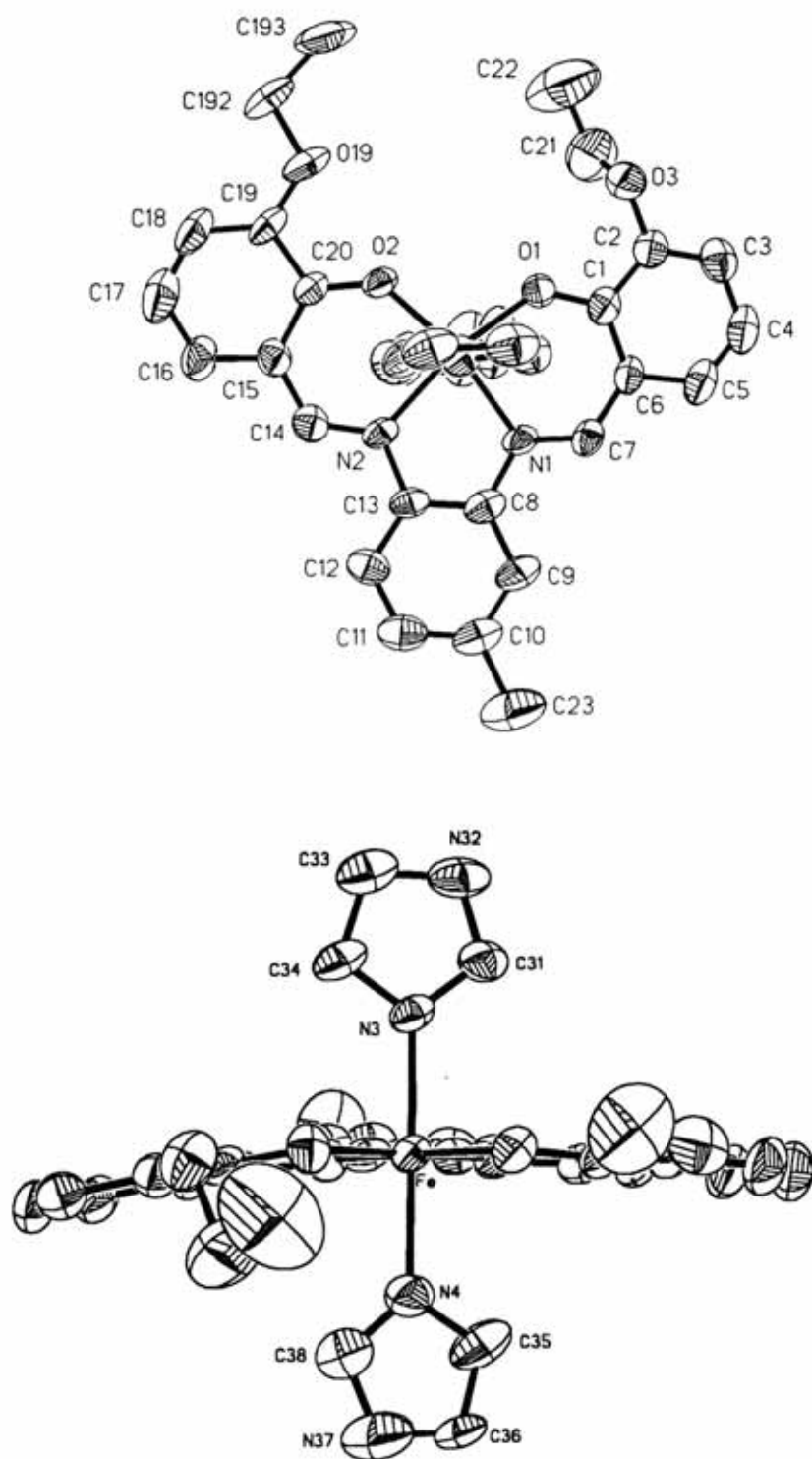
Atomo	x	y	z	$U_{\text{eq}}^a$
Fe	142.3(4)	1989.7(4)	2342.6(2)	34(1)
Cl	-3634(2)	7092(2)	3267(2)	116(1)
O(1)	957(2)	2997(2)	1554(2)	46(1)
O(2)	1237(2)	819(2)	2377(1)	43(1)
O(3)	2708(3)	4164(3)	599(2)	64(1)
O(19)	3112(3)	-388(3)	2138(2)	68(1)
N(1)	-1306(3)	3077(3)	2516(2)	42(1)
N(2)	-1067(2)	1150(3)	3236(2)	39(1)
N(3)	-1041(3)	596(3)	1218(2)	41(1)
N(4)	1138(3)	3439(3)	3567(2)	56(1)
C(1)	783(3)	4098(3)	1403(2)	45(1)
C(2)	1715(4)	4767(3)	920(2)	48(1)
C(3)	1629(5)	5945(4)	756(2)	60(1)
C(4)	561(5)	6518(4)	1065(3)	65(1)
C(5)	-280(5)	5939(4)	1534(2)	60(1)
C(6)	-250(4)	4690(3)	1728(2)	45(1)
C(7)	-1253(4)	4145(3)	2240(2)	44(1)
C(8)	-2365(3)	2614(3)	3000(2)	46(1)
C(9)	-3510(4)	3045(4)	3071(2)	55(1)
C(10)	-4461(4)	2559(4)	3601(3)	63(1)
C(11)	-4287(4)	1595(4)	4033(3)	63(1)
C(12)	-3186(4)	1112(4)	3934(2)	52(1)
C(13)	-2209(3)	1601(3)	3410(2)	42(1)
C(14)	-812(4)	218(3)	3597(2)	47(1)
C(15)	263(4)	-359(4)	3455(2)	48(1)
C(16)	372(5)	-1312(4)	3926(3)	64(1)
C(17)	1394(6)	-1918(5)	3814(3)	79(1)

---

C(18)	2325(5)	-1616(4)	3245(3)	67(1)
C(19)	2273(3)	-716(3)	2742(2)	49(1)
C(192)	4203(4)	-977(4)	2002(4)	71(1)
C(193)	4984(5)	-451(7)	1283(4)	107(1)
C(20)	1265(3)	-16(3)	2842(2)	42(1)
C(21)	3843(7)	4578(7)	1265(4)	105(1)
C(22)	4689(8)	3693(1)	820(9)	167(1)
C(23)	-5718(7)	2966(9)	3624(6)	133(1)
C(31)	-1360(4)	-713(4)	1082(2)	51(1)
N(32)	-1857(3)	-1279(3)	215(2)	62(1)
C(33)	-1903(4)	-322(5)	-235(3)	64(1)
C(34)	-1395(4)	846(4)	424(2)	56(1)
C(35)	1410(5)	3176(6)	4344(2)	76(1)
C(36)	2078(5)	4252(4)	4965(3)	73(1)
N(37)	2219(8)	5167(6)	4565(4)	143(1)
C(38)	1704(8)	4711(6)	3682(4)	119(1)
O(4)	-3101(6)	8081(6)	4283(4)	73(5)
O(5)	-3006(8)	6224(8)	3334(5)	97(5)
O(6)	-3198(7)	7884(7)	2711(5)	76(5)
O(7)	-4958(1)	6668(1)	3224(8)	148(5)

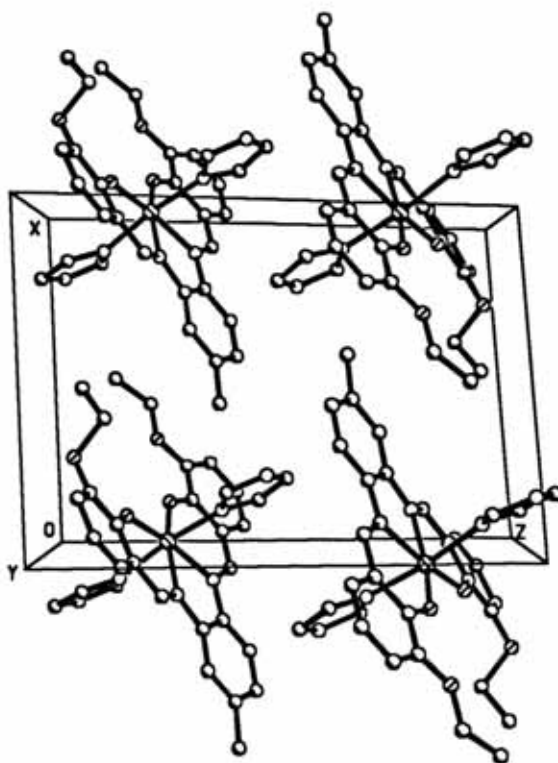
---

\* $U_{eq}$  se define como un tercio de la traza del tensor ortogonalizado  $U_{ij}$ .



**Figura 12.** Dos diferentes perspectivas de la estructura molecular del catión complejo [Fe(3-EtO-sal-3,4-toluen)imd<sub>2</sub>]<sup>+</sup>





**Figura 13.** Empaquetamiento cristalino del complejo  $[\text{Fe}(3\text{-EtO-sal-3,4-toluen})\text{imd}_2]^+$

#### VII.5.2. Estructura cristalina de $[\text{Fe}(3\text{-MeO-sal-4-Cl-o-phen})\text{imd}_2] \text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4 A)

En la figura 14 se muestran representadas dos perspectivas de la estructura molecular del compuesto (4A), conjuntamente con la numeración atómica. En la figura 15 se muestra el empaquetamiento. Las coordenadas finales y los parámetros térmicos vienen dados en la tabla 7. Las distancias de enlace y ángulos que son potencialmente relevantes al estado de spin del complejo están recogidas en la tabla 6, conjuntamente con las del complejo (1), a modo comparativo. Otros detalles del análisis estructural (lista completa de distancias y ángulos, planos etc.) de este compuesto están recogidos en el Apéndice de esta Memoria. Algunos aspectos de esta estructura son discutidos comparativamente con la anteriormente descrita para el compuesto (1).

El compuesto (4 A) consiste en un complejo catiónico  $[\text{Fe}(3\text{-MeO-sal-4-Cl-o-phen})\text{imd}_2]^+$ , un anión perclorato no coordinado y una molécula de agua de cristalización. El catión complejo es centrosimétrico y tiene estructura hexacoordinada con la base de

Schiff dispuesta en el plano ecuatorial y los dos ligandos imidazol en posiciones axiales. El átomo de Fe(III) se encuentra ubicado en el plano definido por los átomos O(1), O(1a), N(1) y N(1a). La geometría de coordinación es aproximadamente octaédrica, mucho menos distorsionada que para el compuesto (1), ya que la unidad  $\text{FeN}_4\text{O}_2$  muestra sólo una ligera distorsión de la simetría octaédrica, como indican los valores de los ángulos de enlace O(1)-Fe-N(1a) y N(3)-Fe-N(3a),  $178.0(2)^\circ$  y  $179.1(2)^\circ$ , respectivamente, muy próximos a  $180^\circ$  correspondientes a un octaedro perfecto. A diferencia del compuesto (1), donde se encontró un ángulo diedro de  $15^\circ$  entre los grupos salicílicos, en el compuesto (2) la base de Schiff es plana, como puede apreciarse en la figura 14.

Las distancias de enlace Fe-N<sub>imino</sub> y Fe-N<sub>imidazol</sub> [ $1.902(5)$  y  $1.984(5)$  Å, respectivamente] son significativamente más cortas que las encontradas para los compuestos (1) y (5) (tablas 6 y 9, respectivamente) y están próximas a las descritas en la bibliografía para complejos  $\text{N}_4\text{O}_2$  de bajo spin tales como,  $[\text{Fe}(\text{acacen})\text{imd}_2]\text{BPh}_4$ <sup>45</sup> (Fe-N<sub>imino</sub> 1.899 y Fe-N<sub>imidazol</sub> 1.990 Å, valores medios) y  $[\text{Fe}(\text{salacen})\text{imd}_2]\text{PF}_6$ <sup>61</sup> (Fe-N<sub>imino</sub> 1.924 y Fe-N<sub>imidazol</sub> 2.017 Å, valores medios), entre otros. Teniendo en cuenta estos datos estructurales, podemos afirmar que el compuesto (4A) es de bajo spin, a la temperatura a la cual fue resuelta la estructura (293 K), lo cual quedó posteriormente confirmado por medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura (fig. 24) efectuadas para (4A), que indican que, efectivamente, se trata de un complejo bajo spin en el intervalo de temperatura 4-300 K.

Las distancias Fe-O encontradas para este complejo de  $1.873(2)$  Å son próximas aunque ligeramente inferiores a las distancias media Fe-O encontradas para el comp. (1) ( $\sim 1.90$  Å), lo cual viene a confirmar lo que ya indicábamos anteriormente, que las distancias Fe-O no están prácticamente afectadas por el estado de spin del Fe(III).<sup>45</sup>

La distancia media Fe-L (hierro-ligando) para los complejos (1) y (4A) son respectivamente,  $2.049$  Å y  $1.917$  Å, lo que supone una variación en la distancia Fe-L ( $\Delta\text{Fe-L}$ ) entre ambos de  $0.13$  Å, valor comprendido en el intervalo  $0.11$ - $0.15$  Å descrito para la  $\Delta\text{Fe-L}$  entre un complejo BS y un AS en el caso del Fe(III).

La molécula de agua se encuentra enlazada por enlaces puentes de hidrógeno [O(7)-H---O(1),  $2.377(4)$  Å,  $-x, +y, -z + 1/2$ ] con un oxígeno del complejo catiónico. También se encuentran puentes de hidrógeno con los oxígenos del anión perclorato.

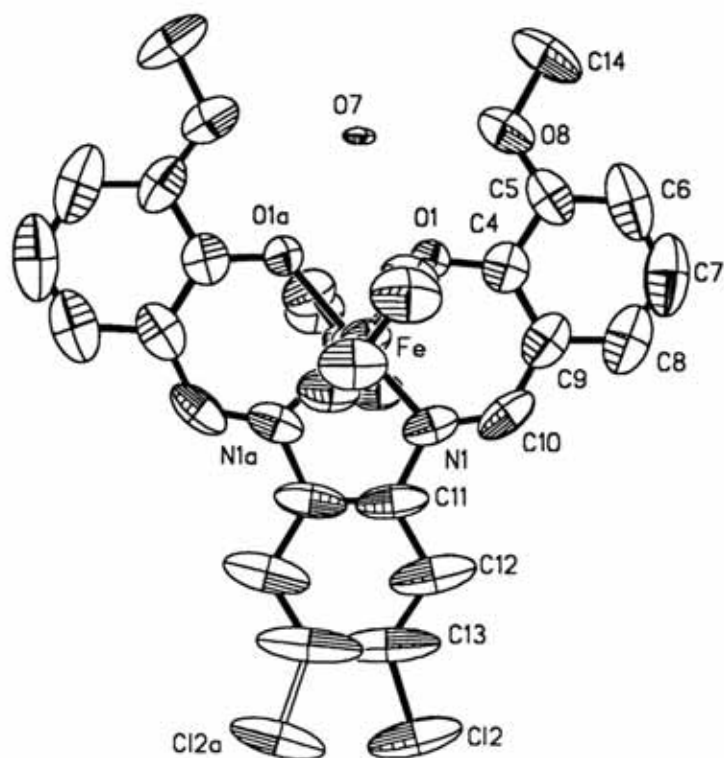
También se encuentran contactos entre N(5A) del imidazol y O(4) del perclorato [N(5)-H---O(4), 2.99(2) Å,  $x + 1/2, -y + 1/2, +z - 1/2$ ].

El ángulo diedro entre los anillos imidazol es de  $76^\circ$ , uno de los anillos imidazol cae aproximadamente sobre el eje N(1a)-Fe-O(1), mientras que el otro lo hace sobre el eje N(1)-Fe-O(1a) del plano de la base de Schiff en una conformación “eclipsada”<sup>49</sup>. El ángulo Fe-N(3,3a)-C(1,1a) ( $124.5^\circ$ ) es menor que el ángulo Fe-N(3,3a)-C(3,3a) ( $129.8^\circ$ ) indicando que los anillos imidazol están un poco inclinados hacia el átomo de oxígeno O(1) de la base de Schiff. La disposición de los anillos imidazol en el complejo (1) (conformación “girada”) es distinta a la encontrada para el compuesto (4A), (conformación “eclipsada”), teniendo en cuenta que (1) es de alto spin y (4A) de bajo spin, es posible pensar que para estos dos compuestos la orientación de los anillos imidazol tenga una influencia decisiva en su estado de spin.

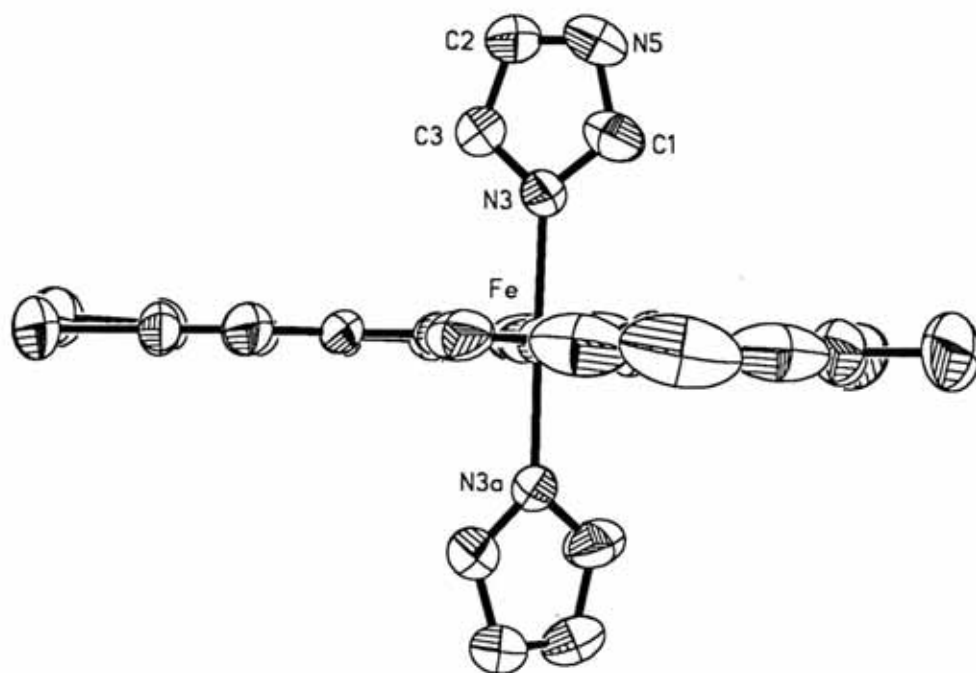
**Tabla 6.** Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionadas en la esfera de coordinación del Fe(III) para los complejos (1) y (4A).

	(1)	(4A)	
Fe-O(1)	1.908(2)	1.865(4)	
Fe-O(2)	1.891(2)		
Fe-N(1)	2.095(3)	1.902(5)	
Fe-N(2)	2.110(2)		
Fe-N(3)	2.128(2)	1.984(5)	
Fe-N(4)	2.164(2)		
O(2)-Fe-O(1)	103.6(1)	N(1a)-Fe-N(3a)	91.4(2)
N(1)-Fe-O(1)	89.5(1)	N(3)-Fe-N(3a)	179.1(2)
N(1)-Fe-O(2)	167.0(1)	N(3)-Fe-N(1a)	89.3(2)
N(2)-Fe-O(1)	166.9(1)	N(1)-Fe-N(1a)	86.6(2)
N(2)-Fe-O(2)	89.5(1)	O(1)-Fe-N(3a)	89.5(2)
N(2)-Fe-N(1)	77.4(1)	O(1)-Fe-N(1a)	178.0(2)
N(3)-Fe-O(1)	91.9(1)	O(1)-Fe-N(1)	95.3(2)
N(3)-Fe-O(2)	91.9(1)		
N(3)-Fe-N(1)	88.1(1)		
N(3)-Fe-N(2)	87.8(1)		
N(4)-Fe-O(1)	92.0(1)		
N(4)-Fe-O(2)	92.7(1)		
N(4)-Fe-O(2)	92.6(1)		
N(4)-Fe-N(1)	86.4(1)		
N(4)-Fe-N(2)	87.2(1)		
N(4)-Fe-N(3)	173.2(1)		

Transformaciones de simetría usadas para generar átomos equivalentes: (a): -x, y, -z +1/2



(a)



(b)

Figura 14. Dos diferentes perspectivas de la estructura molecular del complejo (4A)

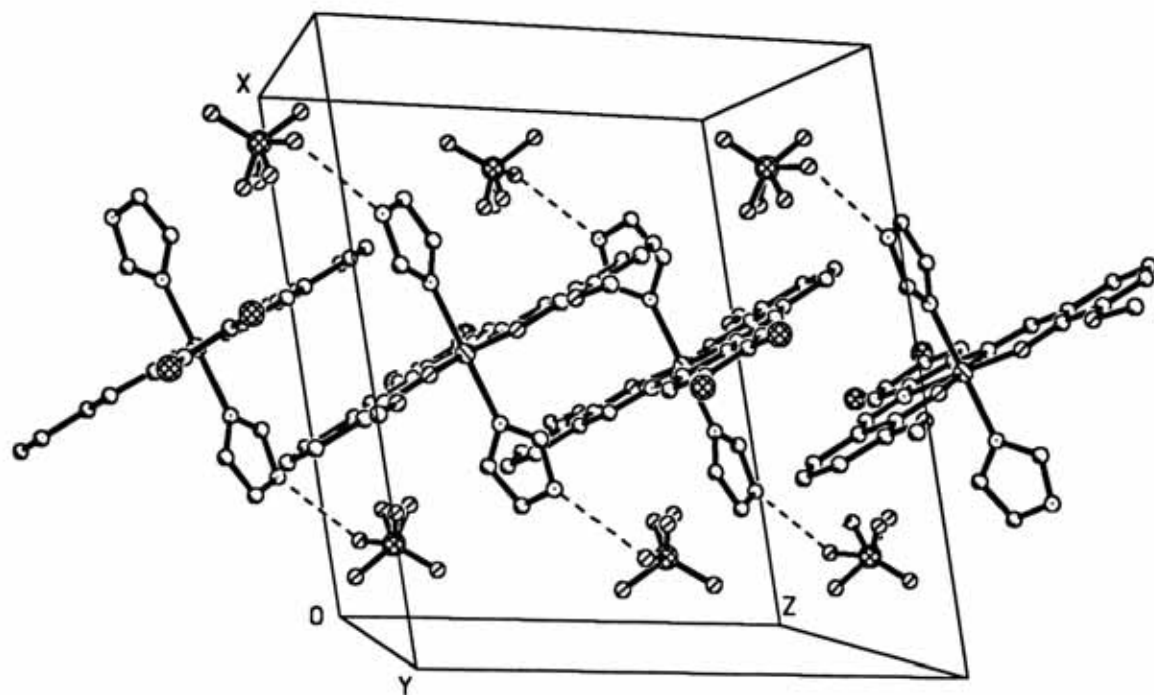


Figura 15. Empaquetamiento cristalino del complejo (4A)

Tabla 7. Coordenadas atómicas ( $\times 10^4$ ) y factores de temperatura isotrópicos ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) para el complejo  $[\text{Fe}(3\text{-MeO-sal-4-Cl-}o\text{-phen})\text{imd}_2]\text{ClO}_4$

	x	y	z	$U_{\text{eq}}^a$
Fe	0	1162(1)	2500	45(1)
Cl(1)	1593(1)	3865(1)	873(2)	68(1)
O(1)	-404(3)	1969(2)	1584(3)	50(1)
O(3)	2183(19)	4494(11)	923(20)	126(9)

---

O(4)	2192(12)	3257(9)	833(13)	93(6)
O(5)	1009(5)	4069(7)	-44(7)	155(4)
O(6)	1152(4)	3724(4)	710(5)	109(2)
O(7)	0	3143(2)	2500	22(1)
O(8)	-901(3)	3245(3)	679(4)	75(1)
N(1)	-444(4)	363(3)	1539(5)	57(1)
N(3)	1186(3)	1172(3)	2030(4)	50(1)
N(5)	2266(4)	1528(4)	1240(5)	83(2)
C(1)	1423(5)	1683(5)	1406(6)	71(2)
C(2)	2588(5)	919(4)	1803(6)	72(2)
C(3)	1924(5)	690(4)	2295(6)	67(2)
C(4)	-900(4)	1915(4)	651(5)	57(2)
C(5)	-1183(4)	2616(5)	115(6)	67(2)
C(6)	-1685(5)	2594(8)	-873(7)	97(3)
C(7)	-1946(6)	1886(10)	-1363(7)	113(4)
C(8)	-1695(6)	1246(7)	-891(7)	91(3)
C(9)	-1161(5)	1215(5)	129(6)	68(2)
C(10)	-911(5)	484(5)	604(7)	70(2)
C(11)	-234(4)	-370(3)	1996(7)	74(2)
C(12)	-498(6)	-1075(4)	1475(10)	104(4)
C(13)	-254(5)	-1752(4)	2028(13)	135(8)
C(14)	-1102(6)	3982(5)	185(8)	106(3)
Cl(2)	-466(3)	-2648(2)	1670(6)	126(2)
O(3')	2326(20)	4242(22)	1265(23)	215(18)
O(4')	1611(26)	3180(12)	277(24)	221(18)

---

\* $U_{eq}$  se define como un tercio de la traza del tensor ortogonalizado  $U_{ij}$ .



### VII.4.3. Estructura cristalina del complejo $[\text{Fe}(\text{3-MeO-sal-1,2-propen})\text{imd}_2]\text{ClO}_4$ (5)

En la figura 16 está representado un gráfico SCHAKAL<sup>108</sup> de la estructura molecular del complejo  $[\text{Fe}(\text{3-MeO-1,2-propen})\text{imd}_2]\text{ClO}_4$  mostrando el esquema de numeración utilizado para todos los átomos distintos del hidrógeno, así como la geometría de coordinación entorno al átomo de hierro (III). En la figura 17 se muestra el empaquetamiento cristalino. En la tabla 8 aparecen recogidas las coordenadas atómicas y los parámetros térmicos para todos los átomos, exceptuando los hidrógenos. Las distancias y ángulos de enlace seleccionados vienen dados en la tabla 9. En el Apéndice se encuentran recogidos una lista completa con las longitudes y ángulos de enlace, ángulos de torsión, planos, ángulos diédricos entre planos y factores térmicos anisotrópicos.

La unidad asimétrica de este compuesto consta de un catión complejo y un anión perclorato no coordinado. El catión complejo  $[\text{Fe}(\text{3-MeO-sal-1,2-propen})\text{imd}_2]^+$  es hexacoordinado, el plano ecuatorial está ocupado por la base de Schiff tetradentada y las posiciones axiales por dos moléculas de imidazol. El átomo de Fe(III) se encuentra aproximadamente (a una distancia de 0.005 Å) en el plano basal definido por los cuatro átomos coordinantes [N(1), N(2), O(1) y O(16)] correspondientes a la base de Schiff. El complejo catiónico, análogamente al compuesto (1), presenta una geometría de coordinación octaédrica distorsionada, ya que los ángulos de enlace encontrados O(1)-Fe-N(2), O(16)-Fe-N(1) y N(30)-Fe-N(40), [168.7(7), 167.8(5) y 174.7(5),° respectivamente] se desvían sustancialmente respecto del octaedro perfecto 180°. Los 12 ángulos formados por el átomo de hierro y dos átomos coordinados adyacentes, comprendidos entre 80.4(6) y 103.7(5),° también se desvían marcadamente del valor 90° requerido para un octaedro perfecto.

El anillo de cinco miembros  $\text{FeC}_2\text{N}_2$  adopta una conformación “gauche” con desviaciones de los átomos C(8) y C(9) de -0.21 y 0.22 Å, respectivamente de dicho plano. Esta conformación es típica de los complejos de la base “salen”<sup>45</sup> o derivados.<sup>61, 96</sup> La orientación del sustituyente metilo de la cadena etilénica es ecuatorial, con lo cual se minimiza la fuerte repulsión estérica existente entre el sustituyente y los grupos imidazólicos coordinados axialmente. Para complejos planos de homólogos del “salen” con un sustituyente alquílico en la cadena etilénica, la conformación preferida es aquella con el sustituyente en posición axial, puesto que así se minimiza la repulsión estérica con el protón



azometino. En cambio, para complejos hexacoordinados con dos grupos ocupando las posiciones axiales, la orientación preferida del sustituyente es la ecuatorial, debido a la repulsión estérica más intensa entre el sustituyente y los grupos coordinantes axiales. Esta orientación del sustituyente preferentemente ecuatorial ha sido también la encontrada para un complejo análogo<sup>110</sup>  $[\text{Co}(\text{salpen})\text{py}_2]\text{PF}_6 \cdot \text{py}$ , donde  $\text{salpen}=\text{N,N}'\text{-1-feniletilenbis-(salicilideneimina)}$ .

Los dos anillos imidazol en el compuesto (5) no son coplanares, el ángulo diedro entre ellos es de  $155.8^\circ$ . Ambos se disponen aproximadamente bisectando los ángulos  $\text{O}(1)\text{-Fe-N}(1)$  y  $\text{O}(16)\text{-Fe-N}(2)$ , en una conformación análoga a la encontrada para el compuesto (1).

Las distancias de enlace Fe-N encontradas para este compuesto son próximas a las descritas para el compuesto (1) (tabla 6) y para otros complejos similares de alto spin,<sup>45, 49</sup> por lo que podemos afirmar que a temperatura ambiente el compuesto (5) está en estado AS, lo cual está en perfecto acuerdo con las medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura (figura 28).

La distancia media de enlace Fe-O  $1.94(2)$  Å son similares a las encontradas para los compuestos (1) y (4 A) [ $1.90$  y  $1.87$  Å, respectivamente].

En la tabla 10 se recogen los valores promedios de las longitudes de enlace en la esfera de coordinación del Fe(III) para los complejos estudiados por nosotros en este capítulo, así como una serie de valores bibliográficos para complejos hexacoordinados de Fe(III) similares a los nuestros, a modo comparativo. También aparecen recogidos en la tabla 10 los momentos magnéticos correspondientes a cada uno de estos complejos a la temperatura a la que fueron resueltas las estructuras. En la tabla 10 puede observarse claramente las diferencias en las longitudes de enlace hierro-ligando existentes entre un complejo alto spin y un complejo bajo spin, que han sido ampliamente comentadas tanto en la introducción de este capítulo como en la discusión estructural. Esta tabla permite, además, la comparación entre los valores de las distancias de enlace de nuestros complejos con similares del mismo estado de spin.

**Tabla 8.** Coordenadas atómicas (Å) y parámetros térmicos isotrópicos (Å<sup>2</sup>) para el complejo [Fe(3-MeO-sal-1,2-propen)imd<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>.

Atomo	x	y	z	B <sub>eq</sub> (Å <sup>2</sup> )
Fe	0.1520(2) <sup>b</sup>	0.0754(2)	0.8456(2)	3.70(4)
Cl	-0.1874(5)	-0.0230(5)	0.5411(6)	8.9(2)
O(1)	0.2846(8)	0.1003(8)	0.828(1)	5.1(3)
O(2)	0.4607(9)	0.0883(9)	0.792(1)	5.6(3)
O(10)	-0.220(2)	-0.097(2)	0.489(3)	19(1)
O(11)	-0.280(3)	0.003(3)	0.561(3)	16(1)
O(12)	-0.116(2)	-0.093(2)	0.529(3)	10(1)
O(13)	-0.156(2)	0.037(1)	0.470(2)	14.7(7)
O(14)	-0.162(2)	-0.012(1)	0.650(2)	10.4(6)
O(15)	0.1946(9)	-0.2017(8)	0.895(1)	5.4(3)
O(16)	0.1482(7)	-0.0459(6)	0.8599(9)	4.1(3)
N(1)	0.126(1)	0.205(1)	0.838(1)	6.0(4)
N(2)	0.0000(9)	0.074(1)	0.860(1)	5.6(4)
N(30)	0.158(1)	0.088(1)	1.015(1)	4.5(4)
N(31)	0.176(2)	0.071(2)	1.188(1)	13.3(6)
N(40)	0.1324(8)	0.0638(9)	0.676(1)	4.1(3)
N(41)	0.168(1)	0.065(1)	0.503(1)	7.4(5)
C(1)	0.325(1)	0.168(1)	0.801(1)	4.1(4)
C(2)	0.419(1)	0.161(1)	0.780(2)	5.0(5)
C(3)	0.471(2)	0.232(2)	0.752(2)	9.1(8)
C(4)	0.419(2)	0.310(2)	0.740(3)	10.9(9)
C(5)	0.329(2)	0.321(2)	0.756(2)	8.4(7)
C(6)	0.279(2)	0.246(2)	0.792(2)	6.1(5)
C(7)	0.186(2)	0.260(1)	0.807(2)	6.0(5)
C(8)	0.024(2)	0.225(2)	0.866(2)	7.8(7)
C(9)	-0.039(2)	0.154(1)	0.833(2)	6.3(5)
C(10)	-0.048(1)	0.009(1)	0.881(2)	5.3(5)

C(11)	-0.012(1)	-0.071(1)	0.898(2)	5.1(4)
C(12)	-0.077(2)	-0.138(1)	0.929(2)	6.2(5)
C(13)	-0.052(2)	-0.215(2)	0.950(2)	8.1(7)
C(14)	0.038(2)	-0.241(2)	0.941(2)	7.1(6)
C(15)	0.106(1)	-0.181(1)	0.907(2)	4.2(4)
C(16)	0.084(1)	-0.099(1)	0.889(1)	3.8(4)
C(20)	0.554(2)	0.074(2)	0.760(2)	8.6(7)
C(31)	0.125(2)	0.035(1)	1.094(2)	8.4(7)
C(32)	0.2280(9)	0.130(1)	1.145(2)	19.0(5)
C(33)	0.2025(8)	0.135(2)	1.072(1)	13.8(6)
C(41)	0.191(2)	0.093(1)	0.600(2)	5.7(5)
C(42)	0.095(1)	0.015(2)	0.514(2)	6.7(5)
C(43)	0.074(1)	0.019(1)	0.621(2)	6.2(5)
C(90)	-0.129(4)	0.165(4)	0.862(4)	4(1)
C(150)	0.222(2)	-0.288(2)	0.913(2)	8.7(7)

<sup>a</sup> Las desviaciones estándar estimadas en la última cifra significativa vienen dadas entre paréntesis.

**Tabla 9.** Longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados en la esfera de coordinación del Fe(III) para el complejo (5).

Fe-O(1)	1.95(1)	Fe-N(2)	2.19(1)
Fe-O(16)	1.93(2)	Fe-N(30)	2.12(1)
Fe-N(1)	2.08(2)	Fe-N(40)	2.13(1)
O(1)-Fe-O(16)	103.7(5)	O(1)-Fe-N(1)	88.4(5)
O(1)-Fe-N(2)	168.7(7)	O(1)-Fe-N(30)	93.1(6)
O(1)-Fe-N(40)	92.1(5)	O(16)-Fe-N(1)	167.8(5)
O(16)-Fe-N(2)	87.5(6)	O(16)-Fe-N(30)	90.1(5)
N(30)-Fe-N(40)	174.7(5)	N(2)-Fe-N(40)	87.1(6)

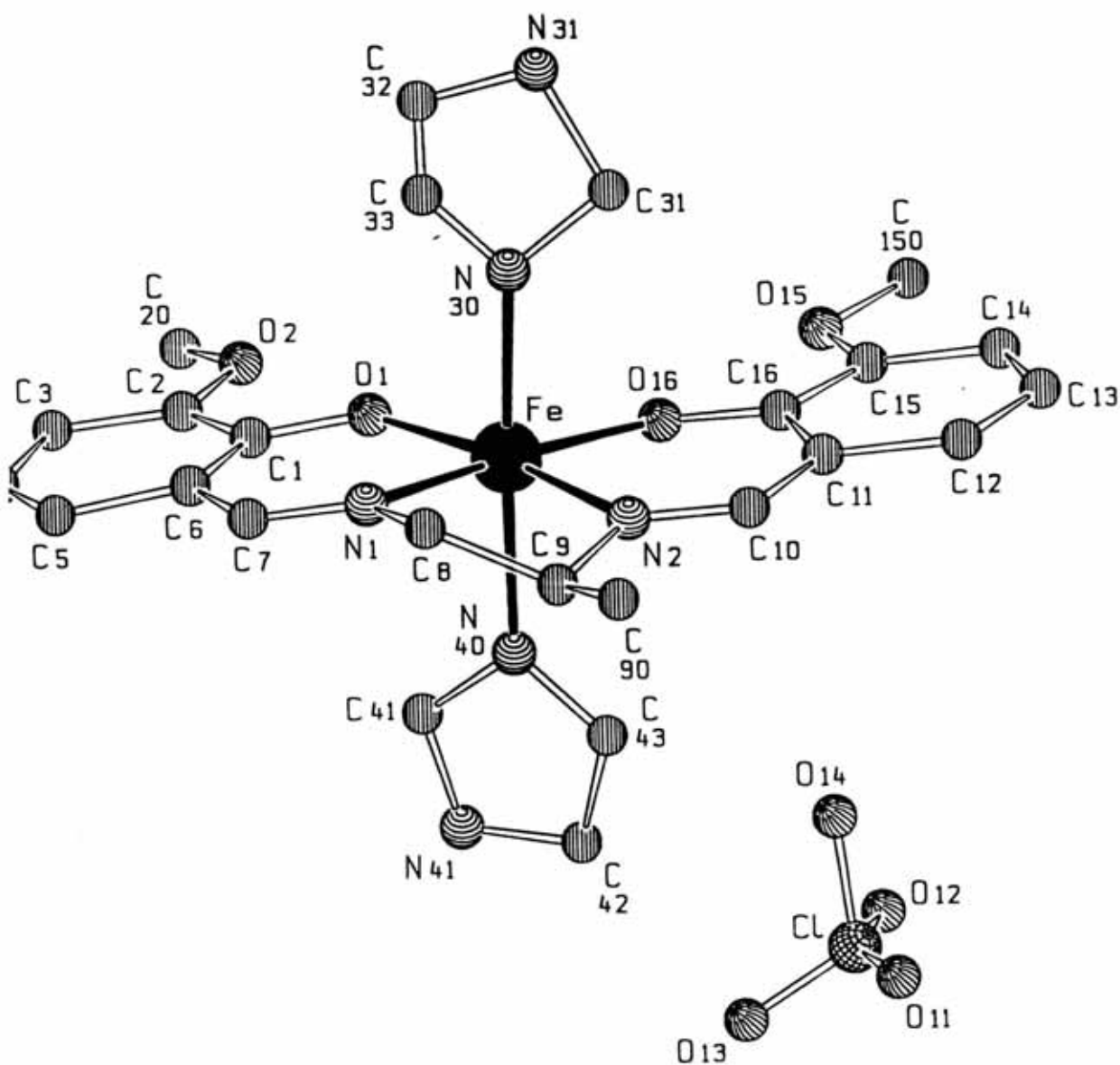
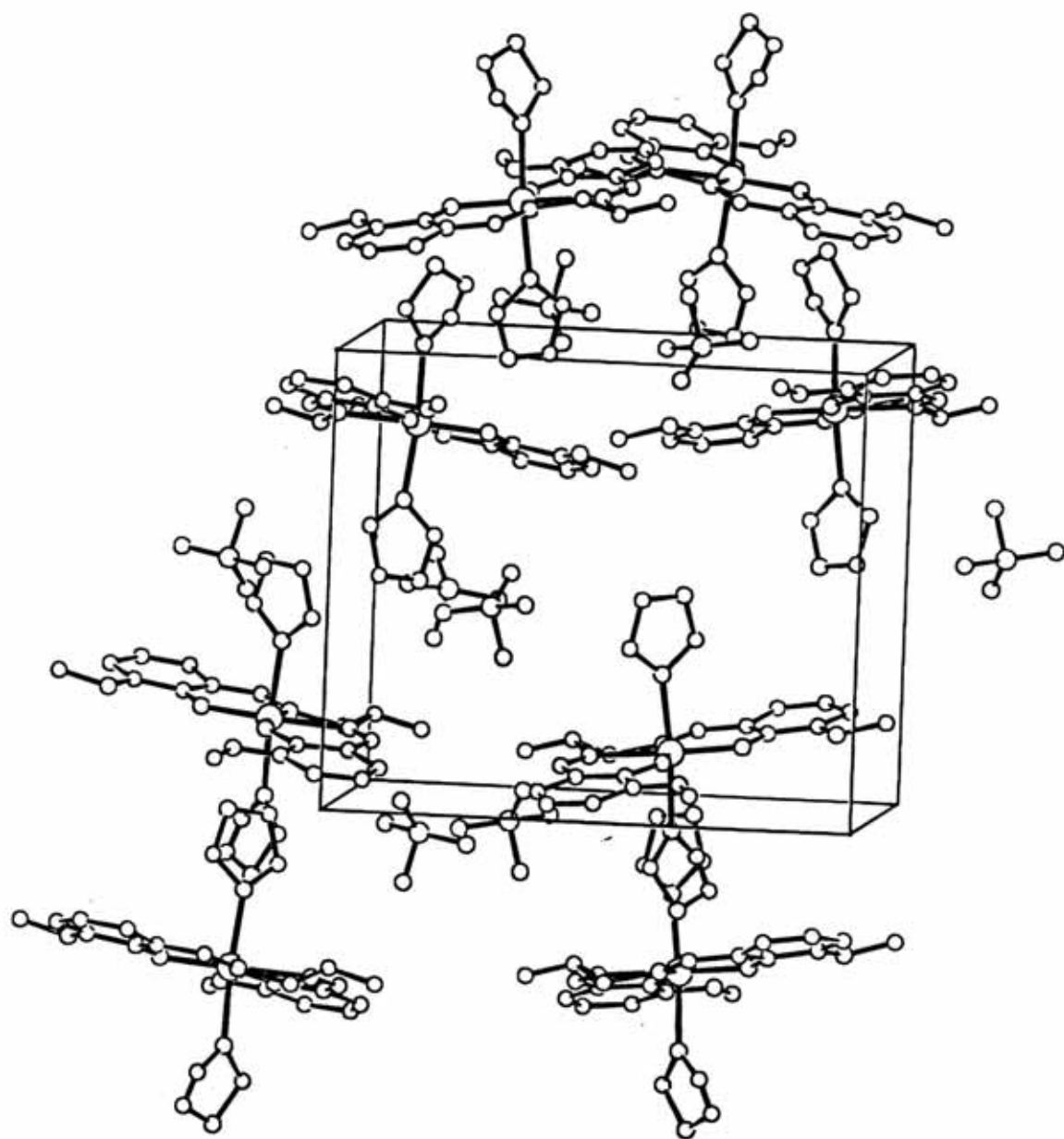


Figura 16. Gráfico SCHAKAL de la estructura molecular del compuesto  $[\text{Fe}(\text{3-MeO-sal-1,2-propen})\text{imd}_2]\text{ClO}_4$  mostrando el entorno de coordinación del Fe(III).



**Figura 17.** Empaquetamiento cristalino del complejo  $[\text{Fe}(\text{3-MeO-sal-1,2-propen})\text{imd}_2]\text{ClO}_4$ .

**Tabla 10.** Momentos magnéticos y promedio de las distancias metal-ligando (Å) para complejos de hierro(III) con grupo dador N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>.

Complejo	$\mu_{\text{eff}}$	$\langle\text{Fe-N}_{\text{im}}\rangle$	$\langle\text{Fe-N}_{\text{ax}}\rangle$	$\langle\text{Fe-O}\rangle$	Ref.
(1)	5.90	2.103(2)	2.146(2)	1.896(2)	c
(4A)	2.1	1.902(5)	1.984(5)	1.865(4)	c
(5)	5.90	2.13(2)	2.12(1)	1.94(2)	c
[Fe(salen)imd <sub>2</sub> ]ClO <sub>4</sub>	5.49 <sup>a</sup>	2.067(5)	2.146(5)	1.901(4)	49
[Fe(salen)imd <sub>2</sub> ]ClO <sub>4</sub>	2.0 <sup>b</sup>	1.913	1.992	1.903	49
[Fe(salen)imd <sub>2</sub> ]BF <sub>4</sub>	5.76	2.072	2.122	1.902	49
[Fe(salen)imd <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub>	5.9	2.136(6)	2.153(5)	1.904	49
[Fe(salacen)imd <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub>	2.83	1.924(7)	2.017(7)	1.895(6)	61
[Fe(acacen)imd <sub>2</sub> ]BPh <sub>4</sub>	2.0	1.899(6)	1.990(6)	1.920(5)	45
[Fe(sal- <i>o</i> -phen)imd <sub>2</sub> ]BPh <sub>4</sub>	5.92	2.126(6)	2.165(6)	1.897(5)	45
[Fe(salen)(4-mim) <sub>2</sub> ]Cl	5.58	2.111(3)	2.159(3)	1.909(3)	97

<sup>a</sup> Estructura resuelta a temperatura ambiente. <sup>b</sup> Estructura resuelta a 120 K. <sup>c</sup> Este trabajo.

$\langle\text{Fe-N}_{\text{im}}\rangle$  = distancia promedio hierro-nitrógeno imino

$\langle\text{Fe-N}_{\text{ax}}\rangle$  = distancia promedio hierro-nitrógeno imidazol

## VII.6. Espectros infrarrojos

Los espectros infrarrojos de los complejos fueron realizados en el intervalo 4000-250 cm<sup>-1</sup> en pastillas de KBr en un espectrofotometro Nicolet 710 FT-IR.

Algunos de los complejos estudiados (3, 4, 6, 7 y 8) presentan moléculas de agua de cristalización, por lo que en los espectros infrarrojos correspondientes aparece una banda ancha aproximadamente a 3500 cm<sup>-1</sup> característica de la vibración de tensión del enlace O-H,  $\nu(\text{O-H})$ . En el resto de los complejos donde no existen moléculas de agua de cristalización el espectro IR no muestra bandas atribuibles a  $\nu(\text{O-H})$ , indicando además que el grupo OH fenólico de la base de Schiff se encuentra desprotonado en el complejo, lo cual es consistente con los datos estructurales.

La vibración de tensión del enlace N-H,  $\nu(\text{N-H})$ , correspondiente al anillo imidazol la hemos asignado a las bandas anchas que aparecen aproximadamente entre  $3200\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$  para todos los complejos, lo cual está de acuerdo con los datos publicados por otros autores para anillos imidazólicos.<sup>111-113</sup>

Una de las bandas más características, tanto de las bases de Schiff como de sus complejos, es la correspondiente a la vibración de tensión del enlace imino  $\nu(\text{C=N})$  que hemos asignado a las bandas intensas centradas a los números de onda 1600, 1589, 1596, 1621, 1617, 1600, 1606  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente para los complejos (1), (2), (4), (5), (6), (7) y (8). Estas bandas están desplazadas (del orden de  $15\text{-}20\text{ cm}^{-1}$ ) a frecuencias más bajas que las correspondientes a la base de Schiff no complejada, lo que pone en evidencia la coordinación de este grupo al metal.<sup>109, 110</sup>

La banda correspondiente a la vibración de tensión del enlace C-O la hemos asignado de acuerdo con los datos bibliográficos consultados a la banda de intensidad media que aparece entre  $1294\text{ y }1320\text{ cm}^{-1}$  en todos los complejos estudiados. Esta banda aparece desplazada a frecuencias más altas respecto de la base libre, debido probablemente a ligeros cambios en las longitudes de enlace C-O.<sup>114, 115</sup>

Las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión del grupo  $\text{ClO}_4^-$  y del grupo  $\text{BPh}_4^-$  aparecen en el intervalo  $1066\text{-}1108\text{ cm}^{-1}$  y  $613\text{-}651\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, lo cual está de acuerdo con los datos publicados.<sup>116</sup>

Las bandas  $\nu(\text{O-CH}_3)$  las hemos asignado en el intervalo  $1220\text{-}1253\text{ cm}^{-1}$  teniendo en cuenta los datos publicados en la bibliografía.<sup>115</sup>

Las vibraciones  $\nu(\text{Fe-O})$  y  $\nu(\text{Fe-N})$  aparecen en la zona de bajas frecuencias y suelen estar acoplados, no sólo entre sí, sino también con otros modos vibracionales, de ahí que sea difícil su asignación. Teniendo en cuenta la bibliografía<sup>115</sup> consultada las bandas correspondientes a  $\nu(\text{Fe-O})$  y  $\nu(\text{Fe-N})$  las hemos asignado, respectivamente, en el intervalo  $440\text{-}450\text{ cm}^{-1}$  y  $440\text{-}485\text{ cm}^{-1}$ .

La dependencia con la temperatura de las bandas asociadas a  $\nu(\text{Fe-N})$  en un complejo constituye una evidencia de que dicho complejo puede presentar una transición de spin, ya que es de esperar que el acortamiento en las distancias de enlace Fe-N al pasar de un estado AS a un estado BS, vaya asociado con un desplazamiento en la frecuencia de dicha banda.



Todas estas características espectrales están en buena concordancia con las estructuras descritas anteriormente para alguno de estos complejos.

En la tabla 11 se recogen las bandas más importantes de los complejos de hierro(III) estudiados en este capítulo, así como sus asignaciones.

**Tabla 11.** Bandas más importantes del espectro IR de los compuestos (1)-(8) y sus asignaciones ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Complejo	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{O-R})$	$\nu(\text{ClO}_4 \text{ ó BPh}_4)$
(1)	3248		1600	1313	1253	1090
(2)	3141-3200		1589	1312	1245	
(4)	3141	3450	1596	1320	1254	1068-1107
(5)	3291		1622	1294	1223-1250	1082
(6)	3258-3364		1617	1302	1220-1251	613-651
(7)	3259		1600	1310	1240-1253	1066-1108
(8)	3150-3200	3400	1606	1320	1251	1069-1108



## VII.7. Medidas magnéticas

Las medidas de la susceptibilidad magnética para los compuestos (1)-(7) se realizaron sobre muestras policristalinas en el intervalo de temperatura 4-300 K con un magnetómetro tipo péndulo totalmente automatizado AZTEC DSM8 equipado con un criostato TBT y un electroimán Brüker BE15 que opera a 1.8 T. Se usó como estándar para las medidas de la susceptibilidad magnética el mercuriotetrakis-(tiocianato)-cobaltato(II). Las correcciones por el diamagnetismo de los constituyentes fueron estimadas haciendo uso de las tablas de Pascal.<sup>117</sup>

Las curvas  $\chi T$  vs T para los compuestos (1), (2) y (7) están representadas en las figuras 18, 19 y 20, respectivamente. Estas curvas nos indican que estos compuestos están 100 % en el estado alto spin, con un valor  $\chi T$  entre 4.3-4.4  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$  independiente de la temperatura. El  $\mu_{\text{eff}}$  ( $\mu_{\text{eff}} = \sqrt{8\chi T}$ ) de 5.90 M.B obtenido para estos compuestos es el esperado para un estado  $S = 5/2$ . La representación de  $\chi^{-1}$  vs T (figura 21), para el compuesto (1), da una línea recta que pasa por el origen de coordenadas ( T= 0 K), indicando un estricto cumplimiento de la ley de Curie. Análogos comportamientos se obtienen para los compuestos (2) y (7).

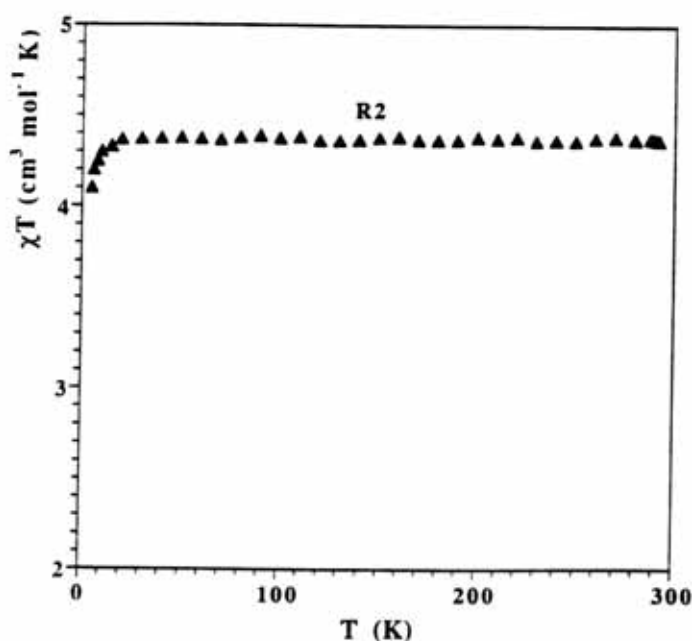


Figura 18. Dependencia de  $\chi_M T$  con la temperatura para el compuesto (1).

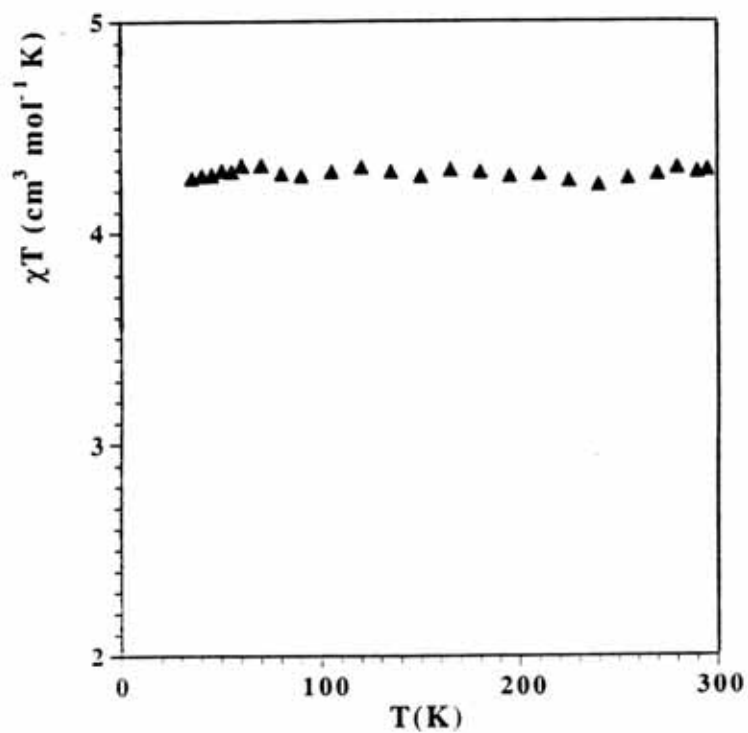


Figura 19. Dependencia de  $\chi_M T$  con la temperatura para el compuesto (2)

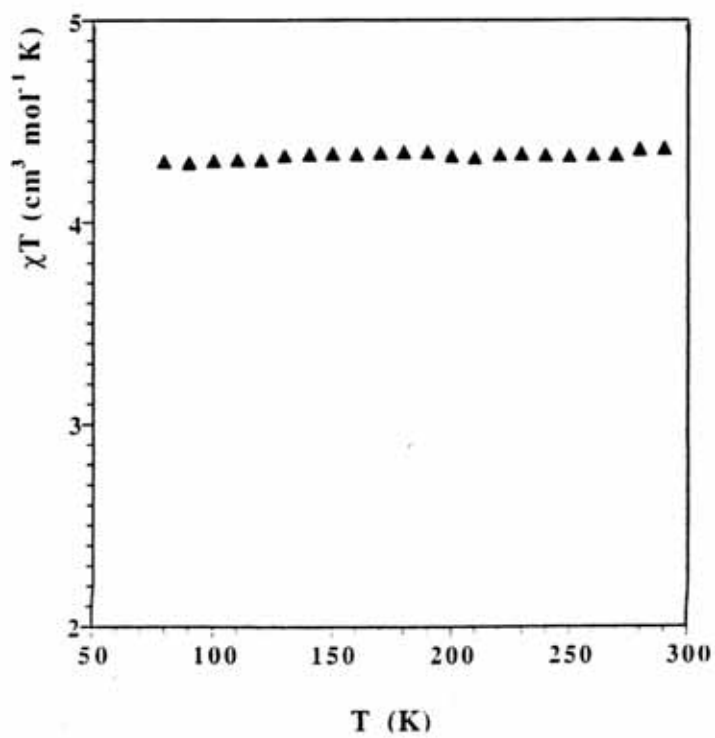


Figura 20. Dependencia de  $\chi_M T$  con la temperatura para el compuesto (7)

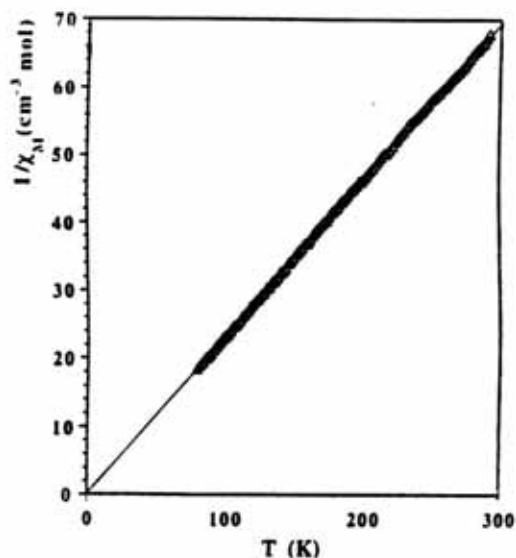


Figura 21. Dependencia de  $\chi_M^{-1}$  con la temperatura para el compuesto (1).

Los compuestos (3) y (6) (figuras 22 y 23, respectivamente) pueden ser considerados de alto spin, aunque su valor de  $\chi T$  de  $4.2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , un poco más bajo del esperado ( $4.3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ) para un perfecto alto spin, indica la presencia de algún componente bajo spin.

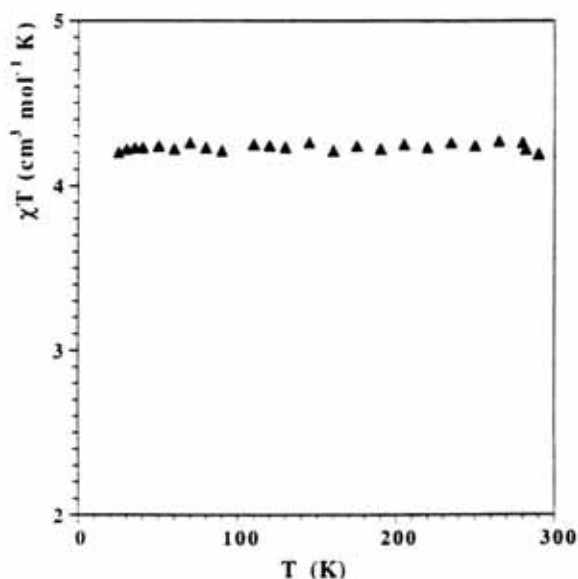


Figura 22. Dependencia con la temperatura de la  $\chi_M T$  para el compuesto (3)

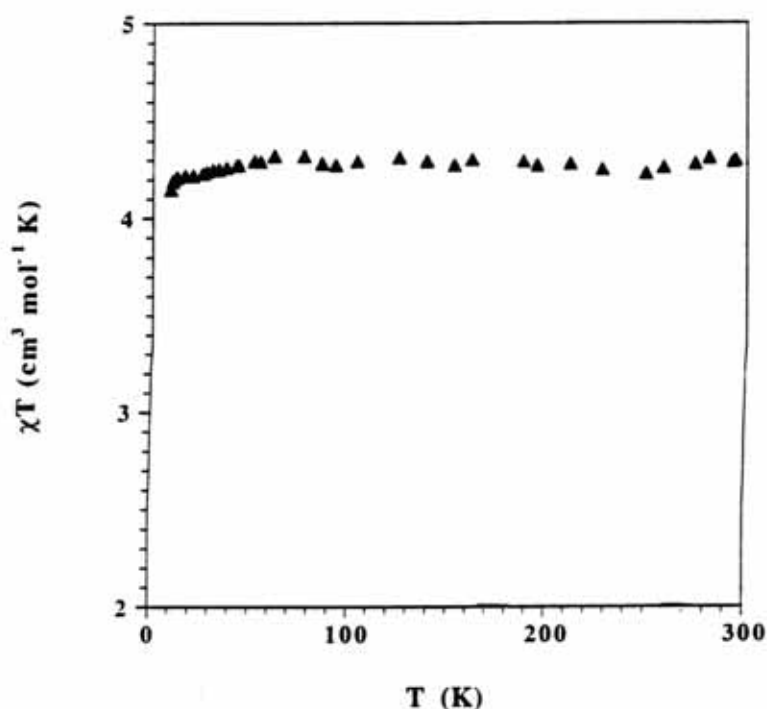
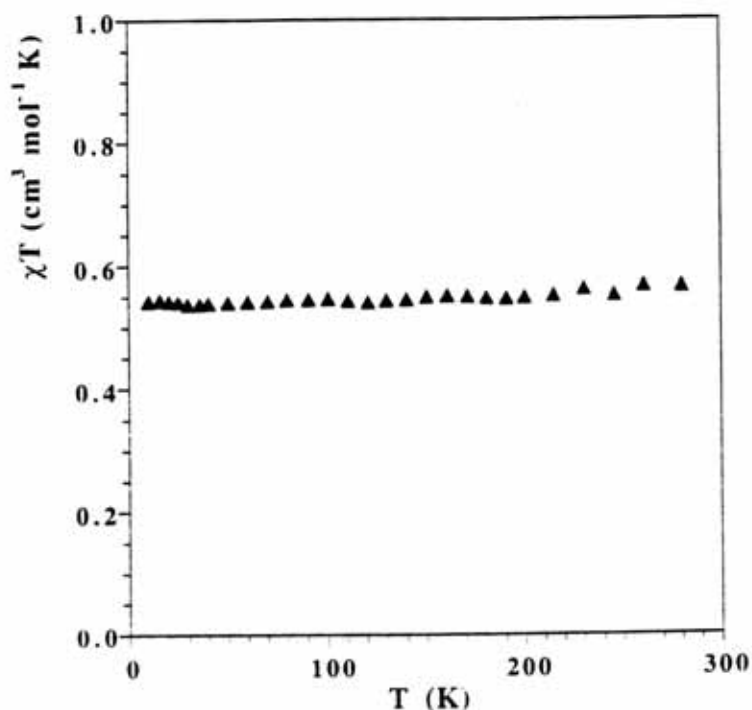


Figura 23. Dependencia con la temperatura de la  $\chi_M T$  para el compuesto (6)

Para el compuesto (4), como mencionamos con anterioridad, hemos encontrado dos tipos de comportamientos magnéticos para dos preparaciones distintas, que designaremos como (4A) y (4B), pero idénticas desde el punto de vista analítico, ambas responden a la fórmula:  $[\text{Fe}(3\text{-MeO-sal-4-Cl-}o\text{-phen})\text{imd}_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . La dependencia de  $\chi_M T$  con la temperatura de una de las preparaciones del compuesto (4A) mostrada en la figura 24, indica que se trata de un isómero bajo spin ( $S = 1/2$ ) en todo el intervalo de temperatura estudiado (4-280 K), con un valor de  $\chi_M T$  de  $0.55 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ . El momento magnético efectivo e independiente de la temperatura de esta preparación es 2.10 M.B., valor que está en buen acuerdo con el esperado para un estado bajo spin. Las medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura para (4 A) confirman los datos estructurales de este compuesto (apartado VII.5.2).



**Figura 24.** Dependencia de  $\chi_M T$  con la temperatura para el compuesto (4A).

Para otra preparación de este compuesto (4B) se encontró el comportamiento magnético mostrado en la figura 25, donde se aprecia que el producto  $\chi T$  disminuye progresivamente con la temperatura, de  $4.1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a 300 K a  $0.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a 4 K, indicando que el compuesto exhibe una transición de spin térmicamente inducida entre las formas alto spin ( $S = 5/2$ ) y bajo spin ( $S = 1/2$ ). El momento magnético  $\mu_{\text{eff}}$  en la región de temperatura más alta es 5.76 M.B. ( $\chi T = 4.1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ), algo inferior al valor esperado de 5.92 M.B. ( $\chi T \sim 4.3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ) para un estado alto spin puro, indicando la presencia de aproximadamente un 6 % de moléculas de bajo spin. La transición es, por tanto, incompleta a alta temperatura puesto que  $\gamma_{\text{AS}} \neq 1$ . El momento magnético disminuye de forma paulatina entre 250 y 150 K aproximadamente, indicando una transición continua de tipo gradual con temperatura crítica  $T_{1/2} \sim 200 \text{ K}$ .

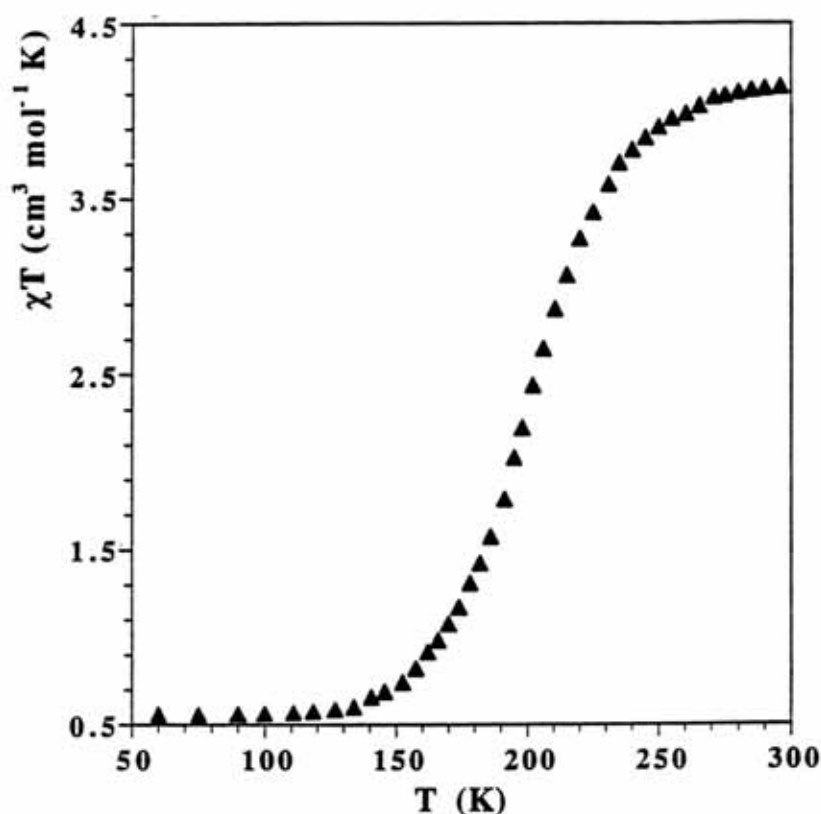


Figura 25. Dependencia de  $\chi_M T$  con la temperatura para el compuesto (4B).

Durante el transcurso de las medidas de susceptibilidad magnética para la muestra (4B) se observó que al hacer vacío y volver a medir, la curva  $\chi T$  vs  $T$  no coincidía con la inicial, encontrándose que la transición ahora era más incompleta (existiendo a baja temperatura una fracción importante de moléculas AS) y que la temperatura crítica disminuía. Al continuar haciendo vacío observábamos que la transición era cada vez más incompleta, llegando un momento en que el producto ya no transitaba. Este comportamiento se debe a la pérdida de moléculas de agua del producto (4B) al hacer vacío, y no a una dependencia con la presión. A medida que aumentaba la deshidratación del producto disminuía el número de moléculas que transitaban, hasta alcanzar un comportamiento 100 % AS cuando el producto estaba totalmente deshidratado.

Esta dependencia del comportamiento magnético de la cantidad de agua de solvatación presente en el compuesto, viene representada en las figuras 26 y 27. En ella se observa que para la curva correspondiente a  $t = 30$  min de vacío, el valor de  $\chi T$  a baja

temperatura es  $2.2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , lo que supone un 45 % de moléculas AS. Para  $t = 60 \text{ min}$ , sólo transita una pequeña fracción de moléculas, siendo  $\chi T = 3.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  en la región de baja temperatura, lo que indica que aproximadamente el 80 % de las moléculas están en estado alto spin y sólo han transitado un 20 %. También se observa para esta curva que  $\chi T$  a alta temperatura ha aumentado, siendo ahora su valor  $4.3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  el esperado para un estado 100 % AS. Finalmente, para  $t = 120 \text{ min}$ , se consigue la total deshidratación del producto y éste ya no transita, siendo su comportamiento magnético el correspondiente a un perfecto alto spin con  $\chi T = 4.3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  independiente de la temperatura. Curiosamente, este compuesto (4B) al dejarlo al aire recuperaba muy rápidamente ( $\sim 30 \text{ min}$ ) todo el agua perdida y al volverlo a medir obteníamos un solapamiento casi perfecto con los puntos de la curva  $\chi_{MT}$  vs  $T$  para el producto imperturbado (sin vacío).

Las preparaciones (4A) y (4B) fueron hechas mediante el mismo proceso de síntesis, utilizando aproximadamente las mismas cantidades de reactivos y el mismo disolvente. El aspecto del producto fue diferente, el (4A) cristalizó en forma de cristales grandes prismáticos que resultaron aptos para difracción de rayos X y el (4B), en cambio, en forma de pequeños cristales no adecuados para difracción de rayos-X. Los intentos efectuados para obtener monocristales aptos del producto con transición de spin nos condujeron en repetidas ocasiones a la cristalización del producto de bajo spin.

El comportamiento observado en el compuesto (4 B) apoya un mecanismo de tipo cooperativo para explicar el proceso de transición de spin en este compuesto y confirma la gran influencia que tiene en el estado de spin la presencia de moléculas de solvatación y la pérdida total o parcial de las mismas. Por otra parte, (4A) y (4B) ponen en evidencia que dos productos idénticos analíticamente den distinto comportamiento magnético, lo cual puede explicarse por la calidad del material cristalino, que puede variar de una preparación a otra. Hendrickson y colaboradores<sup>65</sup> también observaron que preparaciones diferentes de un mismo compuesto pueden ser magnéticamente diferentes y que la simple trituración de un producto también afecta al comportamiento de la transición. Estos autores concluyeron también que cuando el producto presenta moléculas de solvatación pueden ser propensos además a tener defectos adicionales en el material cristalino como consecuencia de la pérdida de un pequeño número de moléculas de disolvente. Todos estos aspectos son tratados más extensamente en la introducción de este Capítulo.

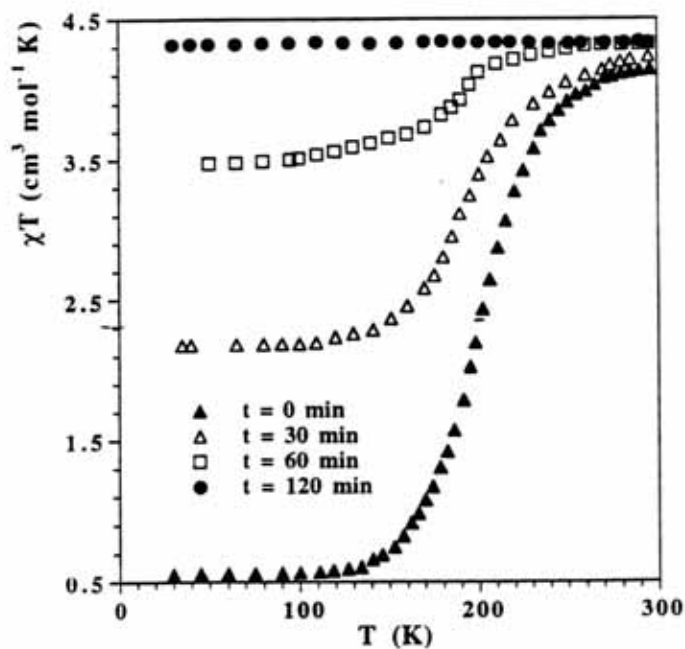


Figura 26. Dependencia de  $\chi_M T$  con la temperatura y con la cantidad de moléculas de agua de solvatación para el compuesto (4B).

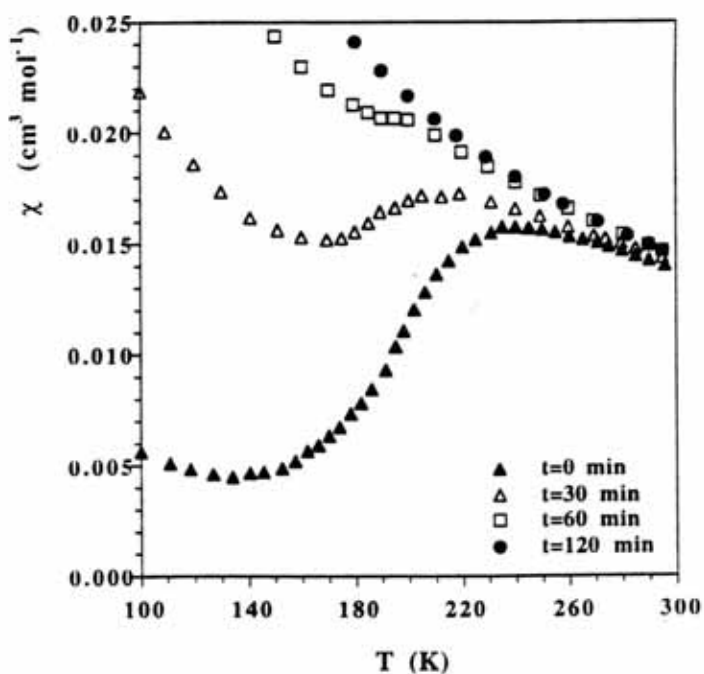


Figura 27. Dependencia de  $\chi$  con la temperatura y con la cantidad de moléculas de solvatación para el compuesto (4B)



Estudios previos indican que los compuestos  $[\text{Fe}(\text{sal-}o\text{-phen})\text{imd}_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ <sup>45</sup> y  $[\text{Fe}(\text{sal-}o\text{-phen})\text{imd}_2]\text{BPh}_4$ <sup>45</sup> (similares a los estudiados por nosotros en el presente Capítulo) son de alto spin con  $\mu_{\text{eff}} \sim 5.9$  M.B. Murray *et al.*<sup>49</sup> estudiaron la serie de complejos  $[\text{Fe}(\text{salen})\text{imd}_2]\text{Y}$ , encontrando para  $\text{Y} = \text{ClO}_4^-$  y  $\text{BF}_4^-$  transición de spin y para  $\text{Y} = \text{PF}_6^-$  alto spin. Estos autores atribuyeron el comportamiento alto spin del complejo  $[\text{Fe}(\text{sal-}o\text{-phen})\text{imd}_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ <sup>49</sup> probablemente debido a la mayor rigidez de la base *sal-}o\text{-phen}* comparada con el *salen*, para el cual obtuvieron según el contraíón transición de spin y alto spin.

El compuesto (**4B**) es, a nuestro conocimiento, el primer compuesto derivado de la base  $\text{H}_2\text{sal-}o\text{-phen}$  que presenta una transición de spin.

Los complejos de hierro (III) de grupo  $\text{N}_4\text{O}_2$  derivados de bases de Schiff tetradentadas e imidazol de bajo spin no son muy frecuentes. Los descritos en la bibliografía son fundamentalmente derivados de las bases  $\text{H}_2\text{acacen}$ <sup>45, 81</sup> y  $\text{H}_2\text{salacen}$ .<sup>61</sup> El compuesto (**4A**), es por, tanto el primer compuesto de bajo spin derivado de la base  $\text{H}_2\text{sal-}o\text{-phen}$  que se describe.

La dependencia de  $\chi_M T$  con la temperatura para el compuesto (**5**) (figura 28) indica que el compuesto presenta una transición de spin térmicamente inducida de tipo continuo con  $T_{1/2} \sim 90$  K. El compuesto comienza a transitar a aproximadamente 170 K y termina a 10 K, lo que indica una transición de tipo gradual. El valor de  $\chi T$  en el intervalo 200-300 K es el esperado para un  $S = 5/2$ . A baja temperatura el valor de  $\chi T$  ligeramente más alto del esperado ( $0.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ) indica que un 5 % de moléculas no han transitado. Por tanto, estamos ante una transición de tipo gradual y prácticamente completa. Para este compuesto se determinó la estructura cristalina a temperatura ambiente, en la cual el compuesto está en la forma de alto spin lo cual confirma los datos estructurales. No fue posible la determinación de la estructura para la forma bajo spin puesto que la transición se completa a temperaturas de helio líquido.

Para el compuesto (**5**) hemos obtenido la curva de transición a  $P = 0$  atm (vacío) y a  $P = 1$  atm hasta 77 K y hemos observado que contrariamente al compuesto (**4B**), este producto no pierde moléculas de solvatación y la transición no se ve prácticamente afectada por este cambio de presión, pues ambas curvas son prácticamente coincidentes (figura 29).

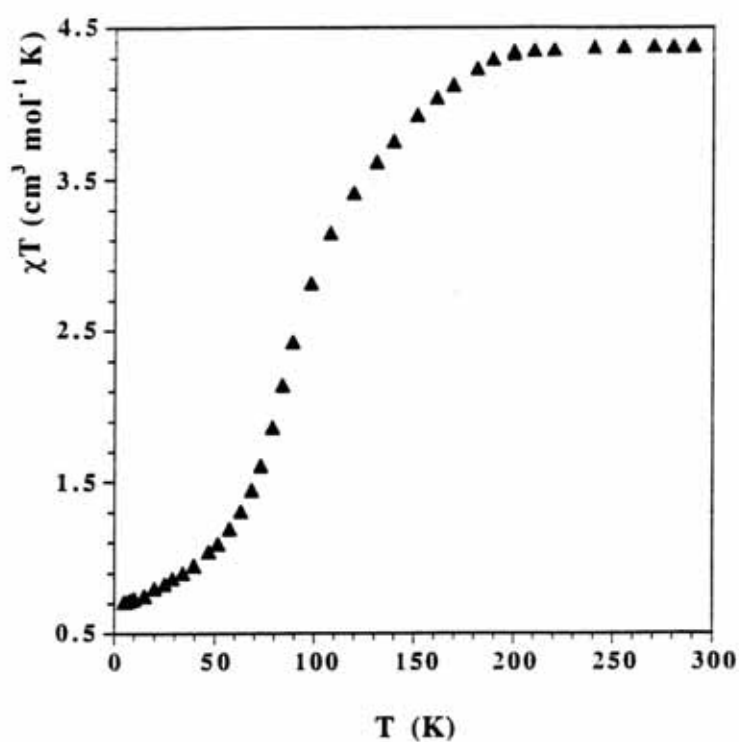


Figura 28. Dependencia de  $\chi_M T$  con la temperatura para el compuesto (5)

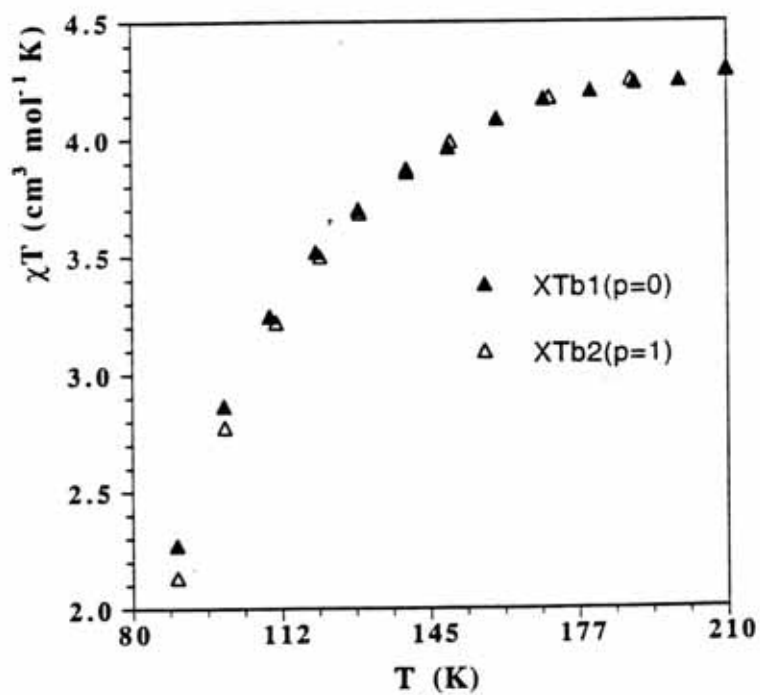


Figura 29. Dependencia de  $\chi_M T$  con la temperatura a  $P = 0$  (vacío) y a  $P = 1$  atm para (5).

Para el compuesto  $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{SCN})_2$  [phen = 1,10 fenantrolina], tal como puede observarse en la figura 30, la curva para  $P = 1$  atm está desplazada ligeramente a temperaturas más altas que la correspondiente a  $P = 0$  atm, con el consiguiente cambio en las temperaturas críticas:  $T_{1/2}(P = 0 \text{ atm}) = 171.7 \text{ K}$  y  $T_{1/2}(P = 1 \text{ atm}) = 173 \text{ K}$  (figura 31). Este desplazamiento en las curvas para  $P = 0$  atm y  $P = 1$  atm, era de esperar ya que el aumento de presión favorece el estado BS debido a la disminución de volumen de la celdilla unidad al ir de una fase AS a otra BS. Las medidas de susceptibilidad para este compuesto corresponden únicamente a descensos en la temperatura, con lo cual se descartan posibles fenómenos de histéresis. El comportamiento observado en este compuesto nos ha servido para poner de manifiesto la poca dependencia del vacío ( $P = 0$  atm) respecto de la presión ambiental en la transición.

Por otra parte, es de destacar que este compuesto presenta una transición de spin de tipo abrupta, pues la transición tiene lugar en un corto intervalo de temperatura ( $< 10 \text{ K}$ ).

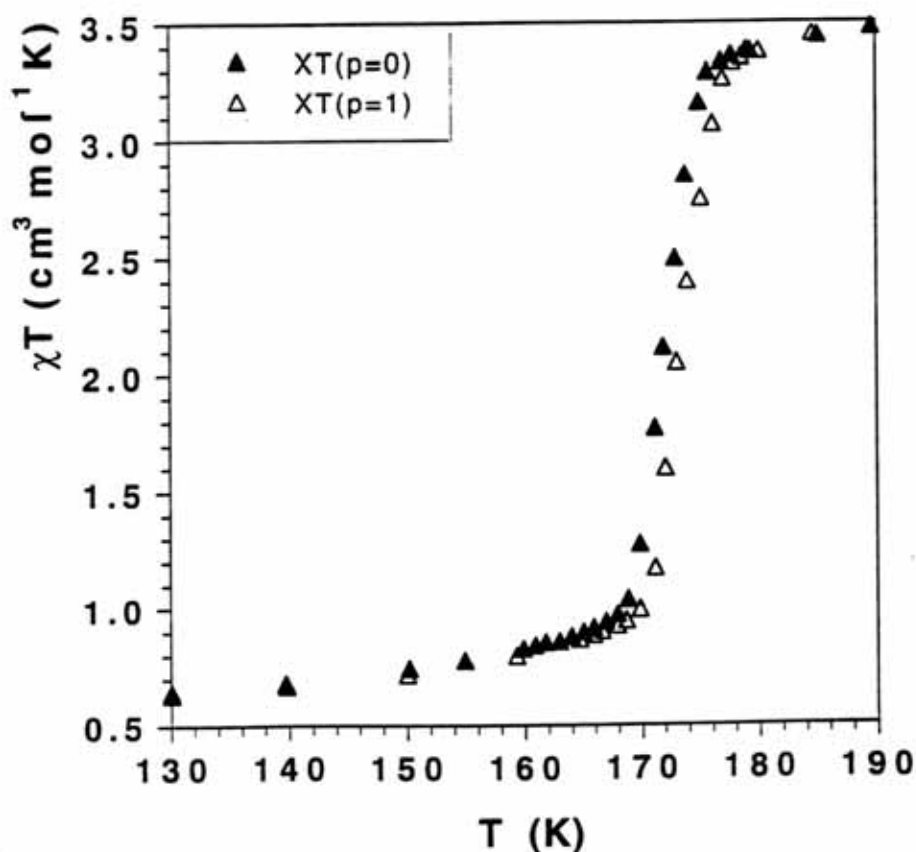


Figura 30.  $\chi_M T$  vs  $T$  a  $P = 0$  atm y a  $P = 1$  atm para el compuesto  $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{SCN})_2$ .

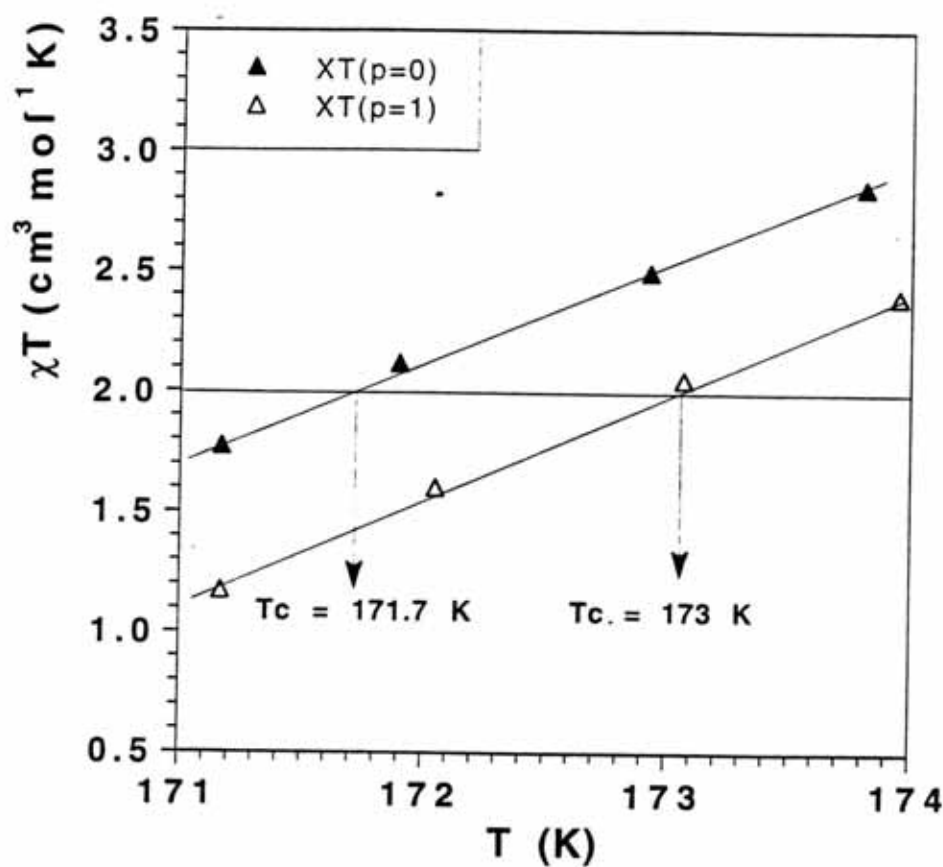


Figura 3-1  $\chi_{\text{M}}T$  vs  $T$  a  $P = 0$  atm y a  $P = 1$  atm para el compuesto  $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{SCN})_2$ .

La influencia del contraión en la transición también ha quedado de manifiesto en los compuestos estudiados en este capítulo. Así, para  $[\text{Fe}(\text{3-MeO-sal-1,2-propen})\text{imd}_2]\text{Y}$  cuando  $\text{Y} = \text{ClO}_4^-$  [comp. (5)], el compuesto presenta transición de spin y para  $\text{Y} = \text{BPh}_4^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [comp. (6)], el compuesto es alto spin.

La influencia de los cambios efectuados en los sustituyentes de la base de Schiff en el comportamiento magnético de estos compuestos se ha puesto en evidencia en los compuestos:  $[\text{Fe}(\text{3-MeO-sal-4-Cl-}o\text{-phen})\text{imd}_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [dos tipos de comportamientos bajo spin (4A) y transición de spin (4B)];  $[\text{Fe}(\text{3-EtO-sal-4-Cl-}o\text{-phen})\text{imd}_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [comp. (7), alto spin,  $S = 5/2$ ],  $[\text{Fe}(\text{3-EtO-sal-3,4-toluen})\text{imd}_2]\text{ClO}_4$  [comp. (1), alto spin]

## Referencias

1. O. Kahn, J. Kröber, C. Jay, *Adv. Mater.*, 1992, **4**, 718.
2. L. Cambi y L. Szego, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1931, **64**, 2591.
3. L. Cambi, A. Cagnasso y A. Atti, *Accad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fis. Mat. Natl., Rend.* 931,**13**, 809.
4. G. Maki, *J. Chem. Phys.*, 1958, **28**, 651.
5. C. J. Ballhausen y A. D. Liehr, *J. Am. Chem. Soc.* 1959, **81**, 538.
6. W. A. Baker y H. M. Bobonich, *Inorg. Chem.*, 1964, **3**, 1184.
7. P. G. Sim y E. Sinn, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 241.
8. J. H. Ammeter, L. Zoller, J. Bachmann, E. Baltzer, E. Gamp, R. Bucher y E. Deiss, *Helv. Chim. Acta*, 1981, **64**, 1063.
9. W. Klaui, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1979, 700.
10. E. K. Barefield, D. H. Busch y S. M. Nelson, *Q. Rev., Chem. Soc.* 1968, **22**, 457.
11. S. Haneda, K. Noriaki, Y. Yamaguchi y H. Watanabe, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1977, **42**, 31.
12. M. Eibschütz, y M. E. Lines, *Phys. Rev. Lett.*, 1977, **39**, 726.
13. S. Ramasesha, T. V. Ramakrishnan y C. N. R. Rao, *J. Phys. C*, 1979, **12**, 1307.
14. H. Imoto y A. Simon, *Inorg. Chem.*, 1982, **21**, 308.
15. D. M. Halepoto, D. G. L. Holt, L. F. Larkworthy, G. J. Leigh, D. C. Povey y G. W. Smith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1989, 1322.
16. E. König, *Struct. Bonding*, 1991, **76**, 51.
17. D. M. Adams, A. Dei, A. L. Rheingold y D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **115**, 8221.
18. Pierre Thuery, Tesis Doctoral, Univ. de Paris-Sud, 1987.
19. E. König, *Prog. Inorg. Chem.*, 1987, **35**, 527.
20. E. König, G. Ritter y S. K. Kulshreshtha, *Chem. Rev.*, 1985, **85**, 219.
21. P. Gülich, *Struct. Bonding* (Berlin), 1981, **44**, 83.
22. P. Gülich, *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*, G. J. Long, Ed.; Plenum: New York, 1968; Vol. 4, pp 113-198.
23. H. A. Goodwin, *Coord. Chem. Rev.*, 1976, **18**, 293.
24. P. Gülich y A. Hauser, *Coord. Chem. Rev.*, 1990, **97**, 1.
25. P. Gülich, A. Hauser y H. Spiering, *Angew. Chem.*, 1994, **33**, 2024.

26. S. Decurtins, P. Gütlich, C. P. Köhler, H. Spiering y A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.*, 1984, **105**, 1.
27. S. Decurtins, P. Gütlich, K. M. Hasselbach, A. Hauser y H. Spiering, *Inorg. Chem.*, 1985, **24**, 2174.
28. A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.*, 1986, **124**, 543.
29. P. Popaniuch y P. Gütlich, *Hyperfine Inter.* 1988, **40**, 331.
30. S. Decurtins, P. Gütlich, C. P. Köhler y H. Spiering, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1985, 430.
31. R. Herber, *Inorg. Chem.*, 1987, **26**, 173.
32. P. Popaniuch y P. Gütlich, *Inorg. Chem.*, 1987, **26**, 455.
33. J. Zarembowitch *et al.* *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1993, **234**, 247.
34. L. Wiehl, G. Kiel, C. P. Köhler, H. Spiering y P. Gütlich, *Inorg. Chem.*, 1986, **25**, 1565.
35. B. Gallois, J. A. Real, C. Hauw y J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.*, 1990, **29**, 1152.
36. D. M. Addams, G. J. Long y A. D. Williams, *Inorg. Chem.*, 1982, **21**, 1049.
37. J. Pebler, *Inorg. Chem.*, 1983, **22**, 4125.
38. Y. Qi, E. W. Müller, H. Spiering y P. Gütlich, *Chem. Phys. Lett.*, 1983, **101**, 503.
39. M. S. Haddad, W. D. Federer, M. W. Lynch y D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* 1980, **102**, 1468.
40. E. Sinn, G. Sim, E. V. Dose, M. F. Tweedle y L. J. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 3375.
41. D. K. Geiger, Y. J. Lee y W. R. Scheidt, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 6339.
42. J. P. Collman, T. N. Sorrell, K. G. Hodgson, A. K. Kulshrestha y C. E. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 5180.
43. B. J. Kennedy, G. D. Fallon, B. M. K. G. Gatehouse y K. S. Murray, *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 580.
44. N. J. Hair y J. K. Beatti, *Inorg. Chem.*, 1977, **16**, 245.
45. Y. Nishida, K. Kino y S. Kida, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1987, 1157.
46. T. Ito, M. Sugimoto, H. Ito, K. Toriumi, H. Nakayama, W. Mori y M. Sekizaki, *Chem. Lett.*, 1983, 121.
47. J. G. Leipoldt y P. Coppens, *Inorg. Chem.*, 1973, **12**, 2269.

48. S. Usha, R. Srinivasan y C. N. R. Rao, *Chem. Phys.*, 1985, **100**, 447.
49. B. J. Kennedy, A. C. McGrath, K. S. Murray, B. W. Skelton y A. H. White, *Inorg. Chem.*, 1987, **26**, 483.
50. Y. Maeda, H. Oshio, K. Toriumi, Y. Takashima y S. Chemboi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1991, 1227.
51. J. A. Real, M. C. Muñoz, E. Andrés, T. Granier y B. Gallois, *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 3587.
52. Y. Tanabe y S. Sugano, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1954, **9**, 753.
53. A. H. Ewald, R. L. Martin, E. Sinn y A. H. White, *Inorg. Chem.*, 1969, **8**, 1837.
54. K. Stahl y J. Ymen, *Acta Chem. Scand.*, 1983, **A37**, 729.
55. K. Stahl, *Inorg. Chem. Acta*, 1983, **75**, 85.
56. C. D. Coryell, F. Sttit y L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 633.
57. W. R. Scheidt, D. K. Geiger y K. J. Haller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 495.
58. W. R. Scheidt, D. K. Geiger, R. G. Hayes y G. Lang, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 2625.
59. Y. Nishida, S. Oshio y S. Kida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1977, **50**, 119.
60. H. Oshio, Y. Maeda y Y. Takasima, *Inorg. Chem.*, 1983, **22**, 2684.
61. Y. Maeda, Y. Takasima, N. Matsumoto y A. Ohyoshi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1986, 1115.
62. Y. Maeda, N. Tsutsumi y Y. Takashima, *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 2440.
63. W. D. Federer y D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 3861.
64. W. D. Federer y D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 3870.
65. M. D. Timken, C. E. Strouse, S. M. Soltis, S. A. Daverio, D. N. Hendrickson, A. M. Abdel-Mawgoud y S. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 395.
66. M. S. Haddad, M. N. Lynch, W. D. Federer y D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, 1981, **20**, 123.
67. M. S. Haddad, W. D. Federer, M. N. Lynch y D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, 1981, **20**, 131.
68. M. D. Timken, A. M. Abdel-Mawgoud y D. N. Hendrickon, *Inorg. Chem.*, 1986, **25**, 160.
69. M. D. Timken, D. N. Hendrickson y E. Sinn, *Inorg. Chem.*, 1985, **24**, 3947.



70. P. G. Sim, E. Sinn, R. H. Petty, C. N. Merrill y L. J. Wilson, *Inorg. Chem.*, 1981, **20**, 1213.
71. R. H. Petty, E. V. Dose, M. F. Tweedle y L. J. Wilson, *Inorg. Chem.*, 1978, **17**, 1064.
72. H. Oshio, K. Kitazaki, J. Mishiro, N. Kato, Y. Maeda y Y. Takashima, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1987, 1341.
73. N. Matsumoto, S. Ohta, C. Yoshimura, A. Ohyoshi, S. Kohata, H. Okawa y Y. Maeda, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1985, 2575.
74. E. V. Dose, K. M. M. Murphy y L. J. Wilson, *Inorg. Chem.*, 1976, **15**, 2622.
75. R. A. Binstead, J. K. Beattie, T. G. Dewey y D. H. Turner, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 6442.
76. Y. Maeda, N. Tsutsumi y Y. Takashima, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.*, 1985, **93**, 253.
77. E. W. Müller, H. Spiering y P. Gütllich, *Chem. Phys. Lett.*, 1982, **93**, 567.
78. P. Ganguli, P. Gütllich, E. W. Müller y W. Irlner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1981, 441.
79. A. J. Conti, R. K. Chadha, K. M. Sena, A. L. Rheingold y D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 2670.
80. Y. Maeda, M. Miyamoto, Y. Takashima y H. Oshio, *Inorg. Chim. Acta*, 1993, **204**, 231.
81. M. Fukuya, M. Ohba, K. Motoda, N. Matsumoto, H. Okawa y Y. Maeda, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1993, 3277.
82. H. Oshio, K. Toriumi, Y. Maeda y Y. Takashima, *Inorg. Chem.*, 1991, **30**, 4252.
83. C. T. Brewer, G. Brewer, L. May, J. Sitar y R. Wang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1993, 151.
84. M. M. Maltempo y T. H. Moss, *Q. Rev. Biophys.*, 1976, **9**, 81.
85. M. H. Emptage, R. Zimmerman, L. Jr. Que, E. Münck, W. d. Hamilton y W. H. Orme-Johnson, *Biochim. Biophys. Acta*, 1977, **495**, 12.
86. C. Messana, M. Cerdonio, P. Shenkin, R. W. Noble, G. Fermi, R. N. Perutz y M. F. Perutz, *Biochemistry*, 1978, **17**, 3653.
87. P. M. Champion, E. Münck, P. G. Debrunner, P. F. Hollenberg y L. P. Hager, *Biochemistry*, 1973, **12**, 426.

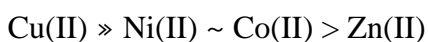


88. H. J. Dyson y J. K. Beattie, *J. Biol. Chem.*, 1982, **257**, 2267.
89. M. T. Fisher y S. G. Sligar, *Biochemistry*, 1987, **26**, 4797.
90. W. L. Backes, S. G. Sligar y J. B. Schenkman, *Biochemistry*, 1982, **21**, 1324.
91. P. P. Tamburini, G. G. Gibson, W. L. Backes, S. G. Sligar y J. B. Schenkman, *Biochemistry*, 1984, **23**, 4526.
92. P. Gütllich, *Chemical Mössbauer Spectroscopy*; R. H. Herber, De., Plenum: New York, 1984; pp 27-64.
93. D. F. Wilson, P. L. Dutton, M. Erecinska, J. G. Lindsay y N. Sato, *Acc. Chem. Res.*, 1972, **5**, 234.
94. W. R. Scheidt y C. A. Reed, *Chem. Rev.*, 1981, **81**, 543.
95. M. Gerloch, J. Lewis, F. E. Mabbs y A. Richards, *J. Chem. Soc., A*, 1968, 112
96. B. J. Kennedy, A. C. McGrath, K. S. Murray y M. R. Snow, *Inorg. Chem.*, 1985, **24**, 1647.
97. C. T. Brewer, G. Brewer, L. May, J. Sitar y R. Wang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1995, 37.
98. G. M. Sheldrick, SHELXS86, *Acta Crystallogr.*, 1990, **A46**, 467
99. G. M. Sheldrick, SHELX-76, A computer program for crystal structure determination, Univ. de Cambridge, England 1976.
100. International Tables of X-Ray Crystallography, 1974, ed. Kynoch Press, Vol. IV, pag 99-100 y 149.
101. M. Nardelli, PARST, *Comput. Chem.*, 7 (1983) 95.
102. C. K. Johnson, ORTEP, Report ORNL-3794; Oak Ridge National Laboratory: Oak Ridge, TN, 1971.
103. G. M. Sheldrick, SHELXL93, Program for the Refinement of Crystal Structures, Univ. de Göttingen, Germany 1993.
104. *International Tables for Crystallography*; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, 1992; Vol. C, Tables 6.1.1.4, 4.2.6.8 and 4.2.4.2 respectively
105. B. A. French y Associates Inc. structure Determination Package; SDP/VAX V. 2. 2. College Station, Texas, USA and Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands, 1985.
106. N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr.*, 1983, **A39**, 158.
107. W. H. Zachariasen, *Acta Crystallogr.*, 1963, **16**, 1139.

108. E. Keller, SCHAKAL . Program for plotting molecular and crystal structures from X-ray diffraction data, Univ. of Freiburg, Germany, 1988.
109. N. B. Pahor, M. Calligaris, P. Delise, G. Dodic, G. Nardin, L. Randaccio, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, 2478.
110. E. Kitauro, Y. Nishida, H. Okawa y S. Kida, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1987, 3055.
111. N. A. Bailey, R. Bastida, D. E. Fenton, S. J. Lockwood y C. H. McLean, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1988, 839.
112. A. Sicilia, Tesis Doctoral, Granada 1993.
113. Y. Maeda y Y. Takashima, *Comments Inorg. Chem.*, 1988, 7, 41.
114. E. Lalisbal, J. A. García-Vázquez, J. Romero, Sofia Picos, A. Sousa, A. Castiñeiras y C. Maichle-Mössmer, *Polyhedron*, 1995, 14, 663.
115. P. Gili, P. Martín-Zarza, P. Núñez, A. Medina, M. C. Díaz, M. G. Martín, J. M. Arrieta, M. Vlassi, G. Germain, M. Vermeire y L. Dupont, *J. Coord. Chem.*, 1989, 20, 273.
116. M. G. B. Drew, P. C. Yates, F. S. Esho, J. Trocha-Grineshaw, A. Lavery, K. P. McKillop y J. Nelson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1988, 2995.
117. A. Earnshaw, *Introduction to Magnetochemistry*, Academic Press, London and New York, 1968.

## Conclusiones

1. Se confirma que la mezcla DMSO-agua 80:20 p/p es un disolvente adecuado para el estudio de los equilibrios de complejación de las bases de Schiff insolubles en agua: H<sub>2</sub>sal-*o*-phen y H<sub>2</sub>sal-*m*-phen y derivados.
2. Los estudios potenciométricos de las bases de Schiff H<sub>2</sub>sal-*o*-phen, H<sub>2</sub>sal-3,4-toluen, H<sub>2</sub>sal-4-Cl-*o*-phen, H<sub>2</sub>sal-*m*-phen, H<sub>2</sub>sal-2,4-toluen y H<sub>2</sub>sal-2,6-toluen efectuados en DMSO-agua 80:20, T = 25° C y I = 0.5 NaClO<sub>4</sub> indican que estos ligandos se comportan como ácidos dipróticos débiles siendo su pK ~ 10. El grupo metilo presente en los ligandos H<sub>2</sub>sal-3,4-toluen, H<sub>2</sub>sal-2,6-toluen y H<sub>2</sub>sal-2,4-toluen ejerce un efecto inductivo electrodonador, el cual provoca un ligero aumento en la basicidad respecto del ligando sin sustituyente. El ligando H<sub>2</sub>sal-4-Cl-*o*-phen es el menos básico debido al efecto electroatrayente del Cl. La secuencia de basicidad encontrada para las bases derivadas de *ortofenilendiaminas* es el siguiente: H<sub>2</sub>sal-3,4-toluen > H<sub>2</sub>sal-*o*-phen > H<sub>2</sub>sal-4-Cl-*o*-phen
3. Las bases de Schiff H<sub>2</sub>sal-*o*-phen, H<sub>2</sub>sal-3,4-toluen, y H<sub>2</sub>sal-4-Cl-*o*-phen en soluciones de DMSO agua 80:20 dan lugar a especies monómeras ([MHL]<sup>+</sup> y ML) con el catión metálico coordinado simultáneamente a los dos nitrógenos del mismo ligando, tal como era de esperar dada la conformación del ligando. Se encuentra que estos ligandos forman complejos del tipo ML (ligando H<sub>2</sub>L) muy estables con el Fe(III), Ni(II), Co(II) y Zn(II). Las constantes de estabilidad para estos complejos siguen el orden Irving-Williams: Fe(III) > Ni(II) > Co(II) > Zn(II).  
La estabilidad de las especies sigue la secuencia de basicidad de los ligandos, anteriormente mencionada.
4. Los estudios potenciométricos efectuados para las bases H<sub>2</sub>sal-*m*-phen, H<sub>2</sub>sal-2,4-toluen y H<sub>2</sub>sal-*m*-phen en presencia de los cationes Cu(II), Ni(II), Co(II) y Zn(II) revelan que se trata de ligandos muy versátiles puesto que dan lugar a especies monómeras, dímeras, especies en la relación ligando/metal 2/1 y especies 1/2. Se han determinado por primera vez las constantes de estabilidad de estas especies y se encuentra el siguiente orden:



5. Las bases derivadas de *meta*fenilendiaminas tienen una gran tendencia a la dimerización. En las especies monómeras se coordina únicamente un grupo NO a un catión metálico. En cambio, en los dímeros se coordinan átomos de nitrógeno de ligandos diferentes al mismo catión metálico resultando un grupo coordinante  $N_2O_2$  y aumentando el número de anillos quelatos, lo que explica los valores positivos de las constantes de dimerización.
6. Para cada grupo dador  $N_2O_2$  se cumple que :  $1/2 \log K$  (correspondiente a  $M_2L_2$ , complejos *meta*- )  $<$   $\log K$  (correspondiente a a la especie ML, complejos *orto*-), de lo que se deduce que la estabilidad del grupo coordinante tetraédrico  $N_2O_2$  (correspondiente a  $M_2L_2$ ) es menor que la estabilidad del grupo  $N_2O_2$  cuadrado plano. Este resultado es consistente con los datos estructurales que indican que el complejo  $Co_2(sal-m-phen)_2$  posee distancias de enlace mayores que las correspondientes al complejo  $Co(sal-o-phen)$ .
7. La resolución mediante difracción de rayos X sobre monocristal de la estructura del complejo  $Ni(sal-3,4-toluen) \cdot 1.5 CHCl_3$ , indica que se trata de un complejo monómero, lo cual es consistente con los estudios en solución. La geometría de coordinación del grupo *cis*- $NiN_2O_2$  es básicamente cuadrada plana lo cual está de acuerdo con estudios previos que indican que el complejo es diamagnético.
8. Los estudios cristalográficos de  $Fe(sal-o-phen)Cl$  indican que el complejo es pentacoordinado con una geometría de coordinación para el grupo  $FeN_2O_2Cl$  de pirámide de base cuadrada distorsionada. El plano basal de la pirámide está constituido por el grupo  $N_2O_2$  correspondiente a la base de Schiff y la posición axial está ocupada por el átomo de cloro. El átomo de Fe(III) está desplazado aproximadamente 0.5 Å, en la dirección del enlace Fe-Cl, del plano formado por el grupo  $N_2O_2$ .
9. La determinación estructural por difracción de rayos X en monocristal del complejo  $Co_2(sal-m-phen)_2 \cdot CHCl_3$  indica que se trata de un complejo dímero con dos grupos *meta*fenilendiaminas actuando como puente entre ambos cationes metálicos. La geometría de coordinación es tetraédrica distorsionada. Los dos anillos *m*-fenilén son

paralelos, siendo la separación interplanar 3.717 Å, mayor que la encontrada en el complejo de Cu<sub>2</sub>(sal-*m*-phen)<sub>2</sub>.

10. Las medidas de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para los complejos formados por las bases H<sub>2</sub>sal-*m*-phen, H<sub>2</sub>sal-2,4-toluen y H<sub>2</sub>sal-2,6-toluen con Cu(II), Ni(II) y Co(II) indican que presentan débiles interacciones magnéticas de naturaleza antiferromagnética. Se encuentra la siguiente secuencia en la magnitud de la interacción: Cu(II) | -J ≅ 1 cm<sup>-1</sup> | < Co(II) | -J ≅ 1.3 cm<sup>-1</sup> | < Ni(II) | -J ≅ 2.8 cm<sup>-1</sup> |.

Las vías de canje en estos complejos tetraédricos son π. Los complejos de cobre son menos acoplados que los de Co(II) y Ni(II), lo cual se atribuye a que la estructura correspondiente al dímero de cobre (II) (intermedia entre el plano cuadrado y el tetraedro) está mucho más distorsionada que la del complejo de cobalto (II) o Ni(II), lo que da lugar a que se rompa la interacción por vía π, dando como resultado una reducción en la interacción magnética.

11. Los complejos de Fe(III) del tipo [Fe(Schiff base)imd<sub>2</sub>]Y, donde Schiff base = base de Schiff tetradentada de grupo N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Y = ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup> o BPh<sub>4</sub><sup>-</sup> presentan campos de los ligandos próximos al punto de transición de spin, con lo cual son susceptibles de presentar variedad de comportamientos magnéticos: alto spin (S = 5/2), bajo spin (S = 1/2) o transición de spin (S = 5/2 ↔ S = 1/2). Así pues, los complejos [Fe(3-EtO-sal-3,4-toluen)imd<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> (**1**), [Fe(3-EtO-sal-3,4-toluen)imd<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> (**2**), [Fe(3-EtO-sal-3,4-toluen)imd<sub>2</sub>]BPh<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O (**3**), [Fe(MeO-sal-1,2-propen)imd<sub>2</sub>]BPh<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O (**6**) y [Fe(3-EtO-sal-3,4-toluen)imd<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O (**7**), son de alto spin, [Fe(3-MeO-sal-1,2-propen)imd<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> (**5**) y [Fe(3-MeO-sal-4-Cl-*o*-phen)imd<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O (**4B**) presentan transición de spin y [Fe(3-MeO-sal-4-Cl-*o*-phen)imd<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O (**4A**) es de bajo spin.

12. Hemos obtenido para dos muestras diferentes del producto [Fe(3-MeO-sal-4-Cl-*o*-phen)imd<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O, que hemos designado como (**4A**) y (**4B**), dos comportamientos magnéticos diferentes: bajo spin y transición de spin, respectivamente, lo que pone en evidencia la influencia de la calidad del material cristalino en la transición de spin. Este compuesto es el primero que se describe con un comportamiento magnético distinto de un alto spin para un complejo del tipo [Fe(Schiff base)imd<sub>2</sub>]Y con la base de Schiff derivada de una diamina aromática.

13. Los compuestos **(1)**, **(2)** y **(7)** están 100 % en la fase alto spin con un valor de  $\chi_{\text{M}}T$  entre 4.3-4.4  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$  ( $\mu_{\text{eff}} = 5.90 \text{ M. B.}$ ) independiente de la temperatura. Los compuestos **(3)** y **(6)** presentan un valor de  $\chi_{\text{M}}T$  de 4.2  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$  independiente de la temperatura un poco más bajo del esperado para un estado  $S = 5/2$ , indicando la presencia de algún componente bajo spin. El compuesto **(4A)** es un isómero bajo spin con  $\chi_{\text{M}}T = 0.55 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$  ( $\mu_{\text{eff}} = 2.10 \text{ M. B.}$ ) en el intervalo de temperatura (4-280 K). El compuesto **(4B)** presenta una transición de spin con la temperatura de tipo gradual con  $T_{1/2} \sim 200 \text{ K}$ , el valor de  $\chi_{\text{M}}T$  para este compuesto a temperatura ambiente de 4.1  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$  indica la presencia de aproximadamente un 6 % de moléculas en la fase BS. El compuesto **(5)** presenta también una transición de spin térmicamente inducida de tipo gradual con  $T_{1/2} \sim 90 \text{ K}$ .
14. La influencia de pequeñas modificaciones químicas como cambios en el contraíón o cambios en los sustituyentes del ligando en el comportamiento magnético de los compuestos con transición de spin ha sido puesta de manifiesto en nuestros compuestos. Así pues, para el compuesto  $[\text{Fe}(\text{X-sal-4-Cl-}o\text{-phen})\text{imd}_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , cuando  $\text{X} = 3\text{-MeO}$  el complejo resultante es de bajo spin **(4A)** o bien presenta transición de spin **(4B)** y para  $\text{X} = 3\text{-EtO-}$  resulta un complejo alto spin. Por otra parte, para  $[\text{Fe}(3\text{-MeO-sal-1,2-propen})\text{imd}_2]\text{Y}$ , cuando  $\text{Y} = \text{ClO}_4^-$  el complejo presenta transición, en cambio, para  $\text{Y} = \text{BPh}_4^- \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  el complejo es alto spin.
15. Hemos comprobado la influencia de la pérdida parcial o total de moléculas de solvatación en la transición de spin del compuesto  $[\text{Fe}(3\text{-MeO-sal-4-Cl-}o\text{-phen})\text{imd}_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  **(4B)**. A medida que aumenta la deshidratación del producto la transición es cada vez más incompleta a baja temperatura, hasta llegar a no transitar (100 % AS) cuando el producto está totalmente deshidratado.
16. La determinación de las estructuras cristalinas por difracción de rayos X para los complejos **(1)**, **(4A)** y **(5)** indican que en los tres casos se trata de complejos hexacoordinados con el grupo *cis*- $\text{N}_2\text{O}_2$  de la base de Schiff dispuesto en el plano ecuatorial y dos moléculas de imidazol en posiciones axiales. La geometría de coordinación para los complejos **(1)** y **(5)** es pseudo-octaédrica, mientras que para el compuesto **(4A)** la geometría es aproximadamente octaédrica, mucho menos

distorsionada que para **(1)** y **(5)**. Las distancias de enlace hierro-ligando (muy sensibles al estado de spin) para los compuestos **(1)** y **(5)** son del orden de las descritas para complejos de Fe(III) alto spin, mientras que las distancias Fe-L para **(4A)** son consistentes con las correspondientes a complejos de bajo spin, en buen acuerdo con las medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura.

## TABLAS DE DATOS POTENCIOMÉTRICOS

Ligando H <sub>2</sub> sal- <i>o</i> -phen .....	259
Ligando H <sub>2</sub> sal-3,4-toluen .....	262
Ligando H <sub>2</sub> sal-4-Cl- <i>o</i> -phen .....	265
Hidrólisis Fe(III) DMSO-agua 80:20 .....	268
Sistema H <sub>2</sub> sal- <i>o</i> -phen-Fe(III).....	269
Sistema H <sub>2</sub> sal- <i>o</i> -phen-Ni(II).....	272
Sistema H <sub>2</sub> sal- <i>o</i> -phen-Co(II).....	273
Sistema H <sub>2</sub> sal- <i>o</i> -phen-Zn(II).....	276
Sistema H <sub>2</sub> sal- <i>o</i> -phen-Cd(II).....	278
Sistema H <sub>2</sub> sal- <i>o</i> -phen-Mg(II).....	279
Sistema H <sub>2</sub> sal- <i>o</i> -phen-Ca(II).....	281
Sistema H <sub>2</sub> sal-3,4-toluen-Ni(II).....	283
Sistema H <sub>2</sub> sal-3,4-toluen-Co(II).....	285
Sistema H <sub>2</sub> sal-3,4-toluen-Zn(II).....	286
Sistema H <sub>2</sub> sal-3,4-toluen-Cd(II).....	288
Sistema H <sub>2</sub> sal-3,4-toluen-Mg(II).....	289
Sistema H <sub>2</sub> sal-3,4-toluen-Ca(II).....	291
Sistema H <sub>2</sub> sal-4-Cl- <i>o</i> -phen-Co(II).....	294
Sistema H <sub>2</sub> sal-4-Cl- <i>o</i> -phen-Zn(II).....	296
Sistema H <sub>2</sub> sal-4-Cl- <i>o</i> -phen-Mg(II).....	298
Sistema H <sub>2</sub> sal-4-Cl- <i>o</i> -phen-Ca(II).....	300
Ligando H <sub>2</sub> sal- <i>m</i> -phen .....	303
Ligando H <sub>2</sub> sal-2,4-toluen .....	306
Ligando H <sub>2</sub> sal-2,6-toluen .....	310
Sistema H <sub>2</sub> sal- <i>m</i> -phen-Cu(II) .....	314
Sistema H <sub>2</sub> sal- <i>m</i> -phen-Ni(II) .....	318
Sistema H <sub>2</sub> sal- <i>m</i> -phen-Co(II) .....	323
Sistema H <sub>2</sub> sal- <i>m</i> -phen-Zn(II).....	328
Sistema H <sub>2</sub> sal-2,4-toluen-Cu(II).....	331
Sistema H <sub>2</sub> sal-2,4-toluen-Ni(II) .....	337



Sistema H <sub>2</sub> sal-2,4-toluen-Co(II).....	342
Sistema H <sub>2</sub> sal-2,4-toluen-Zn(II) .....	349
Sistema H <sub>2</sub> sal-2,6-toluen-Cu(II).....	353
Sistema H <sub>2</sub> sal-2,6-toluen-Ni(II).....	358
Sistema H <sub>2</sub> sal-2,6-toluen-Co(II) .....	365
Sistema H <sub>2</sub> sal-2,6-toluen-Zn(II) .....	370

## MATERIAL SUPLEMENTARIO DE LAS ESTRUCTURAS CRISTALINAS

Fe(sal- <i>o</i> -phen)Cl .....	373
Ni(sal-3,4-toluen) · 1.5 CHCl <sub>3</sub> .....	380
Co <sub>2</sub> (sal- <i>m</i> -phen) <sub>2</sub> · CHCl <sub>3</sub> .....	397
[Fe(3-EtO-sal-3,4-toluen)imd <sub>2</sub> ]ClO <sub>4</sub> .....	405
[Fe(3-MeO-sal-4-Cl- <i>o</i> -phen)imd <sub>2</sub> ]ClO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O .....	411
[Fe(3-MeO-sal-1,2-propen)imd <sub>2</sub> ]ClO <sub>4</sub> .....	417

## ESPECTROS DE INFRARROJO

H <sub>2</sub> sal- <i>o</i> -phen.....	427
H <sub>2</sub> sal-3,4-toluen .....	427
H <sub>2</sub> sal- <i>m</i> -phen .....	428
H <sub>2</sub> sal-2,4-toluen .....	428
H <sub>2</sub> sal-2,6-toluen.....	429
Fe(sal- <i>o</i> -phen)Cl .....	429
Ni(sal-3,4-toluen) · 1.5 CHCl <sub>3</sub> .....	430
Co <sub>2</sub> (sal- <i>m</i> -phen) <sub>2</sub> · CHCl <sub>3</sub> .....	430
Cu <sub>2</sub> (sal-2,6-toluen) <sub>2</sub> .....	431
Ni <sub>2</sub> (sal-2,6-toluen) <sub>2</sub> .....	431
Co(sal-2,6-toluen) <sub>2</sub> .....	432
[Fe(3-EtO-sal-3,4-toluen)imd <sub>2</sub> ]ClO <sub>4</sub> .....	432
[Fe(3-EtO-sal-3,4-toluen)imd <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> .....	433

[Fe(3-MeO-sal-4-Cl- <i>o</i> -phen)imd <sub>2</sub> ]ClO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O .....	433
[Fe(3-MeO-sal-1,2-propen)imd <sub>2</sub> ]ClO <sub>4</sub> .....	434
[Fe(3-MeO-sal-1,2-propen)imd <sub>2</sub> ]BPh <sub>4</sub> · 2 H <sub>2</sub> O .....	434
[Fe(3-EtO-sal-3,4-toluen)imd <sub>2</sub> ]ClO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O .....	435
[Fe(3-MeO-sal-3,4-toluen)imd <sub>2</sub> ]ClO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O .....	435

## ESPECTROS DE MASAS

H <sub>2</sub> sal- <i>o</i> -phen .....	436
H <sub>2</sub> sal-3,4-toluen .....	436
H <sub>2</sub> sal-4-Cl- <i>o</i> -phen .....	437
H <sub>2</sub> sal- <i>m</i> -phen .....	437
H <sub>2</sub> sal-2,4-toluen .....	438
H <sub>2</sub> sal-2,6-toluen .....	438
3-EtO-H <sub>2</sub> sal-3,4-toluen .....	439
3-EtO-H <sub>2</sub> sal-4-Cl- <i>o</i> -phen .....	439
3-MeO-H <sub>2</sub> sal-4-Cl- <i>o</i> -phen .....	440
3-MeO-H <sub>2</sub> sal-1,2-propen .....	440
Fe(sal- <i>o</i> -phen)Cl .....	441
Ni(sal-3,4-toluen) · 1.5 CHCl <sub>3</sub> .....	441
Co <sub>2</sub> (sal- <i>m</i> -phen) <sub>2</sub> · CHCl <sub>3</sub> .....	442
Cu <sub>2</sub> (sal-2,4-toluen) <sub>2</sub> .....	442
Co <sub>2</sub> (sal-2,4-toluen) <sub>2</sub> .....	443
Cu <sub>2</sub> (sal-2,6-toluen) <sub>2</sub> .....	443
Ni <sub>2</sub> (sal-2,6-toluen) <sub>2</sub> .....	444
Co <sub>2</sub> (sal-2,6-toluen) <sub>2</sub> .....	444

**Sistema H<sub>2</sub>sal-o-phen-H<sup>+</sup> 0.5 NaClO<sub>4</sub> (80% DMSO)**

CURVE 1 INITIAL VOLUME 40.00

TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT ELECTRODE	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ERROR
salophen	.08545	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.17089	-.08570	322.00000	.10000

POINT TITRE -LOG H E.M.F. WEIGHT

1	.152	8.667	-190.70	1.21
2	.172	8.736	-194.80	1.82
3	.196	8.800	-198.60	2.34
4	.220	8.868	-202.60	2.44
5	.252	8.947	-207.30	3.27
6	.284	9.017	-211.40	4.01
7	.300	9.050	-213.40	4.54
8	.324	9.093	-215.90	6.37
9	.352	9.137	-218.50	6.42
10	.376	9.177	-220.90	6.37
11	.400	9.214	-223.10	6.49
12	.432	9.267	-226.20	6.38
13	.460	9.311	-228.80	7.22
14	.496	9.363	-231.90	8.22
15	.524	9.402	-234.20	8.87
16	.552	9.439	-236.40	9.32
17	.580	9.476	-238.60	8.85
18	.608	9.515	-240.90	8.35
19	.632	9.549	-242.90	7.54
20	.668	9.603	-246.10	7.95
21	.700	9.647	-248.70	8.29
22	.736	9.699	-251.80	7.74
23	.764	9.740	-254.20	7.26
24	.792	9.784	-256.80	6.99
25	.820	9.826	-259.30	7.12
26	.852	9.877	-262.30	5.86
27	.888	9.941	-266.10	5.22
28	.920	9.999	-269.50	4.94
29	.952	10.061	-273.20	3.88
30	.980	10.123	-276.87	3.78
31	1.012	10.190	-280.80	3.57
32	1.036	10.247	-284.20	2.68
33	1.068	10.335	-289.40	2.01

33 DATA POINTS IN CURVE 1

CURVE 2 INITIAL VOLUME 30.00

TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT ELECTRODE	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ERROR
salophen	.11963	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.23925	-.04740	311.21000	.10000

POINT TITRE -LOG H E.M.F. WEIGHT

34	.550	8.794	-209.00	14.37
35	.602	8.848	-212.20	13.97
36	.650	8.898	-215.20	14.91
37	.702	8.947	-218.10	18.62
38	.750	8.988	-220.50	20.14
39	.802	9.032	-223.10	20.56
40	.852	9.073	-225.51	21.23
41	.902	9.113	-227.90	22.70
42	.952	9.150	-230.10	25.96
43	1.002	9.185	-232.14	28.26
44	1.052	9.218	-234.10	29.70
45	1.102	9.250	-236.00	30.30
46	1.152	9.282	-237.90	30.24
47	1.202	9.314	-239.79	30.92
48	1.252	9.345	-241.64	31.19
49	1.302	9.377	-243.50	31.62
50	1.352	9.407	-245.30	33.76
51	1.402	9.436	-247.01	35.23
52	1.452	9.465	-248.71	33.56
53	1.552	9.525	-252.29	33.21
54	1.652	9.585	-255.80	34.11

21 DATA POINTS IN CURVE 2

CURVE 3 INITIAL VOLUME 40.00

TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT ELECTRODE	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ERROR
salophen	.12465	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.24930	.04600	322.81000	.20000

POINT TITRE -LOG H E.M.F. WEIGHT

55	.150	4.732	42.90	2.14
56	.200	4.605	50.41	2.94
57	.250	4.500	56.59	4.35
58	.300	4.419	61.40	6.14

59	.350	4.350	65.50	7.55
60	.400	4.289	69.10	8.37
61	.450	4.230	72.60	8.66
62	.500	4.174	75.90	10.10
63	.550	4.127	78.68	11.74
64	.600	4.082	81.31	11.67
65	.650	4.037	83.99	12.47
66	.700	3.998	86.31	13.63
67	.750	3.959	88.60	13.80
68	.800	3.922	90.80	14.40
69	.850	3.887	92.89	14.98
70	.900	3.853	94.89	15.52
71	.950	3.821	96.79	16.28
72	1.000	3.791	98.56	16.79
73	1.050	3.761	100.30	16.93
74	1.100	3.733	102.00	17.44
75	1.150	3.706	103.60	17.75
76	1.200	3.678	105.20	18.03
77	1.250	3.653	106.72	18.05
78	1.300	3.626	108.30	18.03
79	1.350	3.601	109.79	19.13
80	1.400	3.579	111.10	19.42
81	1.450	3.555	112.50	18.92
82	1.500	3.531	113.90	19.37
83	1.550	3.510	115.19	19.94
84	1.600	3.488	116.45	19.64
85	1.650	3.466	117.79	19.71
86	1.700	3.445	119.03	20.02
87	1.750	3.423	120.29	20.07
88	1.800	3.403	121.49	20.64
89	1.850	3.384	122.61	20.60
90	1.900	3.364	123.80	20.59
91	1.950	3.345	124.90	21.31
92	2.000	3.328	125.92	20.98
93	2.050	3.308	127.09	20.65
94	2.100	3.290	128.19	20.89
95	2.150	3.271	129.30	21.27
96	2.200	3.254	130.30	21.21
97	2.250	3.235	131.41	21.24
98	2.300	3.219	132.39	21.64
99	2.350	3.202	133.40	21.54
100	2.400	3.185	134.39	21.63
101	2.450	3.168	135.38	21.50
102	2.500	3.151	136.39	21.78
103	2.550	3.136	137.30	22.12
104	2.600	3.120	138.21	22.10
105	2.650	3.105	139.11	22.16

51 DATA POINTS IN CURVE 3

CURVE 4 INITIAL VOLUME 40.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
salophen	.12375	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.24749	.04600	327.29000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
106	.300	4.446	64.30	4.61
107	.350	4.364	69.13	6.09
108	.400	4.297	73.11	7.85
109	.450	4.238	76.60	9.20
110	.500	4.185	79.71	10.28
111	.550	4.136	82.60	11.38
112	.600	4.092	85.20	12.30
113	.650	4.050	87.71	12.75
114	.700	4.009	90.10	13.34
115	.750	3.971	92.39	13.89
116	.800	3.933	94.60	13.72

117	.850	3.895	96.89	14.33
118	.900	3.861	98.90	15.31
119	.950	3.827	100.90	15.56
120	1.000	3.795	102.81	15.45
121	1.050	3.761	104.80	16.10
122	1.100	3.732	106.51	17.15
123	1.150	3.703	108.20	17.84
124	1.200	3.678	109.71	17.71
125	1.250	3.650	111.39	17.99
126	1.350	3.599	114.40	18.41
127	1.450	3.548	117.40	18.50
128	1.550	3.499	120.30	19.02
129	1.650	3.453	123.01	19.49
130	1.750	3.409	125.65	19.40
131	1.850	3.364	128.30	20.41
132	1.950	3.328	130.39	22.10

27 DATA POINTS IN CURVE 4

CURVE 5 INITIAL VOLUME 30.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
salophen	.08957	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.17913	-.04740	305.73000	.10000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
133	.300	8.598	-202.89	3.33
134	.350	8.703	-209.11	4.57
135	.400	8.791	-214.31	6.37
136	.450	8.866	-218.79	8.05
137	.500	8.934	-222.81	9.85
138	.550	8.995	-226.40	11.45
139	.600	9.053	-229.80	12.59
140	.650	9.107	-233.00	13.53
141	.700	9.159	-236.09	15.74
142	.750	9.205	-238.80	17.84
143	.800	9.250	-241.49	18.71
144	.850	9.293	-244.01	20.03
145	.900	9.335	-246.50	20.77
146	.950	9.376	-248.91	20.73
147	1.000	9.418	-251.39	20.64
148	1.050	9.458	-253.80	21.14
149	1.100	9.499	-256.21	22.08
150	1.150	9.538	-258.50	22.94
151	1.200	9.577	-260.81	22.81
152	1.250	9.616	-263.11	22.03
153	1.300	9.656	-265.50	22.26
154	1.350	9.695	-267.80	21.22
155	1.400	9.737	-270.30	21.36
156	1.450	9.776	-272.61	20.88
157	1.500	9.820	-275.20	18.28
158	1.550	9.864	-277.80	20.77
159	1.600	9.903	-280.10	22.91
160	1.652	9.945	-282.60	18.76
161	1.702	9.992	-285.40	16.06
162	1.752	10.041	-288.30	14.48
163	1.802	10.096	-291.50	12.41
164	1.850	10.151	-294.80	11.01

### Sistema H<sub>2</sub>sal-3,4-toluen 0.5 NaClO<sub>4</sub> (80% DMSO)

CURVE 1 INITIAL VOLUME 40.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sa-3,4-t	.12212	.00000	NO ELECTRODE	

	HIDROGENO	.24424	-.04260	309.70000	.20000
POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT	
1	.500	8.687	-204.21	7.31	
2	.550	8.749	-207.90	8.48	
3	.600	8.805	-211.19	9.70	
4	.650	8.856	-214.21	10.67	
5	.700	8.903	-217.00	11.61	
6	.750	8.947	-219.60	12.29	
7	.800	8.989	-222.10	12.80	
8	.850	9.030	-224.50	12.95	
9	.900	9.071	-226.90	13.63	
10	.950	9.107	-229.06	14.45	
11	1.000	9.143	-231.19	14.84	
12	1.050	9.177	-233.19	15.53	
13	1.100	9.209	-235.11	15.90	
14	1.150	9.241	-236.99	15.85	
15	1.200	9.273	-238.90	16.19	
16	1.250	9.304	-240.71	15.59	
17	1.300	9.338	-242.74	16.14	
18	1.350	9.366	-244.40	17.04	
19	1.400	9.397	-246.20	16.70	
20	1.450	9.425	-247.89	17.48	
21	1.500	9.453	-249.51	17.33	
22	1.550	9.482	-251.21	17.42	
23	1.600	9.509	-252.81	17.53	
24	1.650	9.537	-254.50	16.96	
25	1.700	9.567	-256.24	16.88	
26	1.800	9.625	-259.70	17.06	
27	1.900	9.683	-263.10	16.98	
28	2.000	9.742	-266.60	16.65	
29	2.100	9.803	-270.20	16.14	
30	2.200	9.867	-274.02	15.56	
31	2.300	9.934	-277.99	15.11	
31	DATA POINTS IN CURVE	1			

CURVE 2 INITIAL VOLUME 33.30  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-3,4-t	.13970	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.27939	-.04260	294.28000	.20000
POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
32	.400	8.486	-207.71	5.24
33	.500	8.629	-216.20	8.03
34	.550	8.685	-219.53	9.76
35	.600	8.736	-222.51	10.75
36	.650	8.783	-225.30	11.80
37	.700	8.825	-227.81	12.83
38	.750	8.866	-230.20	13.31
39	.800	8.905	-232.50	13.85
40	.850	8.942	-234.70	14.03
41	.900	8.979	-236.89	14.94
42	.950	9.011	-238.80	15.94
43	1.000	9.043	-240.69	16.19
44	1.050	9.073	-242.48	16.77
45	1.100	9.102	-244.20	17.19
46	1.150	9.130	-245.86	17.37
47	1.200	9.158	-247.50	18.07
48	1.250	9.184	-249.00	17.60
49	1.300	9.213	-250.75	16.90
50	1.350	9.241	-252.40	17.84
51	1.400	9.267	-253.94	17.92
52	1.500	9.320	-257.07	18.15
53	1.600	9.371	-260.11	18.13

54	1.700	9.424	-263.23	18.03
55	1.800	9.476	-266.30	18.31
56	1.900	9.527	-269.30	18.26
57	2.000	9.579	-272.39	18.06
58	2.100	9.632	-275.50	17.88
59	2.200	9.686	-278.71	17.55
60	2.300	9.741	-282.00	17.47
61	2.400	9.797	-285.30	17.07
62	2.500	9.857	-288.82	16.72
63	2.600	9.917	-292.39	15.74
64	2.700	9.987	-296.51	14.56
65	2.800	10.059	-300.80	14.20
66	2.900	10.135	-305.30	13.01
67	3.000	10.221	-310.40	11.54

36 DATA POINTS IN CURVE 2

CURVE 3 INITIAL VOLUME 40.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-3,4-t	.13761	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.27521	.04600	322.43000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
68	.250	4.744	41.79	3.65
69	.300	4.649	47.39	4.76
70	.350	4.570	52.10	6.18
71	.400	4.500	56.21	7.21
72	.450	4.436	59.99	8.13
73	.500	4.379	63.40	9.51
74	.550	4.328	66.40	10.73
75	.600	4.281	69.20	11.58
76	.650	4.237	71.80	12.29
77	.700	4.194	74.30	12.71
78	.750	4.154	76.70	13.55
79	.800	4.116	78.91	14.09
80	.850	4.079	81.10	14.70
81	.900	4.046	83.10	15.24
82	.950	4.012	85.10	15.85
83	1.000	3.981	86.90	16.52
84	1.050	3.951	88.70	16.73
85	1.100	3.922	90.40	17.48
86	1.150	3.895	92.01	17.41
87	1.200	3.866	93.70	18.25
88	1.250	3.840	95.29	13.30
89	1.300	3.787	98.39	7.40

22 DATA POINTS IN CURVE 3

CURVE 4 INITIAL VOLUME 40.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-3,4-t	.10031	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.20061	.04600	320.02000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
90	.100	5.022	22.90	1.03
91	.150	4.843	33.54	1.70
92	.200	4.710	41.40	2.76
93	.250	4.598	47.99	3.75
94	.300	4.507	53.40	5.00
95	.350	4.428	58.09	6.17
96	.400	4.358	62.20	7.20
97	.450	4.294	66.00	7.99
98	.500	4.235	69.50	8.94
99	.550	4.181	72.70	10.11



100	.600	4.132	75.60	10.88
101	.650	4.084	78.40	11.78
102	.700	4.042	80.91	12.62
103	.750	4.000	83.40	12.48
104	.800	3.958	85.89	12.98
105	.850	3.919	88.19	13.95
106	.900	3.882	90.36	14.45
107	.950	3.846	92.47	14.89
108	1.000	3.812	94.49	15.14
109	1.050	3.778	96.50	15.47
110	1.100	3.746	98.40	16.26
111	1.150	3.716	100.20	16.20
112	1.200	3.684	102.09	16.10
113	1.250	3.653	103.90	16.42
114	1.300	3.623	105.70	16.77
115	1.350	3.594	107.40	17.41
116	1.450	3.540	110.60	17.74
117	1.550	3.486	113.80	17.89
118	1.650	3.434	116.89	18.19
119	1.750	3.383	119.90	18.69
120	1.850	3.335	122.70	19.24
121	1.950	3.290	125.40	19.42
122	2.050	3.245	128.06	19.67
123	2.150	3.202	130.60	19.96
124	2.250	3.160	133.08	20.33
125	2.350	3.121	135.40	20.62
126	2.450	3.082	137.70	20.74
127	2.550	3.045	139.90	21.28
128	2.650	3.011	141.90	21.58
129	2.750	2.977	143.90	21.67
130	2.850	2.945	145.80	21.99
131	2.950	2.915	147.60	22.27

42 DATA POINTS IN CURVE 4

CURVE 5 INITIAL VOLUME 40.00  
TITRE VOLUME ERROR .01000 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-3,4-t HIDROGENO	.07758 .15515	.00000 .10270	NO ELECTRODE 316.70000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
132	.100	4.542	48.00	.11
133	.125	4.427	54.80	.17
134	.150	4.338	60.10	.27
135	.175	4.260	64.70	.28
136	.200	4.177	69.60	.25
137	.220	4.111	73.50	.39
138	.250	4.043	77.50	.58
139	.275	3.984	81.00	.50
140	.300	3.927	84.40	.57
141	.325	3.874	87.50	.76
142	.350	3.829	90.20	.69
143	.375	3.775	93.40	.69
144	.400	3.729	96.10	.93
145	.425	3.680	99.00	.30
146	.450	3.587	104.50	.61
147	.500	3.519	108.50	1.57
148	.550	3.443	113.00	1.30
149	.600	3.376	117.00	1.40
150	.650	3.305	121.20	1.28

### Sistema H<sub>2</sub>sal-4-Cl-o-phen 0.5 NaClO<sub>4</sub> (80% DMSO)

CURVE 1 INITIAL VOLUME 40.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal34cl	.14842	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.29684	.04775	309.52000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
1	.300	3.929	77.10	5.06
2	.350	3.851	81.69	6.49
3	.400	3.786	85.54	8.22
4	.450	3.729	88.90	9.61
5	.500	3.679	91.90	10.90
6	.550	3.633	94.60	12.34
7	.600	3.592	97.01	13.05
8	.650	3.552	99.40	13.52
9	.700	3.515	101.59	14.70
10	.750	3.481	103.60	15.56
11	.800	3.449	105.50	16.16
12	.850	3.418	107.31	16.45
13	.900	3.388	109.09	17.08
14	.950	3.361	110.70	18.17
15	1.000	3.335	112.20	18.06
16	1.050	3.308	113.80	17.95
17	1.100	3.283	115.30	18.76
18	1.150	3.259	116.70	19.04
19	1.200	3.236	118.09	19.49
20	1.300	3.194	120.59	20.56
21	1.400	3.156	122.81	20.95
22	1.500	3.119	125.00	21.22
23	1.600	3.085	127.00	21.89
24	1.700	3.055	128.80	22.15
25	1.800	3.024	130.60	22.24
26	1.900	2.996	132.29	22.72
27	2.000	2.970	133.80	22.79
28	2.100	2.943	135.40	22.92
29	2.200	2.920	136.80	23.20
30	2.300	2.896	138.20	23.30
31	2.400	2.874	139.50	23.42
32	2.500	2.852	140.81	23.40
33	2.600	2.830	142.10	23.53
34	2.700	2.810	143.30	23.77
35	2.800	2.791	144.40	23.75
36	2.900	2.771	145.58	23.85
37	3.000	2.754	146.60	24.15
CURVE 2 INITIAL VOLUME				40.00
TITRE VOLUME ERROR				.00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal34Cl	.11378	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.22608	.04775	305.94000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
38	.202	4.058	65.90	2.89
39	.250	3.955	72.00	3.93
40	.300	3.867	77.20	5.49
41	.350	3.794	81.50	7.34
42	.402	3.731	85.20	8.85
43	.450	3.677	88.39	9.17
44	.500	3.623	91.60	10.20
45	.550	3.576	94.40	11.61
46	.600	3.532	96.99	12.80
47	.650	3.493	99.29	14.07
48	.700	3.457	101.42	14.96
49	.750	3.424	103.40	15.63
50	.800	3.392	105.30	16.14
51	.850	3.361	107.10	16.78
52	.900	3.332	108.80	17.46

53	.950	3.305	110.40	17.77
54	1.000	3.279	111.99	18.04
55	1.050	3.253	113.49	18.71
56	1.100	3.229	114.89	19.38
57	1.150	3.207	116.21	19.36
58	1.200	3.184	117.59	19.36
59	1.250	3.162	118.90	19.73
60	1.350	3.120	121.39	20.30
61	1.450	3.081	123.70	20.97
62	1.550	3.045	125.79	21.43
63	1.650	3.011	127.80	21.68
64	1.750	2.979	129.70	21.99
65	1.850	2.949	131.50	22.27
66	1.950	2.920	133.20	22.57
67	2.050	2.893	134.80	22.68
68	2.150	2.866	136.40	22.80
69	2.250	2.841	137.89	23.06
70	2.350	2.817	139.30	23.27
71	2.450	2.795	140.62	23.43
72	2.550	2.773	141.89	23.56
73	2.650	2.753	143.10	23.62
74	2.750	2.732	144.30	23.75
75	2.850	2.714	145.40	23.85
76	2.950	2.695	146.50	23.94
77	3.050	2.678	147.50	24.04
78	3.150	2.661	148.50	24.12
79	3.250	2.646	149.42	24.12
80	3.350	2.629	150.40	24.16
81	3.450	2.615	151.27	24.31
82	3.550	2.600	152.10	24.37
83	3.650	2.587	152.90	24.32
84	3.750	2.572	153.76	24.37
85	3.850	2.560	154.51	24.42
86	3.950	2.546	155.30	24.46
87	4.050	2.535	156.00	24.58

50 DATA POINTS IN CURVE 2

CURVE 3 INITIAL VOLUME 25.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal34Cl	.07178	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.14247	-.04863	276.73000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
88	.350	8.635	-234.10	3.55
89	.400	8.731	-239.80	4.61
90	.450	8.813	-244.61	5.86
91	.500	8.885	-248.90	6.93
92	.550	8.949	-252.70	8.18
93	.600	9.007	-256.10	9.38
94	.650	9.059	-259.20	10.08
95	.700	9.110	-262.20	10.61
96	.750	9.157	-265.00	11.73
97	.800	9.200	-267.55	12.37
98	.850	9.243	-270.09	12.34
99	.900	9.286	-272.60	12.63
100	.950	9.327	-275.02	13.33
101	1.000	9.365	-277.31	13.30
102	1.050	9.406	-279.70	13.49
103	1.100	9.443	-281.91	14.15
104	1.150	9.480	-284.10	14.34
105	1.200	9.516	-286.23	14.41
106	1.250	9.553	-288.40	14.15
107	1.300	9.590	-290.59	14.39
108	1.350	9.626	-292.71	14.29
109	1.400	9.664	-294.95	13.49
110	1.450	9.703	-297.30	13.33
111	1.500	9.742	-299.61	13.53
112	1.550	9.781	-301.91	13.59

113 1.600 9.820 -304.21 13.25  
 114 1.650 9.861 -306.62 12.68  
 27 DATA POINTS IN CURVE 3

CURVE 4 INITIAL VOLUME 25.00  
 TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal34Cl	.09358	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.18716	-.04863	288.05000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
115	.350	8.482	-213.70	4.64
116	.400	8.566	-218.70	5.40
117	.450	8.643	-223.23	6.80
118	.500	8.705	-226.90	8.71
119	.550	8.761	-230.21	9.08
120	.600	8.816	-233.50	10.01
121	.650	8.864	-236.30	11.76
122	.700	8.908	-238.90	11.78
123	.750	8.953	-241.59	12.01
124	.800	8.995	-244.05	13.29
125	.850	9.033	-246.31	14.01
126	.900	9.070	-248.51	14.15
127	.950	9.107	-250.70	14.03
128	1.000	9.144	-252.90	14.65
129	1.050	9.178	-254.90	15.33
130	1.100	9.212	-256.89	15.54
131	1.150	9.244	-258.80	15.86
132	1.200	9.276	-260.70	15.85
133	1.250	9.308	-262.60	15.84
134	1.300	9.340	-264.49	16.16
135	1.350	9.371	-266.31	16.16
136	1.400	9.403	-268.20	15.83
137	1.450	9.435	-270.09	16.15
138	1.500	9.465	-271.90	16.48
139	1.550	9.496	-273.70	16.43
140	1.600	9.526	-275.51	16.47
141	1.650	9.557	-277.31	16.19
142	1.700	9.589	-279.19	16.20
143	1.750	9.619	-281.01	15.81
144	1.800	9.653	-283.00	15.55
145	1.850	9.685	-284.91	15.29
146	1.900	9.721	-287.00	14.64
147	1.950	9.756	-289.10	14.40
148	2.000	9.793	-291.29	14.04
149	2.050	9.830	-293.50	14.10
150	2.100	9.868	-295.70	13.87
151	2.150	9.907	-298.00	13.25
152	2.200	9.947	-300.41	12.68

### Hidrólisis del Fe(III) DMSO 80 % 0.5 NaClO<sub>4</sub>

CURVE 1 INITIAL VOLUME 40.00  
 TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
Fe(III)	.51000	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.00000	.04606	284.06900	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
1	.000	3.336	86.73	18.66
2	.100	3.283	89.85	17.34
3	.196	3.226	93.23	17.56

4	.282	3.184	95.72	18.65
5	.382	3.134	98.69	18.62
6	.482	3.085	101.54	19.04
7	.582	3.039	104.27	19.54
8	.682	2.997	106.80	20.34
9	.782	2.958	109.07	20.96
10	.882	2.922	111.21	21.34
11	.982	2.888	113.22	21.65
12	1.082	2.856	115.14	21.92
13	1.182	2.826	116.90	23.02
14	1.282	2.805	118.16	23.15
15	1.382	2.777	119.79	22.67
16	1.482	2.752	121.29	23.05
17	1.582	2.728	122.70	23.35
18	1.794	2.684	125.30	23.73
19	2.038	2.639	127.97	23.98
20	2.312	2.593	130.65	24.14
21	2.618	2.547	133.40	24.32
22	2.952	2.503	136.00	24.47
23	3.338	2.457	138.70	24.58
24	3.766	2.413	141.34	24.65
25	4.252	2.365	144.14	24.70

25 DATA POINTS IN CURVE 1

CURVE 2 INITIAL VOLUME 40.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
Fe(III)	.25502	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.00000	.04606	287.06900	.20000

POINT	TITRE	-LOG 2	E.M.F.	WEIGHT
26	.000	3.493	80.44	11.03
27	.100	3.403	85.78	12.36
28	.200	3.322	90.55	13.65
29	.300	3.248	94.92	14.77
30	.400	3.181	98.87	16.03
31	.500	3.122	102.40	17.36
32	.600	3.069	105.50	18.85
33	.700	3.024	108.15	19.89
34	.800	2.983	110.59	20.72
35	.900	2.948	112.69	21.65
36	1.000	2.916	114.56	22.16
37	1.100	2.887	116.29	22.46
38	1.200	2.860	117.90	23.01
39	1.300	2.837	119.23	23.66

14 DATA POINTS IN CURVE 2

### Sistema H<sub>2</sub>sal-o-phen-Fe(III) 0.5 NaClO<sub>4</sub> (80% DMSO)

CURVE 1 INITIAL VOLUME 41.00  
TITRE VOLUME ERROR .01000 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
salophen	.06455	.00000	NO ELECTRODE	
Fe(III)	.03472	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.16458	-.04200	297.00000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
1	.000	2.989	120.15	10.66
2	.100	3.030	117.76	9.95
3	.200	3.073	115.23	9.48
4	.300	3.115	112.74	10.69
5	.400	3.149	110.69	13.04

6	.450	3.165	109.79	12.91
7	.500	3.182	108.74	12.64
8	.550	3.198	107.83	13.65
9	.600	3.214	106.88	12.60
10	.650	3.231	105.85	11.96
11	.700	3.249	104.80	11.72
12	.750	3.267	103.72	11.38
13	.800	3.286	102.61	10.96
14	.850	3.305	101.46	10.68
15	.900	3.325	100.30	10.62
16	.950	3.345	99.13	10.42
17	1.000	3.365	97.93	10.05
18	1.050	3.386	96.70	10.10
19	1.100	3.406	95.50	10.16
20	1.150	3.427	94.27	9.77
21	1.200	3.449	92.99	9.00
22	1.250	3.472	91.60	8.18
23	1.300	3.497	90.14	7.90
24	1.350	3.522	88.67	7.93
25	1.400	3.546	87.20	7.81
26	1.450	3.572	85.69	7.33
27	1.500	3.599	84.10	7.03
28	1.550	3.626	82.50	6.99
29	1.600	3.653	80.87	6.51
30	1.650	3.683	79.12	5.92
31	1.700	3.714	77.29	5.58
32	1.750	3.746	75.40	5.43
33	1.800	3.778	73.50	5.43
34	1.850	3.810	71.59	5.21
35	1.900	3.844	69.59	4.82
36	1.950	3.879	67.50	4.55
37	2.050	3.954	63.08	3.93
38	2.100	3.994	60.70	3.59
39	2.150	4.037	58.20	3.38
40	2.200	4.080	55.64	3.28
41	2.400	4.270	44.40	2.33
42	2.450	4.325	41.14	2.07
43	2.500	4.383	37.74	1.74
44	2.550	4.448	33.86	1.59
45	2.600	4.512	30.10	1.54
46	2.650	4.581	26.00	1.35
47	2.700	4.653	21.72	1.21
48	2.750	4.732	17.08	1.02
49	2.800	4.818	11.96	.78
50	2.850	4.916	6.18	1.09
51	3.000	5.144	-7.30	1.07
52	3.050	5.244	-13.20	.82
53	3.100	5.326	-18.10	.63
54	3.150	5.453	-25.60	.32

54 DATA POINTS IN CURVE 1

CURVE 2 INITIAL VOLUME 41.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
salophen	.13296	.00000	NO ELECTRODE	
Fe(III)	.04941	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.31521	-.04200	297.80000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
55	.000	2.991	120.88	20.16
56	.050	3.012	119.64	19.97
57	.100	3.033	118.37	19.87
58	.150	3.054	117.11	19.96
59	.200	3.075	115.88	20.58
60	.250	3.093	114.80	21.39
61	.300	3.110	113.80	21.50
62	.350	3.127	112.79	21.85
63	.400	3.142	111.91	22.51
64	.450	3.156	111.08	22.07

65	.500	3.173	110.10	21.94
66	.550	3.187	109.24	22.41
67	.600	3.202	108.39	22.59
68	.650	3.215	107.60	22.73
69	.700	3.229	106.79	22.41
70	.750	3.244	105.91	22.34
71	.800	3.258	105.07	22.41
72	.850	3.273	104.20	22.22
73	.900	3.288	103.31	22.30
74	.950	3.302	102.45	22.14
75	1.000	3.318	101.51	21.93
76	1.050	3.334	100.59	22.06
77	1.100	3.349	99.66	21.57
78	1.150	3.367	98.61	21.45
79	1.200	3.383	97.64	21.65
80	1.250	3.400	96.64	21.74
81	1.300	3.416	95.70	21.75
82	1.350	3.433	94.70	21.59
83	1.400	3.450	93.72	21.64
84	1.450	3.467	92.72	21.47
85	1.500	3.484	91.69	21.25
86	1.550	3.502	90.63	21.31
87	1.600	3.519	89.61	21.36
88	1.650	3.537	88.56	21.27
89	1.700	3.555	87.51	21.03
90	1.750	3.574	86.39	20.85
91	1.800	3.592	85.28	20.71
92	1.850	3.612	84.11	20.47
93	1.900	3.632	82.93	20.31
94	1.950	3.653	81.71	20.21
95	2.000	3.673	80.50	20.19
96	2.050	3.694	79.27	20.20
97	2.100	3.715	78.05	19.90
98	2.150	3.737	76.74	19.68
99	2.200	3.759	75.45	19.49
100	2.250	3.782	74.07	18.96
101	2.300	3.806	72.64	18.75
102	2.350	3.831	71.19	18.69
103	2.400	3.855	69.73	18.49
104	2.450	3.881	68.23	18.52
105	2.500	3.905	66.76	18.25
106	2.550	3.932	65.18	17.78
107	2.600	3.959	63.57	17.28
108	2.650	3.989	61.83	16.54
109	2.700	4.020	60.01	15.97
110	2.750	4.051	58.16	17.97
111	2.850	4.091	55.76	21.78
112	2.900	4.105	54.97	18.83
113	2.950	4.142	52.76	15.18
114	3.000	4.173	50.95	17.67

60 DATA POINTS IN CURVE 2

CURVE 3 INITIAL VOLUME 41.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
salophen	.10186	.00000	NO ELECTRODE	
Fe(III)	.04963	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.25251	-.04200	299.10000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
115	.000	2.909	126.99	23.46
116	.100	2.928	125.88	24.15
117	.200	2.941	125.11	23.73
118	.300	2.968	123.51	22.52
119	.400	2.995	121.91	22.55
120	.500	3.024	120.21	22.41
121	.600	3.053	118.50	22.12
122	.700	3.084	116.63	22.14

123	.800	3.114	114.90	22.09
124	.900	3.146	112.97	21.70
125	1.000	3.179	111.01	21.46
126	1.100	3.215	108.92	21.28
127	1.200	3.250	106.85	21.33
128	1.300	3.285	104.76	21.21
129	1.400	3.322	102.60	20.83
130	1.500	3.360	100.30	20.60
131	1.600	3.399	98.00	20.66
132	1.700	3.438	95.70	20.49
133	1.800	3.479	93.29	20.10
134	1.900	3.521	90.78	20.01
135	2.000	3.564	88.28	19.72
136	2.100	3.609	85.60	19.35
137	2.200	3.655	82.90	19.38
138	2.300	3.701	80.18	18.88
139	2.400	3.750	77.23	18.70
140	2.500	3.798	74.40	18.89
141	2.600	3.847	71.50	18.50
142	2.700	3.899	68.45	17.86
143	2.800	3.954	65.18	17.26
144	2.900	4.012	61.77	16.72
145	3.000	4.071	58.24	17.60
146	3.100	4.124	55.14	16.43
147	3.200	4.193	51.04	15.85
148	3.300	4.253	47.52	15.27
149	3.400	4.331	42.88	12.03
150	3.500	4.418	37.74	15.54
151	3.600	4.463	35.08	23.13

### Sistema H<sub>2</sub>sal-o-phen- Ni(II) O.5 NaClO<sub>4</sub> (80% DMSO)

CURVE 1 INITIAL VOLUME 50.40  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
salophen	.08449	.00000	NO ELECTRODE	
Ni(II)	.04039	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.16898	-.07850	320.35000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
1	.000	3.743	98.91	8.72
2	.050	3.803	95.40	8.12
3	.100	3.865	91.70	8.04
4	.150	3.926	88.10	7.55
5	.200	3.994	84.10	7.04
6	.250	4.059	80.20	7.51
7	.300	4.124	76.40	7.24
8	.350	4.193	72.29	6.34
9	.400	4.269	67.79	5.53
10	.450	4.354	62.80	4.24
11	.500	4.455	56.80	3.69
12	.550	4.557	50.79	3.68

12 DATA POINTS IN CURVE 1

CURVE 2 INITIAL VOLUME 40.80  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
salophen	.08259	.00000	NO ELECTRODE	



	Ni(II)		.07745	.00000	NO ELECTRODE	
	HIDROGENO		.16518	-.07850	317.25000	.20000
POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT		
13	.000	3.449	113.19	11.27		
14	.050	3.493	110.60	12.91		
15	.100	3.531	108.35	14.16		
16	.150	3.568	106.17	14.33		
17	.200	3.605	103.99	13.58		
18	.250	3.645	101.60	13.22		
19	.300	3.684	99.29	13.37		
20	.350	3.725	96.89	12.62		
21	.400	3.769	94.30	11.30		
22	.450	3.818	91.40	10.34		
23	.500	3.868	88.40	10.25		
24	.550	3.919	85.40	10.15		
25	.600	3.972	82.29	9.17		
26	.650	4.031	78.81	8.16		
27	.700	4.093	75.10	7.31		
28	.750	4.163	70.99	6.12		
29	.800	4.240	66.40	5.89		
30	.850	4.316	61.90	5.09		
31	.900	4.409	56.40	3.91		
32	.950	4.513	50.29	3.30		
	20 DATA POINTS IN CURVE		2			

CURVE 3 INITIAL VOLUME 50.80  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
salophen	.07133	.00000	NO ELECTRODE	
Ni(II)	.07935	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.14266	-.07850	311.21000	.20000
POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
33	.100	3.559	100.69	11.13
34	.150	3.606	97.87	10.87
35	.200	3.655	94.99	10.50
36	.250	3.706	92.00	10.24
37	.300	3.756	88.99	10.11
38	.350	3.809	85.90	9.56
39	.400	3.864	82.60	8.61
40	.450	3.925	79.00	7.69
	8 DATA POINTS IN CURVE		3	

CURVE 4 INITIAL VOLUME 40.80  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
salophen	.07791	.00000	NO ELECTRODE	
Ni(II)	.07700	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.15582	-.07850	319.52000	.20000
POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
41	.400	3.728	98.99	7.39
42	.450	3.794	95.09	7.18
43	.500	3.861	91.11	7.06
44	.550	3.929	87.10	6.62
45	.600	4.000	82.90	7.53
46	.650	4.059	79.40	8.11
47	.700	4.130	75.19	4.35
48	.750	4.240	68.70	3.37
49	.800	4.341	62.70	3.13
50	.850	4.463	55.49	2.32

## Sistema H<sub>2</sub>sal-o-phen-Co(II) 0.5 NaClO<sub>4</sub> (80% DMSO)

CURVE 1 INITIAL VOLUME 60.60  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
salophen	.12566	.00000	NO ELECTRODE	
Co(II)	.05790	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.25132	-.04740	323.80000	.30000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
1	.000	3.574	112.39	9.95
2	.050	3.595	111.10	9.92
3	.100	3.618	109.79	9.78
4	.150	3.642	108.34	9.70
5	.200	3.666	106.93	9.64
6	.250	3.692	105.41	9.54
7	.300	3.717	103.90	9.52
8	.350	3.744	102.34	9.51
9	.400	3.770	100.79	9.32
10	.450	3.800	99.01	8.76
11	.500	3.834	97.00	8.92
12	.550	3.862	95.31	9.19
13	.600	3.893	93.50	8.91
14	.650	3.925	91.59	8.75
15	.700	3.959	89.60	8.56
16	.750	3.994	87.50	8.35

16 DATA POINTS IN CURVE 1

CURVE 2 INITIAL VOLUME 50.50  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
salophen	.13516	.00000	NO ELECTRODE	
Co(II)	.05825	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.27032	-.07850	322.00000	.30000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
17	.050	3.568	110.90	6.49
18	.080	3.599	109.10	7.07
19	.110	3.626	107.50	7.10
20	.140	3.656	105.70	6.85
21	.176	3.692	103.60	6.78
22	.200	3.717	102.10	6.69
23	.230	3.748	100.30	6.67
24	.260	3.780	98.40	6.35
25	.290	3.814	96.40	6.07
26	.320	3.849	94.30	5.83
27	.350	3.886	92.10	5.33
28	.380	3.927	89.70	5.77
29	.410	3.961	87.70	5.54
30	.440	4.005	85.10	4.60
31	.470	4.050	82.40	4.30
32	.500	4.101	79.40	3.71
33	.530	4.157	76.10	3.54
34	.560	4.212	72.80	3.30
35	.590	4.275	69.10	2.72
36	.620	4.346	64.90	2.41
37	.660	4.451	58.70	1.69
38	.700	4.588	50.60	1.21
39	.752	4.814	37.20	.52
40	.800	5.149	17.40	.26

24 DATA POINTS IN CURVE 2

CURVE 3 INITIAL VOLUME 50.60  
 TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
salophen	.11336	.00000	NO ELECTRODE	
Co(II)	.05795	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.22672	-.07850	318.00000	.30000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
41	.070	3.479	112.20	6.92
42	.100	3.509	110.40	6.63
43	.130	3.541	108.50	6.49
44	.160	3.573	106.60	6.35
45	.190	3.607	104.60	6.20
46	.220	3.641	102.60	6.16
47	.252	3.678	100.40	5.88
48	.282	3.715	98.20	5.48
49	.310	3.753	96.00	5.10
50	.340	3.795	93.50	5.00
51	.370	3.837	91.00	4.64
52	.400	3.885	88.20	4.49
53	.434	3.937	85.10	4.09
54	.460	3.984	82.30	3.45
55	.490	4.043	78.80	3.00
56	.520	4.109	74.90	2.63
57	.552	4.185	70.40	2.26
58	.580	4.260	66.00	1.90
59	.610	4.349	60.70	1.48
60	.640	4.456	54.40	1.08
61	.670	4.584	46.80	.72
62	.700	4.750	37.00	.44
63	.722	4.900	28.10	.28
64	.740	5.059	18.70	.19
65	.760	5.266	6.50	.14
66	.782	5.536	-9.50	.10

26 DATA POINTS IN CURVE 3

CURVE 4 INITIAL VOLUME 50.50  
 TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
salophen	.10256	.00000	NO ELECTRODE	
Co(II)	.04422	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.20512	-.07850	319.00000	.30000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
67	.030	3.609	105.50	6.31
68	.062	3.646	103.30	5.78
69	.090	3.682	101.20	5.34
70	.120	3.722	98.80	5.20
71	.150	3.763	96.40	5.08
72	.182	3.808	93.70	4.74
73	.210	3.851	91.20	4.47
74	.240	3.898	88.40	4.28
75	.270	3.947	85.50	4.07
76	.300	3.999	82.40	3.35
77	.330	4.062	78.70	3.05
78	.360	4.123	75.10	2.88
79	.390	4.192	71.00	2.35
80	.420	4.270	66.40	2.00
81	.450	4.356	61.30	1.58
82	.480	4.459	55.20	1.10
83	.510	4.588	47.60	.74

84	.540	4.748	38.10	.48
85	.570	4.955	25.90	.27
86	.592	5.157	13.90	.17
87	.612	5.384	.50	.12
88	.632	5.646	-15.00	.09

**Sistema H<sub>2</sub>sal-o-phen-Zn(II) O.5 NaClO<sub>4</sub> (80% DMSO)**

CURVE 1 INITIAL VOLUME 40.00  
TITRE VOLUME ERROR .00600 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
salophen	.12564	.00000	NO ELECTRODE	
Zn(II)	.05766	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.25678	-.04740	316.46000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
1	.100	4.288	62.78	12.70
2	.150	4.315	61.20	13.65
3	.200	4.340	59.74	14.35
4	.250	4.364	58.30	13.99
5	.300	4.389	56.81	14.69
6	.350	4.411	55.50	15.12
7	.400	4.435	54.10	15.11
8	.450	4.457	52.79	14.72
9	.500	4.482	51.31	14.10
10	.550	4.506	49.90	14.94
11	.600	4.529	48.56	15.03
12	.650	4.552	47.20	15.85
13	.700	4.572	46.00	15.65
14	.750	4.595	44.61	14.96
15	.800	4.617	43.30	15.57
16	.850	4.640	41.99	15.10
17	.900	4.663	40.60	14.65
18	.950	4.687	39.21	15.01
19	1.000	4.709	37.87	14.88
20	1.050	4.733	36.46	14.88
21	1.100	4.756	35.09	13.36
22	1.200	4.812	31.80	12.73
23	1.250	4.837	30.30	13.92
24	1.300	4.863	28.80	13.35
25	1.350	4.890	27.20	13.37
26	1.400	4.915	25.69	13.44
27	1.450	4.942	24.08	12.59
28	1.500	4.971	22.39	12.11
29	1.550	5.000	20.65	11.94
30	1.600	5.030	18.89	11.36
31	1.650	5.062	17.00	10.93
32	1.700	5.094	15.11	10.65
33	1.750	5.128	13.11	9.89
34	1.800	5.164	10.99	9.22

34 DATA POINTS IN CURVE 1

CURVE 2 INITIAL VOLUME 40.00  
TITRE VOLUME ERROR .00600 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
salophen	.06044	.00000	NO ELECTRODE	
Zn(II)	.05766	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.12468	-.04740	306.83000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
35	.050	4.267	54.39	6.26
36	.100	4.314	51.60	6.92
37	.150	4.358	49.00	7.95
38	.200	4.397	46.69	8.66

39	.250	4.436	44.39	8.86
40	.300	4.473	42.19	9.19
41	.350	4.510	40.00	9.10
42	.400	4.548	37.80	9.38
43	.450	4.583	35.70	9.66
44	.500	4.619	33.60	9.98
45	.550	4.652	31.60	10.07
46	.600	4.687	29.53	9.94
47	.650	4.722	27.50	10.12
48	.700	4.757	25.41	8.15
49	.750	4.800	22.89	10.35
50	.800	4.825	21.41	12.33
51	.850	4.861	19.29	8.55
52	.900	4.901	16.89	8.08
53	.950	4.942	14.47	7.50
54	1.000	4.987	11.80	6.56

20 DATA POINTS IN CURVE 2

CURVE 3 INITIAL VOLUME 61.00  
TITRE VOLUME ERROR .00600 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
salophen	.06139	.00000	NO ELECTRODE	
Zn(II)	.05950	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.12648	-.04740	310.44000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
55	.000	4.249	59.10	4.67
56	.050	4.306	55.70	5.02
57	.104	4.365	52.20	5.00
58	.154	4.423	48.80	5.27
59	.204	4.473	45.80	6.10
60	.254	4.522	42.90	6.49
61	.304	4.568	40.19	7.36
62	.354	4.611	37.69	7.46
63	.404	4.654	35.09	7.92
64	.454	4.694	32.78	8.32
65	.504	4.736	30.29	7.23
66	.554	4.781	27.60	6.89
67	.604	4.825	25.00	8.40
68	.654	4.861	22.90	9.66
69	.704	4.896	20.80	9.66

15 DATA POINTS IN CURVE 3

CURVE 4 INITIAL VOLUME 40.00  
TITRE VOLUME ERROR .00600 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
salophen	.08581	.00000	NO ELECTRODE	
Zn(II)	.07788	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.17443	-.04740	316.98000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
70	.000	4.182	69.60	9.95
71	.050	4.215	67.60	10.55
72	.100	4.248	65.70	11.23
73	.150	4.278	63.90	11.73
74	.204	4.310	62.00	11.90
75	.250	4.337	60.39	11.74
76	.300	4.367	58.61	11.90
77	.350	4.396	56.90	12.25
78	.400	4.425	55.21	12.63
79	.450	4.452	53.60	13.02
80	.500	4.479	52.00	13.00
81	.550	4.506	50.41	13.47
82	.600	4.532	48.90	13.43
83	.650	4.559	47.30	12.90

84	.700	4.586	45.69	12.95
85	.750	4.613	44.10	13.53
86	.800	4.638	42.60	13.40
87	.850	4.665	41.00	13.38
88	.900	4.690	39.50	14.05
89	1.000	4.740	36.59	13.84
90	1.100	4.792	33.50	13.17
91	1.200	4.846	30.30	12.85
92	1.300	4.900	27.10	13.81
93	1.400	4.947	24.30	15.54

### Sistema H<sub>2</sub>sal-o-phen-Cd(II) O.5 NaClO<sub>4</sub> (80% DMSO)

CURVE 1 INITIAL VOLUME 40.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
salophen	.12442	.00000	NO ELECTRODE	
Cd(II)	.05818	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.24884	-.04700	309.23000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
1	.700	7.244	-119.31	10.11
2	.750	7.295	-122.30	10.47
3	.800	7.344	-125.20	10.28
4	.850	7.396	-128.30	9.89
5	.900	7.449	-131.41	9.15
6	.950	7.508	-134.90	8.23
7	1.000	7.568	-138.50	7.98
8	1.050	7.631	-142.20	7.67
9	1.100	7.695	-146.00	7.52
10	1.150	7.760	-149.82	7.37
11	1.200	7.825	-153.70	7.52
12	1.250	7.888	-157.40	8.14
13	1.300	7.947	-160.91	8.59
14	1.350	8.005	-164.31	9.06
15	1.400	8.059	-167.51	10.07
16	1.450	8.108	-170.40	11.12
17	1.500	8.153	-173.10	12.26
18	1.550	8.194	-175.51	13.33
19	1.600	8.233	-177.81	13.85
20	1.650	8.270	-180.00	14.40
21	1.700	8.305	-182.10	15.13
22	1.750	8.339	-184.09	14.51
23	1.800	8.376	-186.29	15.48
24	1.850	8.405	-188.01	18.51

24 DATA POINTS IN CURVE 1

CURVE 2 INITIAL VOLUME 40.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
salophen	.08291	.00000	NO ELECTRODE	
Cd(II)	.04042	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.16582	-.04700	302.23000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
25	.854	7.896	-164.90	3.97
26	.904	7.991	-170.50	4.35
27	.954	8.080	-175.79	4.94
28	1.004	8.160	-180.50	6.34
29	1.054	8.226	-184.41	7.81
30	1.104	8.287	-188.00	8.65
31	1.154	8.342	-191.29	9.66

32	1.204	8.393	-194.30	10.89
33	1.254	8.439	-197.01	11.90
34	1.304	8.483	-199.60	12.01
35	1.354	8.527	-202.21	11.91

11 DATA POINTS IN CURVE 2

CURVE 3 INITIAL VOLUME 40.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
salophen	.12562	.00000	NO ELECTRODE	
Cd(II)	.05818	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.25124	-.04710	301.45000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
36	.200	6.414	-78.00	3.16
37	.270	6.560	-86.60	4.02
38	.320	6.651	-92.00	4.96
39	.370	6.730	-96.70	5.85
40	.420	6.806	-101.20	5.62
41	.470	6.886	-105.90	6.31
42	.520	6.954	-109.91	6.09
43	.620	7.107	-119.01	5.70
44	.720	7.259	-127.99	6.26
45	.820	7.398	-136.21	7.16
46	.920	7.525	-143.70	8.65
47	1.020	7.630	-149.95	10.56
48	1.120	7.722	-155.39	12.41

### Sistema H<sub>2</sub>sal-o-phen-Mg(II) 0.5 NaClO<sub>4</sub> (80% DMSO)

CURVE 1 INITIAL VOLUME 40.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
salophen	.12126	.00000	NO ELECTRODE	
Mg(II)	.06032	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.24253	-.04740	309.27000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
1	.450	7.797	-151.99	12.45
2	.500	7.837	-154.38	13.70
3	.550	7.874	-156.53	14.68
4	.600	7.909	-158.60	15.03
5	.650	7.943	-160.60	15.53
6	.700	7.975	-162.50	16.16
7	.750	8.005	-164.31	16.46
8	.800	8.036	-166.10	16.82
9	.850	8.064	-167.80	17.20
10	.900	8.093	-169.50	16.69
11	.950	8.124	-171.30	16.93
12	1.000	8.151	-172.94	17.46
13	1.050	8.179	-174.60	17.55
14	1.100	8.206	-176.19	17.93
15	1.150	8.233	-177.76	17.73
16	1.200	8.260	-179.39	17.64
17	1.250	8.287	-180.99	17.55
18	1.300	8.315	-182.65	17.33
19	1.350	8.343	-184.30	17.59
20	1.400	8.370	-185.91	17.42
21	1.450	8.399	-187.59	17.45
22	1.500	8.426	-189.19	17.75
23	1.550	8.453	-190.80	17.66

24	1.600	8.481	-192.42	17.46
25	1.650	8.509	-194.09	17.12
26	1.700	8.538	-195.80	17.08
27	1.750	8.566	-197.49	17.05
28	1.800	8.595	-199.20	17.38
29	1.850	8.622	-200.80	18.09

29 DATA POINTS IN CURVE 1

CURVE 2 INITIAL VOLUME 40.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
salophen	.12416	.00000	NO ELECTRODE	
Mg(II)	.12062	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.24833	-.04740	307.05000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
30	.450	7.535	-138.70	11.82
31	.500	7.577	-141.19	13.33
32	.550	7.614	-143.38	14.71
33	.600	7.648	-145.40	15.56
34	.650	7.680	-147.29	16.17
35	.700	7.711	-149.10	16.78
36	.750	7.740	-150.81	16.90
37	.800	7.769	-152.56	17.09
38	.850	7.797	-154.20	17.79
39	.900	7.824	-155.81	16.65
40	.950	7.856	-157.71	16.33
41	1.000	7.885	-159.39	17.59
42	1.050	7.912	-160.98	18.06
43	1.100	7.937	-162.49	18.69
44	1.150	7.961	-163.91	18.71
45	1.200	7.986	-165.40	18.50
46	1.250	8.011	-166.87	18.39
47	1.300	8.037	-168.39	18.51
48	1.350	8.061	-169.84	18.36
49	1.400	8.088	-171.40	18.10
50	1.450	8.113	-172.90	18.58
51	1.500	8.137	-174.34	18.97

22 DATA POINTS IN CURVE 2

CURVE 3 INITIAL VOLUME 40.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
salophen	.08386	.00000	NO ELECTRODE	
Mg(II)	.08042	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.16773	-.04740	315.17900	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
52	.250	7.574	-132.90	6.21
53	.302	7.645	-137.10	7.76
54	.350	7.701	-140.40	9.48
55	.400	7.752	-143.40	11.08
56	.450	7.797	-146.10	11.32
57	.500	7.845	-148.91	11.42
58	.550	7.889	-151.49	12.79
59	.600	7.928	-153.80	14.23
60	.650	7.963	-155.90	14.42
61	.700	8.000	-158.10	14.32
62	.750	8.036	-160.20	14.71
63	.800	8.071	-162.30	14.67
64	.850	8.107	-164.41	14.38
65	.900	8.144	-166.60	14.04
66	.950	8.181	-168.81	14.08
67	1.000	8.218	-171.00	14.12



68 1.050 8.256 -173.20 14.06

### Sistema H<sub>2</sub>sal-o-phen-Ca(II) O.5 NaClO<sub>4</sub> (80% DMSO)

CURVE 1 INITIAL VOLUME 40.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
salophen	.11933	.00000	NO ELECTRODE	
Ca(II)	.05940	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.23866	-.04660	324.65400	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
1	.354	8.360	-169.90	5.90
2	.404	8.431	-174.10	7.28
3	.454	8.492	-177.70	9.03
4	.504	8.544	-180.81	10.34
5	.554	8.593	-183.69	11.38
6	.604	8.637	-186.31	12.01
7	.654	8.681	-188.89	12.72
8	.704	8.720	-191.20	13.99
9	.754	8.756	-193.34	15.00
10	.804	8.789	-195.30	15.70
11	.854	8.821	-197.20	16.18
12	.904	8.852	-199.00	16.36
13	.954	8.882	-200.80	17.45
14	1.004	8.908	-202.30	18.34
15	1.054	8.934	-203.86	17.96
16	1.104	8.960	-205.40	18.50
17	1.154	8.984	-206.82	19.11
18	1.204	9.007	-208.20	19.10
19	1.254	9.031	-209.60	18.97

19 DATA POINTS IN CURVE 1

CURVE 2 INITIAL VOLUME 40.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
salophen	.06044	.00000	NO ELECTRODE	
Ca(II)	.11880	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.12088	-.04640	323.62000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
20	.400	8.586	-184.31	6.95
21	.450	8.650	-188.10	8.29
22	.500	8.706	-191.41	5.19
23	.550	8.807	-197.41	5.62
24	.600	8.855	-200.20	13.05
25	.650	8.897	-202.71	12.79
26	.700	8.937	-205.10	13.56
27	.750	8.974	-207.29	14.79
28	.800	9.008	-209.29	15.26
29	.850	9.042	-211.30	15.47
30	.900	9.075	-213.21	15.86
31	.950	9.106	-215.10	16.15
32	1.000	9.137	-216.91	16.51
33	1.050	9.167	-218.70	16.50
34	1.100	9.198	-220.50	16.43

15 DATA POINTS IN CURVE 2

CURVE 3 INITIAL VOLUME 40.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
salophen	.08322	.00000	NO ELECTRODE	
Ca(II)	.07920	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.16644	-.04660	325.57000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
35	.200	8.173	-157.91	2.02
36	.250	8.303	-165.62	2.83
37	.300	8.409	-171.90	4.23
38	.350	8.492	-176.80	6.05
39	.400	8.561	-180.91	7.35
40	.450	8.624	-184.60	8.64
41	.500	8.678	-187.81	10.12
42	.550	8.727	-190.71	11.23
43	.600	8.773	-193.40	11.56
44	.650	8.818	-196.09	12.17
45	.700	8.859	-198.50	13.59
46	.750	8.896	-200.70	14.42
47	.800	8.932	-202.80	14.95
48	.850	8.965	-204.80	15.55
49	.900	8.997	-206.70	16.12
50	.950	9.028	-208.51	16.68

16 DATA POINTS IN CURVE 3

CURVE 4 INITIAL VOLUME 40.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
salophen	.08423	.00000	NO ELECTRODE	
Ca(II)	.07920	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.16846	-.04700	290.79000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
51	.600	8.733	-225.86	9.68
52	.650	8.784	-228.87	10.76
53	.700	8.831	-231.61	11.61
54	.750	8.874	-234.20	14.11
55	.850	8.941	-238.12	15.69
56	.900	8.978	-240.31	14.56
57	.950	9.011	-242.31	15.33
58	1.000	9.045	-244.31	15.28
59	1.050	9.079	-246.30	15.19
60	1.100	9.113	-248.31	15.44
61	1.150	9.145	-250.20	16.52
62	1.200	9.174	-251.91	17.15
63	1.250	9.202	-253.61	17.09
64	1.300	9.231	-255.30	17.46
65	1.350	9.258	-256.91	17.41
66	1.400	9.287	-258.60	17.41
67	1.450	9.314	-260.21	17.41
68	1.500	9.343	-261.90	17.37
69	1.550	9.370	-263.51	17.74
70	1.600	9.397	-265.11	17.78
71	1.650	9.424	-266.70	17.72
72	1.700	9.451	-268.30	18.06
73	1.750	9.476	-269.81	18.11
74	1.800	9.503	-271.40	17.67
75	1.850	9.530	-273.00	18.09
76	1.900	9.555	-274.49	18.43
77	1.950	9.581	-275.99	18.61
78	2.000	9.605	-277.41	19.09
79	2.050	9.628	-278.79	19.08
80	2.100	9.652	-280.20	19.04
81	2.150	9.676	-281.60	18.66
82	2.200	9.701	-283.10	18.71
83	2.250	9.725	-284.50	19.36

## Sistema H<sub>2</sub>sal-3,4-toluen-Ni(II) 0.5 NaClO<sub>4</sub> (80% DMSO)

CURVE 1 INITIAL VOLUME 40.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-3,4-t	.05969	.00000	NO ELECTRODE	
Ni(II)	.06068	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.11938	-.09260	311.49000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
1	.000	3.426	108.80	5.15
2	.044	3.499	104.50	5.23
3	.076	3.551	101.40	5.02
4	.112	3.612	97.80	5.74
5	.144	3.658	95.10	5.73
6	.192	3.736	90.50	5.05
7	.236	3.803	86.50	11.45
8	.288	3.832	84.80	12.13
9	.336	3.900	80.80	5.72
10	.388	3.984	75.80	4.70
11	.444	4.089	69.60	4.12
12	.516	4.234	61.00	3.11
13	.604	4.456	47.90	2.10

13 DATA POINTS IN CURVE 1

CURVE 2 INITIAL VOLUME 40.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-3,4-t	.08091	.00000	NO ELECTRODE	
Ni(II)	.08091	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.16182	-.08570	314.51000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
14	.000	3.423	112.00	16.81
15	.050	3.462	109.70	10.85
16	.068	3.481	108.60	8.55
17	.092	3.509	106.90	10.69
18	.112	3.523	106.10	14.15
19	.124	3.535	105.40	10.27
20	.144	3.555	104.20	17.66
21	.204	3.574	103.10	20.21
22	.228	3.596	101.80	12.52
23	.252	3.613	100.80	12.78
24	.276	3.635	99.50	14.97
25	.304	3.650	98.60	15.65
26	.340	3.678	96.90	11.03
27	.380	3.721	94.40	9.63
28	.404	3.746	92.90	17.09
29	.432	3.755	92.40	11.25
30	.472	3.809	89.20	6.25
31	.512	3.858	86.30	10.78
32	.540	3.876	85.20	13.07
33	.568	3.907	83.40	8.03
34	.596	3.944	81.20	6.79
35	.644	4.015	77.00	5.43
36	.688	4.086	72.80	9.77
37	.800	4.181	67.20	10.98
38	.840	4.236	63.90	5.80
39	.892	4.326	58.60	4.10

26 DATA POINTS IN CURVE 2

CURVE 3 INITIAL VOLUME 40.00  
 TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-3,4-t	.08212	.00000	NO ELECTRODE	
Ni(II)	.08091	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.16424	-.09130	302.50000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
40	.172	3.536	93.30	5.74
41	.216	3.597	89.70	8.13
42	.240	3.624	88.10	8.42
43	.276	3.668	85.50	7.61
44	.312	3.710	83.00	12.67
45	.348	3.727	82.00	22.37
46	.384	3.737	81.40	15.48
47	.452	3.803	77.50	8.21
48	.560	3.956	68.50	6.21
49	.652	4.079	61.20	10.19
50	.740	4.152	56.90	7.32
51	.832	4.326	46.60	4.08
52	.916	4.488	37.00	3.95

13 DATA POINTS IN CURVE 3

CURVE 4 INITIAL VOLUME 40.00  
 TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-3,4-t	.08273	.00000	NO ELECTRODE	
Ni(II)	.08091	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.16546	-.09260	321.54000	.30000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
53	.324	3.667	104.60	5.84
54	.404	3.762	99.00	6.04
55	.460	3.826	95.20	6.25
56	.512	3.884	91.80	5.93
57	.560	3.944	88.20	5.62
58	.624	4.024	83.50	5.82
59	.700	4.118	77.90	5.17
60	.760	4.208	72.60	4.48
61	.836	4.331	65.30	3.80
62	.900	4.451	58.20	3.21

### Sistema H<sub>2</sub>sal-3,4-toluen-Co(II) 0.5 NaClO<sub>4</sub> (80% DMSO)

CURVE 1 INITIAL VOLUME 50.40  
 TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-3,4-t	.08364	.00000	NO ELECTRODE	
Co(II)	.03659	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.16728	-.07850	321.52000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
-------	-------	--------	--------	--------

1	.000	3.658	105.10	7.93
2	.030	3.697	102.80	7.02
3	.060	3.739	100.30	6.05
4	.092	3.790	97.30	5.17
5	.120	3.838	94.50	5.21
6	.160	3.903	90.60	4.90
7	.190	3.958	87.40	4.30
8	.222	4.018	83.80	3.99
9	.250	4.074	80.50	3.44
10	.280	4.142	76.50	2.87
11	.310	4.214	72.20	2.59
12	.340	4.292	67.60	2.14
13	.370	4.382	62.30	1.64
14	.400	4.485	56.20	1.24
15	.430	4.607	49.00	.86
16	.460	4.760	39.90	.46
17	.490	4.975	27.20	.26

17 DATA POINTS IN CURVE 1

CURVE 2 INITIAL VOLUME 40.50  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-3,4-t	.10152	.00000	NO ELECTRODE	
Co(II)	.05125	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.20303	-.07850	312.24000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
18	.000	3.469	107.00	9.76
19	.050	3.526	103.64	8.15
20	.100	3.591	99.81	8.54
21	.150	3.643	96.71	9.45
22	.200	3.702	93.21	7.82
23	.250	3.768	89.31	6.70
24	.300	3.840	85.06	6.85
25	.350	3.907	81.11	6.49
26	.400	3.986	76.44	4.91
27	.450	4.078	71.02	4.35
28	.500	4.179	65.01	2.16
29	.550	4.348	55.01	1.52
30	.600	4.503	45.84	1.63
31	.650	4.680	35.37	1.01
32	.700	4.915	21.49	.63

15 DATA POINTS IN CURVE 2

CURVE 3 INITIAL VOLUME 50.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-3,4-t	.10523	.00000	NO ELECTRODE	
Co(II)	.04949	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.21046	-.04740	326.24000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
33	.050	3.600	113.30	15.60
34	.100	3.633	111.30	14.89
35	.150	3.669	109.18	14.40
36	.200	3.706	107.01	13.83
37	.250	3.745	104.71	13.81
38	.300	3.782	102.50	13.60
39	.350	3.823	100.10	12.76
40	.400	3.865	97.60	12.01
41	.450	3.911	94.90	11.27

42	.500	3.958	92.10	10.90
43	.550	4.007	89.21	10.51
44	.600	4.057	86.21	9.86
45	.650	4.112	83.00	9.10
46	.700	4.169	79.60	8.48
47	.750	4.230	76.00	7.77
48	.800	4.296	72.09	6.56
49	.850	4.372	67.59	5.43
50	.900	4.457	62.60	4.59
51	.950	4.551	57.01	3.82
52	1.000	4.658	50.71	2.94
53	1.050	4.786	43.10	2.01
54	1.100	4.948	33.50	1.19
55	1.150	5.165	20.69	.73

### Sistema H<sub>2</sub>sal-3,4-toluen-Zn(II) 0.5 NaClO<sub>4</sub> (80% DMSO)

CURVE 1 INITIAL VOLUME 40.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-3,4-toluen	.12520	.00000	NO ELECTRODE	
Zn(II)	.12493	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.26267	-.10480	380.15000	.30000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
1	.000	4.076	139.00	8.68
2	.052	4.115	136.70	7.81
3	.108	4.166	133.70	7.40
4	.152	4.203	131.50	7.79
5	.200	4.242	129.20	8.05
6	.256	4.284	126.70	8.32
7	.300	4.316	124.80	8.23
8	.352	4.356	122.45	8.24
9	.400	4.391	120.40	8.46
10	.452	4.427	118.25	8.63
11	.504	4.462	116.20	8.70
12	.556	4.497	114.10	8.47
13	.600	4.529	112.20	8.36
14	.652	4.567	110.00	8.56
15	.704	4.602	107.90	8.46
16	.752	4.638	105.80	8.37
17	.800	4.671	103.80	8.54
18	.860	4.714	101.30	8.30
19	.928	4.766	98.20	8.04
20	1.000	4.824	94.80	7.88

20 DATA POINTS IN CURVE 1

CURVE 2 INITIAL VOLUME 60.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-3,4-toluen	.14972	.00000	NO ELECTRODE	
Zn(II)	.14896	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.31090	-.09130	306.57000	.30000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
21	.128	4.242	55.60	9.59
22	.252	4.305	51.90	9.59

23	.376	4.367	48.20	9.67
24	.500	4.427	44.70	9.66
25	.624	4.489	41.00	9.65
26	.748	4.548	37.50	9.79
27	.876	4.607	34.00	9.79
28	1.004	4.668	30.40	9.71
29	1.124	4.728	26.90	9.48
30	1.252	4.798	22.75	9.41
31	1.372	4.859	19.10	9.65
32	1.504	4.924	15.30	9.60
33	1.628	4.990	11.40	9.30
34	1.752	5.062	7.10	9.00

14 DATA POINTS IN CURVE 2

CURVE 3 INITIAL VOLUME 40.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-3,4-t	.08395	.00000	NO ELECTRODE	
Zn(II)	.07688	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.17595	-.09130	301.21000	.30000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
35	.000	4.204	52.50	5.87
36	.052	4.263	49.00	6.45
37	.100	4.312	46.10	6.95
38	.148	4.358	43.40	7.24
39	.204	4.409	40.40	7.46
40	.256	4.454	37.70	7.49
41	.304	4.497	35.20	7.69
42	.352	4.535	32.90	7.94
43	.400	4.574	30.60	7.79
44	.452	4.618	28.00	7.72
45	.504	4.662	25.40	7.43
46	.564	4.718	22.10	7.27
47	.620	4.769	19.10	7.21
48	.688	4.833	15.30	7.38
49	.772	4.907	10.90	7.22
50	.860	4.994	5.80	6.70

16 DATA POINTS IN CURVE 3

CURVE 4 INITIAL VOLUME 60.90  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-3,4-t	.08909	.00000	NO ELECTRODE	
Zn(II)	.08649	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.18618	-.04740	292.80000	.30000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
51	.470	4.522	25.30	10.27
52	.570	4.559	23.10	10.19
53	.670	4.598	20.80	10.19
54	.770	4.635	18.60	10.24
55	.870	4.672	16.40	10.24
56	.970	4.709	14.20	10.20
57	1.070	4.748	11.90	10.12
58	1.170	4.789	9.50	10.04
59	1.270	4.831	7.00	9.96
60	1.370	4.875	4.40	9.91
61	1.470	4.921	1.69	9.59
62	1.570	4.977	-1.60	9.22

63 1.670 5.036 -5.10 9.03

### Sistema H<sub>2</sub>sal-3,4-toluen-Cd(II) 0.5 NaClO<sub>4</sub> (80% DMSO)

CURVE 1 INITIAL VOLUME 50.60  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-3,4-toluen	.11942	.00000	NO ELECTRODE	
Cd(II)	.04988	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.23884	-.07850	330.48000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
1	.400	7.373	-105.70	4.03
2	.450	7.461	-110.90	5.51
3	.500	7.532	-115.10	5.68
4	.550	7.621	-120.39	4.11
5	.600	7.721	-126.30	3.49
6	.650	7.832	-132.82	2.91
7	.700	7.953	-140.00	2.60
8	.750	8.076	-147.30	2.77
9	.800	8.190	-154.00	3.44
10	.850	8.287	-159.79	4.44
11	.900	8.372	-164.81	5.55
12	.950	8.447	-169.20	6.67
13	1.000	8.513	-173.13	7.88
14	1.050	8.572	-176.60	9.07
15	1.100	8.626	-179.80	9.85
16	1.150	8.676	-182.80	10.66

16 DATA POINTS IN CURVE 1

CURVE 2 INITIAL VOLUME 40.90  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-3,4-toluen	.14672	.00000	NO ELECTRODE	
Cd(II)	.07478	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.29344	-.07850	323.83000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
17	.550	7.190	-101.50	7.98
18	.600	7.254	-105.30	7.15
19	.650	7.323	-109.40	6.43
20	.700	7.398	-113.80	5.77
21	.750	7.477	-118.51	5.32
22	.800	7.560	-123.40	4.97
23	.850	7.646	-128.50	4.89
24	.900	7.731	-133.50	4.98
25	.950	7.815	-138.51	5.07
26	1.000	7.896	-143.31	5.96
27	1.050	7.967	-147.51	6.38
28	1.100	8.042	-151.90	6.37
29	1.150	8.111	-156.00	6.90
30	1.200	8.177	-159.91	8.39
31	1.250	8.229	-163.00	10.94
32	1.300	8.275	-165.70	11.75
33	1.350	8.319	-168.31	12.18

17 DATA POINTS IN CURVE 2

CURVE 3 INITIAL VOLUME 40.60  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
----------	-----------------------------	------------------------	----------------------------------	--------------------



sal-3,4-toluen	.13062	.00000	NO ELECTRODE	
Cd(II)	.04988	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.26124	-.07850	337.97000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
34	.508	7.535	-107.81	5.79
35	.558	7.615	-112.50	5.29
36	.658	7.787	-122.70	4.16
37	.708	7.889	-128.70	3.47
38	.758	7.997	-135.10	3.17
39	.808	8.108	-141.69	3.25
40	.858	8.213	-147.90	3.79
41	.908	8.308	-153.49	4.56
42	.958	8.392	-158.50	5.44
43	1.008	8.468	-163.00	6.34
44	1.058	8.538	-167.11	7.16
45	1.108	8.602	-170.91	7.98
46	1.158	8.661	-174.41	8.99
47	1.208	8.715	-177.60	9.87
48	1.258	8.766	-180.60	10.64

### Sistema H<sub>2</sub>sal-3,4-toluen-Mg(II) 0.5 NaClO<sub>4</sub> (80% DMSO)

CURVE 1 INITIAL VOLUME 40.90  
 TITRE VOLUME ERROR .00800 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-3,4-toluen	.11818	.00000	NO ELECTRODE	
Mg(II)	.06066	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.23636	-.07850	322.35000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
1	.200	7.697	-133.00	1.57
2	.250	7.773	-137.49	2.08
3	.300	7.837	-141.30	2.78
4	.350	7.893	-144.60	3.65
5	.400	7.942	-147.50	3.49
6	.450	7.998	-150.79	3.53
7	.500	8.045	-153.60	4.20
8	.550	8.093	-156.39	4.60
9	.600	8.135	-158.90	4.63
10	.650	8.181	-161.60	5.31
11	.700	8.218	-163.80	4.89
12	.750	8.267	-166.70	4.07
13	.800	8.311	-169.30	5.44
14	.850	8.350	-171.60	4.63
15	.900	8.400	-174.56	3.92
16	.950	8.446	-177.30	4.23
17	1.000	8.493	-180.10	4.44
18	1.050	8.537	-182.70	4.46
19	1.100	8.585	-185.50	4.05
20	1.150	8.632	-188.29	4.89
21	1.200	8.672	-190.69	4.29
22	1.250	8.725	-193.80	3.71
23	1.300	8.772	-196.60	3.96
24	1.350	8.823	-199.61	3.66
25	1.400	8.873	-202.58	3.95
26	1.450	8.921	-205.40	4.04
27	1.500	8.970	-208.30	3.91
28	1.550	9.019	-211.21	3.88

28 DATA POINTS IN CURVE 1

CURVE 2 INITIAL VOLUME 41.80  
 TITRE VOLUME ERROR .00800 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
----------	-----------------------------	------------------------	----------------------------------	--------------------

sal-3,4-toluen	.11576	.00000	NO ELECTRODE
Mg(II)	.12045	.00000	NO ELECTRODE
HIDROGENO	.23152	-.07850	320.74000 .20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
29	.300	7.611	-129.49	3.15
30	.350	7.663	-132.59	3.89
31	.400	7.709	-135.31	4.16
32	.450	7.758	-138.20	4.22
33	.500	7.802	-140.81	4.88
34	.550	7.844	-143.29	5.38
35	.600	7.883	-145.59	5.92
36	.650	7.920	-147.81	6.01
37	.700	7.958	-150.05	5.79
38	.750	7.996	-152.30	6.86
39	.800	8.028	-154.20	6.42
40	.850	8.069	-156.61	5.16
41	.900	8.109	-159.00	5.57
42	.950	8.148	-161.30	5.55
43	1.000	8.189	-163.69	5.45
44	1.050	8.228	-166.04	5.33
45	1.100	8.270	-168.50	5.10
46	1.150	8.312	-170.98	4.88
47	1.200	8.356	-173.59	4.52
48	1.250	8.402	-176.30	4.26

20 DATA POINTS IN CURVE 2

CURVE 3 INITIAL VOLUME 41.20  
TITRE VOLUME ERROR .00800 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-3,4-toluen	.07788	.00000	NO ELECTRODE	
Mg(II)	.08029	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.15576	-.07850	326.94000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
49	.300	7.890	-139.79	3.86
50	.350	7.940	-142.80	3.51
51	.400	7.994	-145.98	3.57
52	.450	8.044	-148.91	3.79
53	.500	8.094	-151.89	4.03
54	.550	8.140	-154.60	4.48
55	.600	8.185	-157.29	4.39
56	.650	8.231	-160.00	4.54
57	.700	8.275	-162.61	4.60
58	.750	8.321	-165.30	4.26
59	.800	8.368	-168.11	4.27
60	.850	8.415	-170.88	3.63
61	.900	8.471	-174.20	2.98
62	.950	8.529	-177.61	2.85
63	1.000	8.589	-181.19	2.57
64	1.050	8.654	-185.00	2.30

16 DATA POINTS IN CURVE 3

CURVE 4 INITIAL VOLUME 41.80  
TITRE VOLUME ERROR .00800 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-3,4-toluen	.06030	.00000	NO ELECTRODE	
Mg(II)	.12116	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.12060	-.07850	313.75000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
65	.100	7.361	-121.74	.49

66	.150	7.495	-129.61	.79
67	.200	7.596	-135.61	1.08
68	.250	7.696	-141.55	1.24
69	.300	7.782	-146.60	1.41
70	.350	7.871	-151.90	1.34
71	.400	7.958	-157.00	1.55
72	.450	8.037	-161.70	1.61
73	.500	8.120	-166.61	1.47
74	.550	8.206	-171.70	1.38

### Sistema H<sub>2</sub>sal-3,4-toluen-Ca(II)

CURVE 1 INITIAL VOLUME 40.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-3,4-toluen	.15823	.00000	NO ELECTRODE	
Ca(II)	.07920	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.31646	-.04210	307.73000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
1	.500	8.234	-179.39	8.11
2	.600	8.347	-186.05	10.04
3	.700	8.441	-191.60	12.34
4	.750	8.481	-194.00	13.34
5	.800	8.520	-196.30	13.81
6	.850	8.557	-198.50	14.38
7	.900	8.593	-200.60	14.91
8	.950	8.627	-202.61	15.59
9	1.000	8.659	-204.50	15.88
10	1.050	8.691	-206.39	16.46
11	1.100	8.720	-208.10	17.11
12	1.150	8.748	-209.80	17.46
13	1.200	8.775	-211.40	17.39
14	1.300	8.831	-214.70	17.71
15	1.400	8.883	-217.79	18.41
16	1.500	8.933	-220.70	18.92
17	1.600	8.980	-223.49	19.05
18	1.700	9.027	-226.28	19.31
19	1.800	9.071	-228.91	19.67
20	1.900	9.115	-231.49	19.96
21	2.000	9.157	-233.95	20.05
22	2.100	9.199	-236.44	20.43
23	2.200	9.237	-238.71	20.41
24	2.300	9.279	-241.19	20.29
25	2.400	9.318	-243.51	20.45
26	2.500	9.359	-245.93	20.29
27	2.600	9.399	-248.31	20.38
28	2.700	9.440	-250.70	20.35
29	2.800	9.480	-253.09	20.32
30	2.900	9.521	-255.50	20.27
31	3.000	9.561	-257.90	20.51
32	3.100	9.600	-260.20	20.50
33	3.200	9.641	-262.60	20.29
34	3.300	9.681	-265.00	20.32
35	3.400	9.722	-267.41	20.15
36	3.500	9.764	-269.90	20.10
37	3.600	9.806	-272.35	20.05
38	3.700	9.849	-274.90	19.57
39	3.800	9.894	-277.60	19.37
40	3.900	9.940	-280.30	19.03
41	4.000	9.989	-283.20	18.38

41 DATA POINTS IN CURVE 1

CURVE 2 INITIAL VOLUME 40.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-3,4-toluen	.11667	.00000	NO ELECTRODE	
Ca(II)	.12079	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.23334	-.04210	302.56000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
42	.450	8.199	-182.49	6.51
43	.500	8.267	-186.50	7.54
44	.550	8.328	-190.10	8.63
45	.600	8.383	-193.39	9.92
46	.650	8.433	-196.30	10.91
47	.700	8.480	-199.10	11.51
48	.750	8.524	-201.70	12.62
49	.800	8.565	-204.10	12.78
50	.850	8.607	-206.59	12.94
51	.900	8.646	-208.89	13.96
52	.950	8.682	-211.05	14.69
53	1.000	8.717	-213.10	14.99
54	1.050	8.751	-215.14	15.22
55	1.100	8.784	-217.10	15.66
56	1.150	8.816	-219.00	16.18
57	1.200	8.847	-220.81	16.28
58	1.250	8.878	-222.67	16.14
59	1.300	8.909	-224.50	16.36
60	1.350	8.940	-226.29	16.95
61	1.400	8.968	-227.96	17.19
62	1.500	9.024	-231.30	17.36
63	1.600	9.080	-234.60	17.42
64	1.700	9.136	-237.89	17.55
65	1.800	9.190	-241.09	18.02
66	1.900	9.241	-244.11	18.69
67	2.000	9.290	-247.00	18.05
68	2.100	9.345	-250.30	17.65
69	2.200	9.398	-253.39	18.11
70	2.300	9.450	-256.50	18.07
71	2.400	9.503	-259.61	17.71
72	2.500	9.558	-262.90	17.57
73	2.600	9.613	-266.10	17.63
74	2.700	9.669	-269.41	17.15
75	2.800	9.728	-272.90	16.32
76	2.900	9.792	-276.69	15.69
77	3.000	9.858	-280.60	15.33

36 DATA POINTS IN CURVE 2

CURVE 3 INITIAL VOLUME 40.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-3,4-toluen	.08333	.00000	NO ELECTRODE	
Ca(II)	.07920	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.16667	-.04210	303.30000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
78	.500	8.560	-203.10	7.04
79	.550	8.624	-206.90	8.12
80	.600	8.682	-210.31	9.20
81	.650	8.736	-213.50	9.68
82	.700	8.788	-216.59	10.48
83	.750	8.836	-219.39	11.40
84	.800	8.881	-222.11	11.30
85	.850	8.928	-224.89	11.29
86	.900	8.974	-227.57	12.26
87	.950	9.015	-230.00	13.00
88	1.000	9.056	-232.41	13.01
89	1.050	9.096	-234.79	13.30
90	1.100	9.135	-237.09	13.82

91	1.150	9.172	-239.30	14.10
92	1.200	9.209	-241.50	14.19
93	1.250	9.246	-243.70	13.44
94	1.300	9.287	-246.10	13.52
95	1.350	9.324	-248.28	14.14
96	1.400	9.361	-250.50	14.30
97	1.450	9.397	-252.61	14.41
98	1.500	9.434	-254.79	14.42
99	1.550	9.469	-256.89	14.56
100	1.600	9.506	-259.04	14.34
101	1.650	9.542	-261.20	14.20
102	1.700	9.580	-263.41	13.78
103	1.750	9.618	-265.69	13.80
104	1.800	9.656	-267.90	14.19
105	1.850	9.693	-270.10	13.54
106	1.900	9.733	-272.50	12.50

29 DATA POINTS IN CURVE 3

CURVE 4 INITIAL VOLUME 40.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-3,4-toluen	.08515	.00000	NO ELECTRODE	
Ca(II)	.17825	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.17030	-.04210	306.84500	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
107	.350	8.084	-171.40	3.87
108	.400	8.177	-176.89	4.79
109	.450	8.258	-181.67	5.92
110	.500	8.329	-185.90	7.17
111	.550	8.392	-189.60	8.37
112	.600	8.449	-193.00	9.12
113	.650	8.503	-196.20	10.11
114	.700	8.552	-199.10	10.72
115	.750	8.601	-201.99	11.05
116	.800	8.647	-204.70	11.82
117	.850	8.691	-207.30	11.97
118	.900	8.735	-209.90	12.46
119	.950	8.776	-212.30	13.33
120	1.000	8.815	-214.61	13.54
121	1.050	8.853	-216.90	13.85
122	1.100	8.891	-219.10	14.13
123	1.150	8.928	-221.30	14.07
124	1.200	8.965	-223.50	14.28
125	1.250	9.001	-225.65	14.04
126	1.300	9.039	-227.90	14.19
127	1.350	9.075	-230.00	14.66
128	1.400	9.110	-232.11	14.66
129	1.500	9.181	-236.30	14.72
130	1.600	9.252	-240.51	14.37
131	1.700	9.327	-244.90	13.87

### Sistema H<sub>2</sub>sal-4-Cl-o-phen-Co(II) 0.5 NaClO<sub>4</sub> (80% DMSO)

CURVE 1 INITIAL VOLUME 40.50  
TITRE VOLUME ERROR .00600 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal34cl	.15729	.00000	NO ELECTRODE	
Co(II)	.04950	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.31458	-.06043	305.64000	.30000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
-------	-------	--------	--------	--------

1	.000	3.328	108.79	7.33
2	.050	3.359	106.90	6.81
3	.100	3.395	104.82	6.51
4	.150	3.430	102.72	6.52
5	.200	3.466	100.59	6.16
6	.250	3.506	98.24	5.84
7	.300	3.546	95.89	6.06
8	.350	3.584	93.64	6.02
9	.400	3.625	91.20	5.17
10	.450	3.674	88.30	4.63
11	.500	3.724	85.33	4.48
12	.550	3.777	82.20	4.21
13	.600	3.833	78.89	3.79
14	.650	3.895	75.22	3.30
15	.700	3.963	71.20	2.91
16	.750	4.037	66.80	2.49
17	.800	4.120	61.88	2.14
18	.850	4.213	56.41	1.57
19	.900	4.330	49.50	1.15
20	.950	4.461	41.72	.94
21	1.000	4.611	32.86	.69
22	1.050	4.793	22.10	.46
23	1.100	5.019	8.71	.31

23 DATA POINTS IN CURVE 1

CURVE 2 INITIAL VOLUME 40.60  
TITRE VOLUME ERROR .00600 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal34cl	.18269	.00000	NO ELECTRODE	
Co(II)	.05736	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.36538	-.06043	310.04000	.30000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
24	.000	3.283	115.80	7.18
25	.050	3.314	114.00	7.46
26	.100	3.343	112.30	7.27
27	.150	3.375	110.40	7.45
28	.200	3.402	108.80	7.75
29	.250	3.432	107.01	6.91
30	.300	3.467	104.95	6.72
31	.350	3.500	102.98	6.61
32	.400	3.537	100.80	6.24
33	.450	3.575	98.58	6.16
34	.500	3.614	96.27	5.63
35	.550	3.658	93.63	5.07
36	.600	3.706	90.82	4.62
37	.650	3.758	87.73	4.39
38	.700	3.810	84.64	4.24
39	.750	3.867	81.30	3.73
40	.800	3.930	77.56	3.12
41	.850	4.002	73.30	2.68
42	.900	4.080	68.69	2.31
43	.950	4.167	63.50	1.91
44	1.000	4.266	57.70	1.59
45	1.050	4.375	51.21	1.28
46	1.100	4.500	43.80	1.05
47	1.150	4.639	35.61	.79
48	1.200	4.807	25.69	.57

25 DATA POINTS IN CURVE 2

CURVE 3 INITIAL VOLUME 40.50  
TITRE VOLUME ERROR .00600 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal34cl	.15035	.00000	NO ELECTRODE	
Co(II)	.04773	.00000	NO ELECTRODE	

	HIDROGENO	.30070	-.06043	295.64000	.30000
POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT	
49	.050	3.323	99.07	5.69	
50	.100	3.365	96.58	5.47	
51	.150	3.409	93.99	5.38	
52	.200	3.452	91.40	5.15	
53	.250	3.500	88.59	4.81	
54	.300	3.549	85.67	4.48	
55	.350	3.603	82.49	4.11	
56	.400	3.661	79.07	3.35	
57	.450	3.731	74.91	2.83	
58	.500	3.802	70.70	3.08	
59	.550	3.868	66.82	3.17	
60	.600	3.936	62.79	3.31	
61	.650	3.997	59.16	3.54	
62	.700	4.060	55.48	3.48	

**Sistema H<sub>2</sub>sal-4-Cl-o-phen-Zn(II) 0.5 NaClO<sub>4</sub> (80% DMSO)**

CURVE 1 INITIAL VOLUME 41.80  
 TITRE VOLUME ERROR .00600 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal34cl	.12039	.00000	NO ELECTRODE	
Zn(II)	.11891	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.26712	-.04863	300.74000	.30000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
1	.000	3.476	95.10	6.07
2	.050	3.517	92.71	5.56
3	.100	3.561	90.10	5.11
4	.150	3.607	87.34	5.10
5	.200	3.653	84.64	4.86
6	.250	3.704	81.60	4.16
7	.300	3.762	78.19	3.67
8	.350	3.824	74.51	3.37
9	.400	3.890	70.60	2.99
10	.450	3.963	66.32	2.81
11	.500	4.034	62.10	2.99
12	.550	4.102	58.10	3.21
13	.600	4.166	54.29	3.60
14	.650	4.223	50.90	4.14
15	.700	4.276	47.79	4.66
16	.750	4.323	45.00	5.12
17	.800	4.367	42.38	5.67
18	.850	4.406	40.09	6.16
19	.900	4.443	37.88	6.52
20	.950	4.477	35.89	6.91
21	1.000	4.510	33.96	7.07
22	1.050	4.541	32.12	7.38
23	1.100	4.570	30.40	7.66
24	1.150	4.598	28.75	7.77
25	1.250	4.652	25.52	7.90
26	1.300	4.679	23.93	8.05
27	1.350	4.704	22.44	8.20
28	1.400	4.730	20.94	8.23
29	1.450	4.754	19.48	8.10
30	1.500	4.779	18.02	9.57
31	1.550	4.790	17.37	9.84
32	1.600	4.812	16.09	8.79
33	1.650	4.834	14.80	8.76

33 DATA POINTS IN CURVE 1

CURVE 2 INITIAL VOLUME 50.80  
 TITRE VOLUME ERROR .00600 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal34cl	.22654	.00000	NO ELECTRODE	
Zn(II)	.07965	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.45958	-.04863	301.01000	.30000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
34	.250	4.333	44.70	6.35
35	.300	4.365	42.80	7.78
36	.350	4.388	41.43	7.74
37	.400	4.421	39.49	7.44
38	.450	4.446	38.02	8.53
39	.500	4.470	36.60	7.88
40	.550	4.500	34.80	7.03
41	.600	4.532	32.93	7.69
42	.650	4.556	31.50	8.66
43	.700	4.578	30.20	8.78
44	.750	4.600	28.90	8.78
45	.800	4.622	27.60	8.48
46	.850	4.646	26.15	8.48
47	.900	4.667	24.90	9.47
48	.950	4.683	23.99	9.53
49	1.000	4.703	22.79	8.83
50	1.050	4.725	21.51	8.88
51	1.100	4.745	20.30	9.03
52	1.150	4.765	19.10	9.08
53	1.200	4.785	17.93	9.14
54	1.250	4.805	16.76	8.97
55	1.300	4.826	15.50	8.95
56	1.350	4.847	14.30	8.93
57	1.400	4.868	13.00	8.53
58	1.450	4.892	11.60	8.74
59	1.500	4.912	10.40	8.96
60	1.550	4.934	9.11	8.59
61	1.600	4.956	7.80	9.56
62	1.650	4.969	7.05	10.03
63	1.700	4.986	6.02	9.11
64	1.750	5.009	4.71	8.31

31 DATA POINTS IN CURVE 2

CURVE 3 INITIAL VOLUME 40.60  
TITRE VOLUME ERROR .00600 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal34cl	.11781	.00000	NO ELECTRODE	
Zn(II)	.05862	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.23662	-.04863	300.52000	.30000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
65	.000	4.213	51.29	2.60
66	.050	4.287	46.90	2.85
67	.100	4.357	42.78	3.50
68	.150	4.412	39.53	4.46
69	.200	4.462	36.53	4.56
70	.250	4.514	33.51	4.53
71	.300	4.563	30.61	5.35
72	.350	4.602	28.30	6.12
73	.400	4.640	26.00	5.98
74	.450	4.679	23.70	6.37
75	.500	4.715	21.62	5.91
76	.550	4.757	19.13	6.74
77	.600	4.782	17.60	7.78
78	.650	4.814	15.71	7.05
79	.700	4.845	13.88	7.38
80	.750	4.875	12.13	7.32
81	.800	4.906	10.27	7.20
82	.850	4.937	8.44	7.02



83	.900	4.971	6.46	6.68
84	.950	5.003	4.54	8.47
85	1.000	5.021	3.50	8.36
86	1.050	5.054	1.51	6.68
87	1.100	5.090	-.57	6.45

23 DATA POINTS IN CURVE 3

CURVE 4 INITIAL VOLUME 40.80  
TITRE VOLUME ERROR .00600 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal34cl	.09101	.00000	NO ELECTRODE	
Zn(II)	.07688	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.18202	-.04863	298.59000	.30000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
88	.000	4.128	54.40	1.85
89	.050	4.219	48.98	2.05
90	.100	4.305	43.90	2.39
91	.150	4.380	39.50	3.13
92	.200	4.441	35.88	3.98
93	.250	4.495	32.70	4.39
94	.300	4.545	29.69	4.94
95	.350	4.589	27.10	5.57
96	.400	4.631	24.61	5.33
97	.450	4.675	22.00	6.18
98	.500	4.707	20.12	7.10
99	.550	4.743	17.99	5.06
100	.600	4.792	15.09	7.70
101	.650	4.801	14.59	9.83
102	.700	4.829	12.89	7.34
103	.750	4.858	11.20	7.77
104	.800	4.887	9.49	6.44
105	.850	4.928	7.08	6.62
106	.900	4.954	5.50	8.28
107	.950	4.980	4.00	8.05
108	1.000	5.007	2.40	7.88
109	1.050	5.034	.80	7.88

### Sistema H<sub>2</sub>sal-4-Cl-o-phen-Mg(II) 0.5 NaClO<sub>4</sub> (80% DMSO)

CURVE 1 INITIAL VOLUME 41.20  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal34cl	.07936	.00000	NO ELECTRODE	
Mg(II)	.08042	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.15872	-.05542	332.55000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
1	.200	7.724	-124.40	4.59
2	.250	7.810	-129.50	5.12
3	.300	7.891	-134.25	5.93
4	.350	7.963	-138.51	6.52
5	.400	8.034	-142.70	6.91
6	.450	8.100	-146.61	7.30
7	.500	8.165	-150.50	7.52
8	.550	8.228	-154.21	8.06
9	.600	8.288	-157.75	8.65
10	.650	8.345	-161.11	8.89
11	.700	8.402	-164.47	9.36
12	.750	8.454	-167.59	9.63
13	.800	8.509	-170.80	9.70

14	.850	8.560	-173.85	10.10
15	.900	8.611	-176.87	10.55
16	.950	8.659	-179.71	10.92
17	1.000	8.707	-182.56	11.09
18	1.050	8.754	-185.30	11.49
19	1.100	8.799	-187.99	11.80
20	1.150	8.843	-190.61	11.75
21	1.200	8.889	-193.30	11.43

21 DATA POINTS IN CURVE 1

CURVE 2 INITIAL VOLUME 41.20  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal34cl	.15266	.00000	NO ELECTRODE	
Mg(II)	.08042	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.30500	-.04863	323.31000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
22	.200	7.310	-109.11	2.57
23	.250	7.423	-115.80	3.70
24	.300	7.512	-121.11	5.18
25	.350	7.590	-125.71	6.41
26	.400	7.658	-129.71	7.37
27	.450	7.722	-133.51	7.80
28	.500	7.783	-137.10	8.79
29	.550	7.837	-140.29	10.14
30	.600	7.886	-143.20	10.88
31	.650	7.933	-146.00	11.51
32	.700	7.977	-148.61	12.25
33	.750	8.019	-151.10	13.13
34	.800	8.058	-153.40	13.32
35	.850	8.099	-155.80	13.11
36	.900	8.138	-158.11	14.14
37	.950	8.173	-160.21	14.45
38	1.000	8.210	-162.39	14.60
39	1.050	8.244	-164.41	15.33
40	1.100	8.278	-166.39	15.28
41	1.150	8.312	-168.39	15.46
42	1.200	8.344	-170.31	15.82
43	1.250	8.376	-172.20	16.21
44	1.300	8.407	-174.01	16.18
45	1.350	8.438	-175.89	16.13
46	1.400	8.469	-177.69	16.79
47	1.450	8.498	-179.40	17.02
48	1.500	8.527	-181.11	17.38
49	1.550	8.554	-182.71	17.84
50	1.600	8.581	-184.31	17.39
51	1.650	8.609	-185.99	17.74
52	1.700	8.635	-187.51	18.07
53	1.750	8.662	-189.11	17.68
54	1.800	8.689	-190.70	18.05
55	1.850	8.714	-192.20	18.67
56	1.900	8.738	-193.61	19.26

35 DATA POINTS IN CURVE 2

CURVE 3 INITIAL VOLUME 41.20  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal34cl	.08416	.00000	NO ELECTRODE	
Mg(II)	.08042	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.16084	-.04863	348.44000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
-------	-------	--------	--------	--------

57	.150	7.640	-103.52	1.74
58	.200	7.775	-111.50	2.95
59	.250	7.871	-117.18	4.50
60	.300	7.961	-122.50	4.65
61	.350	8.045	-127.50	6.13
62	.400	8.110	-131.31	7.89
63	.450	8.172	-135.02	8.11
64	.500	8.231	-138.50	8.94
65	.550	8.286	-141.73	9.71
66	.600	8.338	-144.79	10.35
67	.650	8.386	-147.68	11.17
68	.700	8.433	-150.41	10.97
69	.750	8.481	-153.30	11.47
70	.800	8.524	-155.81	12.60
71	.850	8.566	-158.31	12.65
72	.900	8.607	-160.72	13.55
73	.950	8.644	-162.93	13.89
74	1.000	8.683	-165.20	14.10
75	1.050	8.718	-167.31	14.73
76	1.100	8.753	-169.39	15.03
77	1.150	8.787	-171.40	14.95
78	1.200	8.823	-173.49	14.83
79	1.250	8.857	-175.52	15.25
80	1.300	8.890	-177.50	15.23
81	1.350	8.924	-179.50	15.75
82	1.400	8.955	-181.31	17.31
83	1.450	8.983	-183.00	14.46
84	1.500	9.026	-185.50	13.74
85	1.550	9.058	-187.41	15.78
86	1.600	9.092	-189.43	14.94
87	1.650	9.127	-191.50	14.71
88	1.700	9.163	-193.60	14.77
89	1.750	9.198	-195.67	14.57
90	1.800	9.234	-197.82	14.66
91	1.850	9.269	-199.87	15.24

### Sistema H<sub>2</sub>sal-4-Cl-o-phen-Ca(II) 0.5 NaClO<sub>4</sub> (80% DMSO)

CURVE 1 INITIAL VOLUME 41.00  
TITRE VOLUME ERROR .00600 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal34cl	.14359	.00000	NO ELECTRODE	
Ca(II)	.10391	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.28718	-.04200	303.67000	.30000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
1	.200	7.802	-157.88	1.04
2	.300	8.022	-170.90	2.07
3	.400	8.155	-178.76	3.90
4	.500	8.264	-185.20	4.61
5	.600	8.357	-190.74	5.45
6	.700	8.437	-195.44	6.33
7	.800	8.505	-199.48	7.10
8	.900	8.565	-203.00	7.76
9	1.000	8.617	-206.11	8.14
10	1.100	8.667	-209.06	8.46
11	1.200	8.712	-211.70	8.89
12	1.300	8.752	-214.10	9.11
13	1.400	8.791	-216.40	9.31
14	1.500	8.827	-218.51	9.45
15	1.600	8.862	-220.60	9.53
16	1.700	8.896	-222.57	9.70
17	1.800	8.927	-224.41	9.88
18	1.900	8.956	-226.13	9.92
19	2.000	8.985	-227.88	9.93
20	2.100	9.014	-229.57	10.01

21	2.200	9.041	-231.20	10.08
22	2.300	9.068	-232.80	10.02
23	2.400	9.097	-234.48	10.05
24	2.500	9.123	-236.03	10.20
25	2.600	9.148	-237.50	10.23
26	2.700	9.173	-238.99	10.19
27	2.800	9.199	-240.50	10.17
28	2.900	9.224	-242.03	10.14
29	3.000	9.251	-243.59	10.17
30	3.100	9.276	-245.09	10.14
31	3.200	9.303	-246.68	10.11
32	3.300	9.329	-248.23	10.13
33	3.400	9.356	-249.82	10.02
34	3.500	9.385	-251.50	10.11
35	3.600	9.410	-253.00	10.05
36	3.700	9.440	-254.76	9.96
37	3.800	9.467	-256.40	9.93
38	3.900	9.499	-258.26	9.63
39	4.000	9.533	-260.29	9.52
40	4.100	9.568	-262.33	9.48
41	4.200	9.603	-264.42	9.52
42	4.300	9.637	-266.41	9.60
43	4.400	9.671	-268.42	9.50
44	4.500	9.706	-270.53	9.36
45	4.600	9.742	-272.64	9.87
46	4.700	9.768	-274.19	9.64
47	4.800	9.807	-276.47	9.93
48	4.900	9.828	-277.75	9.68
49	5.000	9.873	-280.38	9.04
50	5.100	9.907	-282.43	9.49
51	5.250	9.964	-285.76	8.48
52	5.450	10.070	-292.06	7.90
53	5.650	10.172	-298.06	8.46
54	5.850	10.259	-303.25	9.04

54 DATA POINTS IN CURVE 1

CURVE 2 INITIAL VOLUME 41.00  
TITRE VOLUME ERROR .00600 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal34cl	.08339	.00000	NO ELECTRODE	
Ca(II)	.20381	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.16968	-.04200	308.47000	.30000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
55	.250	7.912	-159.58	1.44
56	.350	8.105	-171.00	2.27
57	.450	8.246	-179.32	3.53
58	.550	8.358	-185.96	4.65
59	.650	8.448	-191.30	5.55
60	.750	8.529	-196.10	6.13
61	.850	8.601	-200.33	6.79
62	.950	8.665	-204.13	7.22
63	1.050	8.725	-207.70	7.56
64	1.150	8.781	-211.01	7.78
65	1.250	8.836	-214.24	8.04
66	1.350	8.885	-217.17	8.44
67	1.450	8.932	-219.92	8.52
68	1.550	8.979	-222.72	8.37
69	1.650	9.028	-225.59	8.56
70	1.750	9.072	-228.19	8.66
71	1.850	9.118	-230.94	8.60
72	1.950	9.163	-233.60	8.53
73	2.050	9.211	-236.43	8.54
74	2.150	9.256	-239.11	8.41
75	2.250	9.307	-242.09	8.32
76	2.350	9.354	-244.90	8.57

22 DATA POINTS IN CURVE 2

CURVE 3 INITIAL VOLUME 41.00  
 TITRE VOLUME ERROR .00600 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal34cl	.09359	.00000	NO ELECTRODE	
Ca(II)	.10391	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.18698	-.04200	305.47000	.30000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
77	.202	8.030	-169.59	1.02
78	.252	8.150	-176.69	1.50
79	.302	8.245	-182.26	2.28
80	.352	8.319	-186.68	3.11
81	.402	8.382	-190.40	3.78
82	.452	8.438	-193.70	4.42
83	.502	8.487	-196.60	4.86
84	.552	8.534	-199.40	5.11
85	.602	8.578	-202.00	5.56
86	.652	8.619	-204.40	5.99
87	.702	8.656	-206.63	6.40
88	.752	8.691	-208.69	6.83
89	.802	8.724	-210.60	7.17
90	.852	8.754	-212.41	7.39
91	.902	8.784	-214.15	7.61
92	.952	8.812	-215.80	7.84
93	1.002	8.838	-217.39	7.98
94	1.052	8.865	-218.94	8.00
95	1.102	8.891	-220.49	8.16
96	1.152	8.915	-221.90	8.90
97	1.202	8.934	-223.03	9.06
98	1.252	8.956	-224.32	8.76
99	1.302	8.977	-225.59	8.87
100	1.352	8.998	-226.84	8.86
101	1.402	9.019	-228.10	8.98
102	1.452	9.039	-229.28	9.02
103	1.502	9.060	-230.51	9.00
104	1.552	9.080	-231.69	9.10
105	1.602	9.100	-232.86	9.19
106	1.652	9.119	-233.98	9.27
107	1.702	9.138	-235.10	9.26
108	1.752	9.157	-236.22	9.20
109	1.802	9.176	-237.37	9.22
110	1.852	9.195	-238.48	9.27
111	1.902	9.214	-239.60	9.28
112	1.952	9.232	-240.70	9.31
113	2.002	9.251	-241.80	9.31
114	2.052	9.270	-242.90	9.29
115	2.102	9.288	-244.01	9.31
116	2.152	9.307	-245.10	9.34
117	2.202	9.325	-246.20	9.20
118	2.252	9.345	-247.37	9.17
119	2.302	9.364	-248.50	9.12
120	2.352	9.385	-249.70	9.14
121	2.402	9.403	-250.82	9.18
122	2.452	9.423	-252.00	9.15
123	2.502	9.443	-253.13	9.17
124	2.552	9.462	-254.31	9.06
125	2.602	9.483	-255.51	8.96
126	2.652	9.504	-256.77	8.76
127	2.702	9.526	-258.09	8.71
128	2.752	9.549	-259.40	8.59
129	2.802	9.572	-260.80	8.45
130	2.852	9.596	-262.20	8.42
131	2.902	9.620	-263.64	8.19
132	2.952	9.646	-265.17	8.16
133	3.002	9.671	-266.64	8.20

134	3.052	9.697	-268.16	8.11
135	3.102	9.722	-269.67	8.17
136	3.152	9.747	-271.17	8.12
137	3.202	9.774	-272.71	7.92
138	3.252	9.800	-274.26	8.73
139	3.302	9.818	-275.33	9.52
140	3.352	9.837	-276.48	8.33
141	3.402	9.867	-278.22	6.68

65 DATA POINTS IN CURVE 3

CURVE 4 INITIAL VOLUME 41.00  
TITRE VOLUME ERROR .00600 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal34cl	.11299	.00000	NO ELECTRODE	
Ca(II)	.15581	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.22908	-.04200	298.47000	.30000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
142	.300	7.930	-170.68	1.26
143	.400	8.125	-182.16	2.64
144	.500	8.233	-188.60	4.94
145	.600	8.325	-194.04	5.54
146	.700	8.404	-198.70	6.33
147	.800	8.473	-202.77	7.08
148	.900	8.533	-206.30	7.65
149	1.000	8.588	-209.58	7.81
150	1.100	8.642	-212.80	8.02
151	1.200	8.693	-215.77	8.31
152	1.300	8.741	-218.60	8.59
153	1.400	8.784	-221.18	8.92
154	1.500	8.825	-223.60	9.02
155	1.600	8.866	-226.00	9.15
156	1.700	8.903	-228.24	9.27
157	1.800	8.941	-230.49	9.19
158	1.900	8.980	-232.78	9.30
159	2.000	9.016	-234.90	9.40
160	2.100	9.053	-237.06	9.43
161	2.200	9.087	-239.10	9.60
162	2.300	9.121	-241.08	9.51
163	2.400	9.157	-243.21	9.40
164	2.500	9.192	-245.33	9.39
165	2.600	9.229	-247.49	9.40
166	2.700	9.265	-249.60	9.38
167	2.800	9.302	-251.80	9.30
168	2.900	9.339	-254.02	9.16
169	3.000	9.379	-256.40	9.11
170	3.100	9.419	-258.71	9.03
171	3.200	9.461	-261.20	8.77

## H<sub>2</sub>sal-m-phen-H<sup>+</sup> 0.1 NaClO<sub>4</sub> (80% DMSO)

CURVE 1 INITIAL VOLUME 50.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-m-phen	.07785	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.15570	-.05470	323.42000	.30000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
1	.348	8.704	-191.50	2.21
2	.400	8.825	-198.65	2.96
3	.448	8.916	-204.05	3.72

4	.488	8.986	-208.15	4.20
5	.536	9.058	-212.45	4.93
6	.604	9.148	-217.75	5.67
7	.656	9.210	-221.45	6.16
8	.704	9.262	-224.50	6.69
9	.752	9.310	-227.35	6.92
10	.800	9.357	-230.10	7.24
11	.852	9.403	-232.85	7.46
12	.908	9.453	-235.80	7.45
13	.952	9.492	-238.10	7.70
14	1.004	9.534	-240.60	7.84
15	1.064	9.584	-243.55	7.74
16	1.124	9.634	-246.50	7.93
17	1.204	9.696	-250.20	8.06
18	1.272	9.751	-253.40	7.86
19	1.340	9.807	-256.75	7.78
20	1.416	9.870	-260.45	7.79
21	1.484	9.926	-263.80	7.85
22	1.540	9.971	-266.45	7.85
23	1.612	10.032	-270.05	7.54
24	1.680	10.093	-273.65	7.35
25	1.752	10.160	-277.60	7.09
26	1.852	10.262	-283.65	5.90
27	1.956	10.389	-291.20	6.94
28	2.052	10.462	-295.50	9.45

28 DATA POINTS IN CURVE 1

CURVE 2 INITIAL VOLUME 50.00  
TITRE VOLUME ERROR .00200 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-m-phen	.12595	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.25190	-.05470	313.76000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
29	.856	9.004	-218.90	18.82
30	.920	9.063	-222.40	19.67
31	1.020	9.144	-227.20	20.65
32	1.100	9.205	-230.80	21.18
33	1.172	9.254	-233.70	21.23
34	1.248	9.308	-236.90	22.38
35	1.324	9.344	-239.00	22.87
36	1.404	9.392	-241.85	22.06
37	1.476	9.435	-244.40	22.39
38	1.552	9.477	-246.90	22.58
39	1.628	9.520	-249.40	22.59
40	1.708	9.564	-252.00	22.65
41	1.772	9.599	-254.10	21.20
42	1.856	9.662	-257.80	22.79
43	1.924	9.680	-258.90	23.84
44	2.000	9.721	-261.30	22.37
45	2.072	9.762	-263.75	22.54
46	2.156	9.808	-266.45	22.62
47	2.228	9.848	-268.85	22.39
48	2.304	9.892	-271.45	22.68
49	2.400	9.942	-274.40	22.71
50	2.500	9.999	-277.75	22.36
51	2.600	10.058	-281.25	22.19
52	2.700	10.120	-284.90	21.84
53	2.800	10.187	-288.90	21.25
54	2.900	10.262	-293.30	20.63

26 DATA POINTS IN CURVE 2

CURVE 3 INITIAL VOLUME 50.00  
TITRE VOLUME ERROR .00200 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-m-phen	.10063	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.20126	-.05470	315.87000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
55	.532	8.853	-207.85	15.31
56	.600	8.939	-212.95	16.71
57	.704	9.051	-219.55	18.36
58	.780	9.127	-224.05	19.11
59	.880	9.214	-229.20	20.26
60	.980	9.292	-233.85	20.75
61	1.060	9.353	-237.45	20.84
62	1.156	9.424	-241.65	21.29
63	1.240	9.481	-245.00	21.65
64	1.344	9.550	-249.10	21.55
65	1.440	9.616	-253.00	21.49
66	1.540	9.684	-257.00	21.59
67	1.640	9.751	-260.95	21.69
68	1.740	9.816	-264.85	21.60
69	1.840	9.885	-268.90	21.48
70	1.940	9.954	-273.00	21.03
71	2.040	10.032	-277.60	20.61
72	2.144	10.115	-282.50	19.74
73	2.240	10.205	-287.85	18.40

19 DATA POINTS IN CURVE 3

CURVE 4 INITIAL VOLUME 50.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-m-phen	.13291	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.26582	.11530	316.38000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
74	.240	4.352	58.90	3.73
75	.290	4.256	64.60	4.37
76	.450	4.009	79.20	6.72
77	.500	3.935	83.60	6.97
78	.560	3.861	88.00	7.62
79	.640	3.757	94.10	7.96
80	.725	3.654	100.20	7.42
81	.800	3.553	106.20	9.43
82	.900	3.462	111.60	10.83
83	.975	3.372	116.90	8.24
84	1.025	3.315	120.30	8.77
85	1.100	3.233	125.10	11.19
86	1.160	3.184	128.00	13.28
87	1.250	3.113	132.25	13.08
88	1.300	3.071	134.70	12.81
89	1.350	3.031	137.10	13.23
90	1.400	2.992	139.40	13.95
91	1.450	2.955	141.55	14.66
92	1.500	2.921	143.60	15.25
93	1.550	2.889	145.50	18.18
94	1.650	2.844	148.15	19.11
95	1.725	2.803	150.55	17.78
96	1.800	2.765	152.80	19.84
97	1.900	2.728	155.00	21.39
98	1.985	2.696	156.90	19.61
99	2.050	2.662	158.90	19.57
100	2.125	2.635	160.50	21.49
101	2.210	2.606	162.20	21.74
102	2.290	2.581	163.70	22.17
103	2.400	2.549	165.60	22.32
104	2.500	2.519	167.35	22.35
105	2.600	2.491	169.00	23.12
106	2.775	2.454	171.20	23.53
107	3.000	2.407	174.00	23.56

34 DATA POINTS IN CURVE 4

CURVE 5 INITIAL VOLUME 50.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES



REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-m-phen	.09557	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.19114	.11530	317.50000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
108	.600	3.543	107.90	4.96
109	.650	3.465	112.50	6.60
110	.710	3.391	116.90	9.28
111	.775	3.322	121.00	8.68
112	.825	3.257	124.80	9.51
113	.890	3.199	128.25	12.23
114	.950	3.142	131.60	10.44
115	.995	3.095	134.40	10.31
116	1.045	3.049	137.15	12.58
117	1.100	3.006	139.65	14.19
118	1.155	2.966	142.05	14.07
119	1.205	2.929	144.25	14.98
120	1.260	2.894	146.30	17.26
121	1.350	2.848	149.00	18.90
122	1.440	2.804	151.60	18.65
123	1.490	2.779	153.10	18.14
124	1.560	2.744	155.20	19.66
125	1.650	2.709	157.25	21.42
126	1.740	2.677	159.15	20.31
127	1.800	2.648	160.85	19.30
128	1.900	2.614	162.85	22.26
129	1.900	2.621	162.45	21.36
130	1.960	2.596	163.90	21.90
131	2.080	2.563	165.90	22.39
132	2.200	2.527	168.00	22.16

**H<sub>2</sub>sal-2,4-toluen      0.1 NaClO<sub>4</sub> (80% DMSO)**

CURVE 1 INITIAL VOLUME    50.00  
TITRE VOLUME ERROR      .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-2,4-t	.11525	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.23050	-.05600	309.38000	.30000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
1	.600	8.984	-222.11	5.73
2	.650	9.043	-225.61	6.16
3	.700	9.098	-228.84	6.62
4	.750	9.148	-231.80	7.00
5	.800	9.195	-234.59	7.41
6	.850	9.238	-237.11	7.81
7	.900	9.278	-239.50	7.99
8	.950	9.317	-241.80	8.17
9	1.000	9.354	-244.01	8.27
10	1.050	9.391	-246.20	8.36
11	1.100	9.427	-248.31	8.41
12	1.150	9.462	-250.40	8.90
13	1.200	9.491	-252.10	8.97
14	1.250	9.525	-254.10	8.78
15	1.300	9.556	-255.91	9.02
16	1.350	9.586	-257.71	9.26
17	1.400	9.613	-259.30	9.26
18	1.450	9.644	-261.11	8.89
19	1.500	9.675	-263.00	8.89
20	1.550	9.706	-264.80	9.36
21	1.600	9.731	-266.31	9.35
22	1.650	9.762	-268.10	8.99

23	1.700	9.792	-269.89	9.12
24	1.750	9.821	-271.60	9.24
25	1.800	9.850	-273.30	9.14
26	1.850	9.880	-275.10	8.91
27	1.900	9.912	-277.00	8.93
28	1.950	9.943	-278.81	8.96
29	2.000	9.975	-280.71	8.73
30	2.050	10.008	-282.70	8.74
31	2.100	10.041	-284.60	8.88
32	2.150	10.073	-286.49	8.75
33	2.200	10.107	-288.50	8.66
34	2.250	10.140	-290.50	8.46
35	2.300	10.178	-292.71	8.15
36	2.350	10.216	-295.00	7.99
37	2.400	10.257	-297.40	7.77
38	2.450	10.300	-299.92	7.54

38 DATA POINTS IN CURVE 1

CURVE 2 INITIAL VOLUME 50.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-2,4-t	.15091	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.30182	-.05600	308.70000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
39	.800	9.013	-224.50	13.27
40	.850	9.052	-226.80	13.81
41	.900	9.089	-229.00	14.42
42	.950	9.125	-231.10	14.66
43	1.000	9.160	-233.20	14.95
44	1.050	9.194	-235.20	15.24
45	1.100	9.228	-237.20	15.54
46	1.150	9.260	-239.10	15.80
47	1.200	9.292	-241.00	16.42
48	1.250	9.321	-242.70	17.48
49	1.300	9.348	-244.31	17.63
50	1.350	9.375	-245.90	18.92
51	1.400	9.397	-247.20	18.82
52	1.450	9.424	-248.81	17.53
53	1.500	9.451	-250.40	17.96
54	1.550	9.477	-251.91	19.15
55	1.600	9.498	-253.21	19.13
56	1.650	9.524	-254.70	18.69
57	1.700	9.547	-256.10	18.74
58	1.750	9.573	-257.59	18.65
59	1.800	9.596	-259.00	19.10
60	1.850	9.620	-260.40	18.66
61	1.900	9.645	-261.90	18.65
62	1.950	9.669	-263.30	19.09
63	2.000	9.693	-264.70	19.03
64	2.050	9.716	-266.10	19.02
65	2.100	9.740	-267.49	19.37
66	2.150	9.762	-268.80	19.66
67	2.200	9.784	-270.12	19.36
68	2.250	9.808	-271.50	19.06
69	2.300	9.831	-272.90	19.08
70	2.350	9.855	-274.30	18.66
71	2.400	9.881	-275.81	18.27
72	2.450	9.906	-277.30	18.79
73	2.500	9.929	-278.69	19.09
74	2.550	9.953	-280.10	19.00
75	2.600	9.977	-281.51	18.71
76	2.650	10.002	-283.00	18.43
77	2.700	10.027	-284.50	17.89
78	2.750	10.054	-286.10	18.82
79	2.800	10.076	-287.40	18.88
80	2.850	10.104	-289.01	17.20
81	2.900	10.132	-290.70	17.40
82	2.950	10.159	-292.30	17.84

83	3.000	10.186	-293.90	17.47
84	3.050	10.215	-295.60	16.78
85	3.100	10.245	-297.40	16.15

47 DATA POINTS IN CURVE 2

CURVE 3 INITIAL VOLUME 50.00  
 TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-2,4-t	.19870	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.39740	-.05600	301.20000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
86	.800	8.858	-222.80	13.01
87	.850	8.897	-225.10	14.09
88	.900	8.932	-227.20	14.66
89	.950	8.968	-229.30	15.24
90	1.000	9.000	-231.20	15.95
91	1.050	9.032	-233.09	15.97
92	1.100	9.063	-234.93	16.83
93	1.150	9.091	-236.59	17.17
94	1.200	9.119	-238.29	17.98
95	1.250	9.143	-239.71	18.99
96	1.300	9.168	-241.14	19.04
97	1.350	9.191	-242.51	19.20
98	1.400	9.214	-243.90	19.05
99	1.450	9.238	-245.30	19.02
100	1.500	9.261	-246.69	19.36
101	1.550	9.284	-248.00	19.64
102	1.600	9.306	-249.30	20.01
103	1.650	9.326	-250.50	20.32
104	1.700	9.346	-251.70	20.69
105	1.750	9.365	-252.80	20.64
106	1.800	9.385	-254.01	20.22
107	1.850	9.405	-255.20	20.69
108	1.900	9.424	-256.31	20.63
109	1.950	9.444	-257.50	20.62
110	2.000	9.463	-258.60	20.95
111	2.050	9.481	-259.70	21.26
112	2.100	9.498	-260.71	21.26
113	2.150	9.517	-261.80	21.25
114	2.200	9.534	-262.81	21.25
115	2.250	9.552	-263.90	21.26
116	2.300	9.569	-264.91	21.26
117	2.350	9.588	-266.01	20.89
118	2.400	9.606	-267.10	21.25
119	2.450	9.624	-268.11	21.56
120	2.500	9.640	-269.11	21.59
121	2.550	9.657	-270.10	21.63
122	2.600	9.674	-271.09	21.55
123	2.650	9.691	-272.10	21.56
124	2.700	9.708	-273.10	21.21
125	2.750	9.727	-274.20	21.25
126	2.800	9.743	-275.20	21.25
127	2.850	9.762	-276.30	21.15
128	2.900	9.779	-277.30	21.90
129	2.950	9.794	-278.21	21.94
130	3.000	9.811	-279.20	21.20
131	3.050	9.830	-280.30	21.21
132	3.100	9.847	-281.31	21.26
133	3.150	9.865	-282.41	20.93
134	3.200	9.884	-283.50	20.98
135	3.250	9.902	-284.60	20.89
136	3.300	9.921	-285.70	21.30
137	3.350	9.938	-286.70	21.26
138	3.400	9.956	-287.80	21.26
139	3.450	9.973	-288.81	20.95
140	3.500	9.994	-290.00	20.59
141	3.550	10.012	-291.11	20.63
142	3.600	10.033	-292.31	20.35
143	3.650	10.053	-293.49	20.36

144	3.700	10.073	-294.70	20.23
145	3.750	10.093	-295.91	20.38
146	3.800	10.114	-297.10	20.05
147	3.850	10.136	-298.40	19.58
148	3.900	10.158	-299.71	19.74
149	3.950	10.180	-301.00	19.36
150	4.000	10.203	-302.41	19.00
151	4.050	10.227	-303.81	19.06

66 DATA POINTS IN CURVE 3

CURVE 4 INITIAL VOLUME 50.00  
 TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-2,4-t	.10013	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.20026	.04560	297.24000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
152	.316	4.761	15.60	7.28
153	.376	4.686	20.00	8.66
154	.432	4.626	23.60	9.37
155	.500	4.551	28.00	9.63
156	.572	4.477	32.40	10.27
157	.652	4.399	37.00	11.62
158	.700	4.359	39.40	13.35
159	.772	4.304	42.60	13.86
160	.852	4.242	46.30	12.99
161	.928	4.179	50.00	13.49
162	1.000	4.127	53.10	14.44
163	1.072	4.075	56.20	14.63
164	1.152	4.019	59.50	14.86
165	1.224	3.968	62.50	14.80
166	1.304	3.912	65.80	14.92
167	1.372	3.865	68.60	14.61
168	1.452	3.807	72.00	14.86
169	1.600	3.709	77.80	16.09
170	1.676	3.664	80.50	15.84
171	1.752	3.611	83.60	15.81
172	1.824	3.571	86.00	19.04
173	1.900	3.537	88.00	16.67
174	2.000	3.468	92.10	15.59
175	2.100	3.410	95.50	17.75
176	2.200	3.358	98.60	18.03
177	2.304	3.304	101.80	18.90
178	2.404	3.260	104.40	19.75
179	2.504	3.216	107.00	19.99
180	2.604	3.175	109.40	20.42
181	2.716	3.131	112.00	20.84
182	2.852	3.082	114.90	21.42
183	3.000	3.033	117.80	21.83
184	3.200	2.972	121.40	22.59
185	3.400	2.922	124.40	23.03
186	3.600	2.873	127.30	23.23
187	3.808	2.827	130.00	23.57
188	4.004	2.788	132.30	23.81
189	4.200	2.753	134.40	24.00
190	4.404	2.719	136.40	24.14
191	4.600	2.688	138.20	24.21
192	4.900	2.644	140.80	24.37
193	5.208	2.606	143.10	24.49
194	5.508	2.570	145.20	24.57
195	5.812	2.538	147.10	24.66

44 DATA POINTS IN CURVE 4

CURVE 5 INITIAL VOLUME 50.00  
 TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO	TITRANT	STANDARD POTENTIAL	ELECTRODE
----------	------------	---------	--------------------	-----------

		OF MILLIMOLES	MOLES/LITRE	MILLIVOLTS	ERROR
	sal-2,4-t	.13550	.00000	NO ELECTRODE	
	HIDROGENO	.27100	.04560	301.50000	.20000
POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT	
196	.372	4.811	16.90	9.74	
197	.456	4.725	22.00	10.48	
198	.524	4.659	25.90	11.25	
199	.600	4.591	29.90	12.56	
200	.672	4.534	33.30	13.72	
201	.752	4.474	36.80	14.58	
202	.832	4.419	40.10	15.03	
203	.904	4.370	43.00	15.78	
204	.972	4.327	45.50	15.50	
205	1.048	4.275	48.60	15.60	
206	1.128	4.226	51.50	16.56	
207	1.204	4.180	54.20	17.19	
208	1.272	4.143	56.40	17.05	
209	1.360	4.089	59.60	15.92	
210	1.424	4.048	62.00	18.06	
211	1.500	4.015	64.00	18.77	
212	1.604	3.959	67.30	16.81	
213	1.700	3.901	70.70	18.00	
214	1.800	3.856	73.40	19.09	
215	1.904	3.803	76.50	18.49	
216	2.000	3.756	79.30	18.40	
217	2.108	3.700	82.60	18.32	
218	2.200	3.655	85.30	18.83	
219	2.304	3.606	88.20	19.27	
220	2.400	3.562	90.80	19.09	
221	2.500	3.514	93.60	19.71	
222	2.600	3.474	96.00	20.08	
223	2.700	3.430	98.60	19.74	
224	2.800	3.388	101.10	20.33	
225	2.904	3.347	103.50	20.70	
226	3.000	3.310	105.70	20.56	
227	3.108	3.268	108.20	20.89	
228	3.208	3.232	110.30	21.42	
229	3.308	3.198	112.30	21.70	
230	3.452	3.153	115.00	22.13	

### H<sub>2</sub>sal-2,6-toluen 0.1 NaClO<sub>4</sub> (80% DMSO)

CURVE 1 INITIAL VOLUME 50.00  
 TITRE VOLUME ERROR .00800 MILLILITRES

	REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
	sal-2,6-t	.15061	.00000	NO ELECTRODE	
	HIDROGENO	.30120	.04562	302.39000	.20000
POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT	
1	.400	4.662	26.61	3.46	
2	.500	4.564	32.40	4.49	
3	.600	4.481	37.30	5.58	
4	.700	4.405	41.81	6.35	
5	.800	4.336	45.90	7.06	
6	.900	4.270	49.80	7.71	
7	1.000	4.209	53.39	8.45	
8	1.100	4.151	56.81	9.13	
9	1.200	4.097	60.01	9.51	
10	1.300	4.043	63.20	9.85	
11	1.400	3.992	66.21	10.24	
12	1.500	3.942	69.20	10.75	
13	1.600	3.895	71.99	10.90	
14	1.700	3.845	74.90	10.74	

15	1.800	3.798	77.70	11.59
16	1.900	3.754	80.30	12.04
17	2.000	3.710	82.91	11.76
18	2.200	3.621	88.19	12.34
19	2.400	3.538	93.09	12.74
20	2.600	3.455	98.01	13.11
21	2.800	3.377	102.60	13.68
22	3.000	3.301	107.11	14.22
23	3.200	3.230	111.29	14.94
24	3.400	3.163	115.30	15.85
25	3.600	3.102	118.90	16.65
26	3.800	3.043	122.39	17.37
27	4.000	2.990	125.51	18.39
28	4.200	2.941	128.40	19.09
29	4.400	2.897	131.00	20.97
30	4.600	2.865	132.91	21.20
31	4.800	2.824	135.30	20.65
32	5.000	2.789	137.40	21.45
33	5.200	2.755	139.40	21.67
34	5.400	2.723	141.30	22.16
35	5.600	2.694	143.00	22.41
36	5.800	2.666	144.70	22.68
37	6.000	2.640	146.20	22.95
38	6.200	2.615	147.70	23.06
39	6.400	2.591	149.09	23.30
40	6.600	2.569	150.40	23.51
41	6.800	2.549	151.60	23.76
42	7.000	2.530	152.70	23.81
43	7.400	2.493	154.90	23.88
44	7.800	2.458	156.99	24.08
45	8.200	2.427	158.81	24.26
46	8.600	2.399	160.49	24.38
47	9.000	2.373	162.01	24.45
48	9.400	2.348	163.50	24.47

48 DATA POINTS IN CURVE 1

CURVE 2 INITIAL VOLUME 50.00  
TITRE VOLUME ERROR .00800 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-2,6-t	.12364	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.24730	.04562	302.64000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
49	.150	5.013	6.11	1.05
50	.200	4.916	11.80	1.27
51	.250	4.830	16.91	1.58
52	.300	4.754	21.42	2.00
53	.350	4.687	25.39	2.61
54	.400	4.629	28.79	3.28
55	.450	4.577	31.90	3.61
56	.500	4.526	34.89	3.89
57	.550	4.479	37.70	4.48
58	.600	4.435	40.27	4.78
59	.700	4.351	45.23	5.41
60	.800	4.274	49.78	6.16
61	.900	4.203	53.99	6.94
62	1.000	4.137	57.89	7.42
63	1.100	4.073	61.70	7.84
64	1.200	4.012	65.30	8.12
65	1.300	3.951	68.90	8.57
66	1.400	3.895	72.22	9.21
67	1.500	3.839	75.51	8.88
68	1.600	3.782	78.91	9.28
69	1.700	3.730	81.99	10.15
70	1.800	3.679	85.01	10.22
71	1.900	3.628	88.01	10.24
72	2.000	3.578	91.00	10.53
73	2.100	3.529	93.88	10.63
74	2.300	3.432	99.59	11.34
75	2.500	3.343	104.85	12.28

76	2.700	3.260	109.80	12.90
77	2.900	3.180	114.50	13.92
78	3.100	3.109	118.70	15.32
79	3.300	3.045	122.50	16.10
80	3.500	2.984	126.10	17.47
81	3.700	2.934	129.10	18.44
82	3.900	2.883	132.10	19.00
83	4.100	2.839	134.70	19.87
84	4.300	2.797	137.20	20.43
85	4.500	2.759	139.41	21.30
86	4.700	2.726	141.40	21.75
87	4.900	2.693	143.30	21.97
88	5.100	2.663	145.11	22.27
89	5.300	2.634	146.79	22.72
90	5.500	2.609	148.30	22.87
91	5.700	2.584	149.80	23.42
92	5.900	2.565	150.90	23.84
93	6.100	2.546	152.01	23.82

45 DATA POINTS IN CURVE 2

CURVE 3 INITIAL VOLUME 50.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-2,6-t	.12802	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.25603	-.04522	303.26000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
94	.600	8.791	-216.81	8.99
95	.650	8.845	-220.00	10.07
96	.700	8.894	-222.90	11.31
97	.750	8.939	-225.53	12.20
98	.800	8.981	-228.04	12.85
99	.850	9.021	-230.39	13.74
100	.900	9.058	-232.60	13.89
101	.950	9.096	-234.85	14.28
102	1.000	9.131	-236.90	15.44
103	1.050	9.163	-238.80	16.25
104	1.100	9.193	-240.60	16.30
105	1.150	9.224	-242.44	16.72
106	1.200	9.253	-244.11	17.44
107	1.250	9.281	-245.76	17.49
108	1.300	9.308	-247.40	17.25
109	1.350	9.337	-249.11	17.03
110	1.400	9.366	-250.80	17.58
111	1.500	9.418	-253.90	18.49
112	1.600	9.467	-256.80	18.74
113	1.700	9.516	-259.70	18.85
114	1.800	9.564	-262.52	18.90
115	1.900	9.612	-265.39	18.81
116	2.000	9.661	-268.24	18.95
117	2.100	9.708	-271.04	19.12
118	2.200	9.755	-273.80	19.13
119	2.300	9.802	-276.60	18.89
120	2.400	9.851	-279.50	18.52
121	2.500	9.902	-282.50	18.41
122	2.600	9.952	-285.50	18.11
123	2.700	10.006	-288.70	17.38
124	2.800	10.064	-292.09	17.10
125	2.900	10.121	-295.50	16.75
126	3.000	10.182	-299.11	16.12

33 DATA POINTS IN CURVE 3

CURVE 4 INITIAL VOLUME 50.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-2,6-t	.10178	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.20354	-.04522	303.96000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
127	.500	8.818	-217.69	6.11
128	.550	8.887	-221.79	7.54
129	.600	8.947	-225.30	8.83
130	.650	9.002	-228.59	9.86
131	.700	9.052	-231.51	10.92
132	.750	9.099	-234.30	11.54
133	.800	9.143	-236.91	12.29
134	.850	9.185	-239.40	12.82
135	.900	9.225	-241.80	12.95
136	.950	9.266	-244.19	13.84
137	1.000	9.301	-246.29	14.73
138	1.050	9.337	-248.39	15.05
139	1.100	9.370	-250.34	15.91
140	1.150	9.401	-252.20	16.01
141	1.200	9.433	-254.09	16.09
142	1.250	9.464	-255.91	16.52
143	1.300	9.494	-257.69	16.47
144	1.350	9.525	-259.51	16.42
145	1.400	9.555	-261.30	16.45
146	1.450	9.586	-263.10	16.76
147	1.500	9.614	-264.79	17.47
148	1.550	9.641	-266.40	17.79
149	1.600	9.668	-268.00	17.41
150	1.650	9.697	-269.69	17.41
151	1.700	9.724	-271.30	17.40
152	1.750	9.753	-273.00	16.88
153	1.850	9.812	-276.50	17.20
154	1.950	9.868	-279.80	17.17
155	2.050	9.927	-283.30	16.65
156	2.150	9.988	-286.90	15.97
157	2.250	10.054	-290.80	15.54
158	2.350	10.120	-294.70	15.19
159	2.450	10.191	-298.90	14.09
160	2.550	10.268	-303.50	13.01
34 DATA POINTS IN CURVE				4

CURVE 5 INITIAL VOLUME 40.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-2,6-t	.11936	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.23872	-.04522	284.96000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
161	.500	8.735	-231.80	7.24
162	.550	8.798	-235.51	8.43
163	.600	8.854	-238.81	9.74
164	.650	8.904	-241.80	10.80
165	.700	8.951	-244.56	11.77
166	.750	8.994	-247.10	13.00
167	.800	9.033	-249.40	13.59
168	.850	9.071	-251.69	14.09
169	.900	9.107	-253.80	14.63
170	.950	9.143	-255.91	14.89
171	1.000	9.177	-257.91	15.43
172	1.050	9.209	-259.85	15.88
173	1.100	9.241	-261.70	16.34
174	1.150	9.271	-263.49	16.85
175	1.200	9.300	-265.19	17.00
176	1.300	9.357	-268.59	17.22
177	1.400	9.413	-271.90	17.58
178	1.500	9.467	-275.10	17.74
179	1.600	9.521	-278.30	17.88
180	1.800	9.627	-284.53	18.09
181	1.900	9.679	-287.63	18.13
182	2.000	9.731	-290.70	17.93
183	2.100	9.785	-293.91	17.75
184	2.200	9.839	-297.09	17.85



24 DATA POINTS IN CURVE 5

CURVE 6 INITIAL VOLUME 50.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sa-2,6-t	.09899	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.19798	-.04522	285.94000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
185	.450	8.772	-233.00	5.90
186	.500	8.845	-237.30	6.78
187	.550	8.911	-241.20	8.04
188	.600	8.968	-244.61	9.00
189	.650	9.024	-247.90	9.63
190	.700	9.075	-250.89	11.07
191	.750	9.119	-253.53	12.34
192	.800	9.161	-256.00	12.84
193	.850	9.201	-258.40	13.39
194	.900	9.240	-260.65	14.08
195	.950	9.276	-262.79	15.13
196	1.000	9.308	-264.71	15.88
197	1.050	9.341	-266.64	15.15
198	1.100	9.376	-268.71	15.33
199	1.150	9.408	-270.61	16.37

### Sistema H<sub>2</sub>sal-m-phen-Cu(II)

CURVE 1 INITIAL VOLUME 50.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-m-phe	.10920	.00000	NO ELECTRODE	
Cu(II)	.04957	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.23090	-.05576	315.87000	.10000

POINT	TITRE	-LOG 3	E.M.F.	WEIGHT
1	.200	4.080	74.50	40.50
2	.250	4.107	72.90	35.50
3	.300	4.137	71.13	33.36
4	.350	4.166	69.40	34.89
5	.400	4.195	67.70	34.50
6	.450	4.225	65.95	33.78
7	.500	4.254	64.20	33.26
8	.550	4.285	62.40	31.83
9	.600	4.316	60.55	31.44
10	.650	4.347	58.70	30.21
11	.700	4.380	56.75	28.86
12	.750	4.413	54.80	29.68
13	.800	4.445	52.90	30.34
14	.850	4.478	50.99	29.11
15	.900	4.511	49.00	27.99
16	1.000	4.580	44.91	26.97
17	1.100	4.652	40.69	24.00
18	1.200	4.731	36.00	21.33
19	1.300	4.814	31.10	19.68
20	1.400	4.903	25.80	16.23
21	1.500	5.007	19.69	12.88
22	1.600	5.122	12.87	11.33
23	1.700	5.243	5.70	10.38

23 DATA POINTS IN CURVE 1

CURVE 2 INITIAL VOLUME 50.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO	TITRANT	STANDARD POTENTIAL	ELECTRODE
----------	------------	---------	--------------------	-----------

		OF MILLIMOLES	MOLES/LITRE	MILLIVOLTS	ERROR
	sal-m-phe	.20000	.00000	NO ELECTRODE	
	Cu(II)	.19826	.00000	NO ELECTRODE	
	HIDROGENO	.45000	-.05470	321.11000	.10000
POINT	TITRE	-LOG 3	E.M.F.	WEIGHT	
24	.152	3.597	108.30	78.36	
25	.304	3.631	106.30	78.26	
26	.448	3.663	104.40	77.36	
27	.600	3.699	102.30	76.79	
28	.704	3.722	100.90	79.08	
29	.852	3.753	99.10	82.19	
30	.956	3.773	97.90	80.26	
31	1.100	3.805	96.00	77.82	
32	1.200	3.827	94.70	79.59	
33	1.344	3.858	92.90	79.57	
34	1.444	3.880	91.60	78.48	
35	1.604	3.915	89.50	78.37	
36	1.704	3.937	88.20	86.80	
37	1.852	3.957	87.00	87.43	
38	2.000	3.988	85.20	78.07	
39	2.104	4.011	83.80	76.37	
40	2.248	4.045	81.80	78.08	
41	2.360	4.069	80.40	79.78	
42	2.500	4.099	78.60	78.82	
43	2.600	4.121	77.30	77.68	
44	2.756	4.157	75.20	78.49	
45	2.852	4.177	74.00	77.42	
46	3.000	4.213	71.90	76.00	
47	3.104	4.236	70.50	76.17	
48	3.252	4.272	68.40	76.86	
49	3.352	4.294	67.10	77.71	
50	3.504	4.329	65.00	75.51	
51	3.656	4.366	62.80	75.01	
52	3.808	4.404	60.60	73.10	
53	4.000	4.454	57.60	72.43	
54	4.204	4.507	54.50	72.82	
55	4.408	4.561	51.30	69.76	
56	4.600	4.617	48.00	66.07	
33 DATA POINTS IN CURVE 2					

CURVE 3 INITIAL VOLUME 50.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

	REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
	sal-m-phe	.15158	.00000	NO ELECTRODE	
	Cu(II)	.14870	.00000	NO ELECTRODE	
	HIDROGENO	.34066	-.05470	315.93000	.10000
POINT	TITRE	-LOG 3	E.M.F.	WEIGHT	
57	.000	3.628	101.30	81.75	
58	.072	3.644	100.35	74.62	
59	.172	3.672	98.70	69.06	
60	.252	3.694	97.40	69.58	
61	.352	3.723	95.70	67.20	
62	.428	3.746	94.35	66.89	
63	.528	3.775	92.60	66.54	
64	.600	3.797	91.30	65.58	
65	.700	3.828	89.50	66.62	
66	.804	3.858	87.70	68.43	
67	.900	3.885	86.10	70.71	
68	1.004	3.913	84.45	69.97	
69	1.100	3.941	82.80	66.54	
70	1.200	3.971	81.00	66.45	
71	1.308	4.003	79.10	65.87	
72	1.400	4.032	77.40	64.68	
73	1.500	4.063	75.60	67.76	
74	1.600	4.090	74.00	77.01	
75	1.704	4.112	72.70	75.28	

76	1.804	4.140	71.00	66.11
77	1.904	4.171	69.20	65.93
78	2.000	4.199	67.50	67.51
79	2.104	4.230	65.70	65.96
80	2.200	4.260	63.90	63.22
81	2.300	4.292	62.00	64.57
82	2.400	4.323	60.20	65.92
83	2.500	4.353	58.40	67.07
84	2.604	4.384	56.60	66.02
85	2.700	4.414	54.80	63.38
86	2.824	4.455	52.40	61.12
87	2.952	4.499	49.80	60.38
88	3.072	4.539	47.40	61.15
89	3.200	4.582	44.85	60.98
90	3.332	4.627	42.20	60.61

34 DATA POINTS IN CURVE 3

CURVE 4 INITIAL VOLUME 50.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-m-phe	.09968	.00000	NO ELECTRODE	
Cu(II)	.09913	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.22436	-.05470	315.54000	.10000

POINT	TITRE	-LOG 3	E.M.F.	WEIGHT
91	.272	3.807	90.30	46.44
92	.340	3.840	88.40	42.57
93	.400	3.870	86.60	42.06
94	.480	3.909	84.30	43.44
95	.560	3.948	82.00	42.21
96	.624	3.980	80.10	43.37
97	.700	4.015	78.00	44.58
98	.804	4.064	75.10	45.09
99	.900	4.108	72.50	47.29
100	1.000	4.152	69.90	47.58
101	1.100	4.198	67.20	44.21
102	1.200	4.247	64.30	42.49
103	1.300	4.296	61.40	41.80
104	1.400	4.347	58.40	40.19

14 DATA POINTS IN CURVE 4

CURVE 5 INITIAL VOLUME 50.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-m-phe	.10379	.00000	NO ELECTRODE	
Cu(II)	.19826	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.25758	-.05576	320.70000	.10000

POINT	TITRE	-LOG 3	E.M.F.	WEIGHT
105	.050	3.425	118.06	49.60
106	.100	3.445	116.89	57.26
107	.150	3.462	115.90	64.45
108	.200	3.477	114.99	64.16
109	.250	3.494	114.00	58.21
110	.300	3.513	112.90	58.28
111	.350	3.530	111.89	58.67
112	.400	3.548	110.80	58.48
113	.450	3.565	109.79	59.87
114	.500	3.583	108.74	58.67
115	.550	3.601	107.69	57.11
116	.600	3.619	106.59	59.21
117	.650	3.636	105.59	56.36
118	.700	3.656	104.39	53.41
119	.750	3.675	103.29	56.82
120	.800	3.694	102.20	56.38
121	.900	3.731	100.01	57.91

122	1.000	3.766	97.90	57.39
123	1.100	3.804	95.68	54.88
124	1.200	3.842	93.41	56.51
125	1.300	3.878	91.29	57.30
126	1.400	3.915	89.10	58.98
127	1.500	3.949	87.10	59.02
128	1.600	3.986	84.91	57.05
129	1.700	4.022	82.77	56.26
130	1.800	4.060	80.49	54.29
131	1.900	4.099	78.19	52.83
132	2.000	4.140	75.80	54.27
133	2.100	4.177	73.60	55.75
134	2.200	4.216	71.31	54.18
135	2.300	4.255	69.00	52.81
136	2.400	4.295	66.59	51.88
137	2.500	4.336	64.20	52.51
138	2.600	4.376	61.80	50.13
139	2.700	4.420	59.21	47.74
140	2.800	4.464	56.59	47.09
141	2.900	4.510	53.91	46.61
142	3.000	4.556	51.20	43.50
143	3.100	4.606	48.20	39.94
144	3.200	4.659	45.10	38.15
145	3.300	4.713	41.90	40.19
146	3.400	4.762	39.00	45.25

42 DATA POINTS IN CURVE 5

CURVE 6 INITIAL VOLUME 50.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-m-phe	.20095	.00000	NO ELECTRODE	
Cu(II)	.09913	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.42690	-.05576	325.67000	.10000

POINT	TITRE	-LOG 3	E.M.F.	WEIGHT
147	.100	3.874	96.49	66.99
148	.200	3.903	94.79	69.79
149	.300	3.930	93.20	71.31
150	.400	3.957	91.60	70.92
151	.500	3.984	90.00	71.16
152	.600	4.011	88.40	69.66
153	.700	4.040	86.70	67.96
154	.800	4.068	85.00	69.87
155	.900	4.095	83.40	69.87
156	1.000	4.124	81.70	68.38
157	1.100	4.153	80.00	66.93
158	1.200	4.183	78.20	66.95
159	1.300	4.212	76.49	67.32
160	1.400	4.242	74.70	66.03
161	1.500	4.273	72.90	64.39
162	1.600	4.305	71.00	64.62
163	1.700	4.335	69.20	64.82
164	1.800	4.367	67.30	63.39
165	1.900	4.400	65.40	61.97
166	2.000	4.433	63.40	61.57
167	2.100	4.466	61.50	65.86
168	2.200	4.494	59.80	70.94

### Sistema H<sub>2</sub>sal-m-phen-Ni(II) 0.1 NaClO<sub>4</sub> (80% DMSO)

CURVE 1 INITIAL VOLUME 100.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-m-phen	.10222	.00000	NO ELECTRODE	
Ni(II)	.10040	.00000	NO ELECTRODE	



57	.900	6.727	-90.10	14.76
58	.952	6.778	-93.10	17.31
59	1.000	6.820	-95.60	19.68
60	1.052	6.865	-98.25	17.61
61	1.104	6.915	-101.25	15.11
62	1.152	6.964	-104.10	15.50
63	1.204	7.014	-107.10	15.29
64	1.252	7.063	-110.00	14.51
65	1.300	7.112	-112.90	14.65
66	1.352	7.165	-116.00	15.90
67	1.400	7.210	-118.70	15.14
68	1.452	7.264	-121.90	15.44
69	1.500	7.310	-124.60	13.50
70	1.552	7.371	-128.20	12.42
71	1.600	7.420	-131.10	16.05
72	1.656	7.472	-134.20	17.08
73	1.704	7.518	-136.90	16.01
74	1.752	7.565	-139.70	15.18
75	1.800	7.614	-142.55	15.54
76	1.852	7.665	-145.60	13.69
77	1.900	7.719	-148.80	12.55
78	1.952	7.775	-152.10	14.35
79	2.000	7.823	-154.95	14.81
80	2.072	7.896	-159.25	15.92
81	2.152	7.974	-163.85	14.11
82	2.224	8.054	-168.60	12.98
83	2.300	8.133	-173.30	14.74
84	2.372	8.206	-177.60	13.82
85	2.452	8.292	-182.70	14.75
86	2.556	8.392	-188.60	17.39
87	2.660	8.488	-194.30	15.95
88	2.752	8.583	-199.90	13.75
89	2.852	8.689	-206.20	14.17
90	2.952	8.791	-212.21	14.64
91	3.100	8.943	-221.20	14.33

45 DATA POINTS IN CURVE 2

CURVE 3 INITIAL VOLUME 50.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-m-phe	.10665	.00000	NO ELECTRODE	
Ni (II)	.20080	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.21329	-.05576	332.25000	.10000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
92	.050	5.099	30.60	3.62
93	.100	5.208	24.18	3.69
94	.150	5.315	17.82	3.89
95	.200	5.417	11.81	4.45
96	.250	5.511	6.22	4.97
97	.300	5.601	.90	5.73
98	.350	5.682	-3.90	6.87
99	.400	5.756	-8.29	8.59
100	.450	5.821	-12.09	10.54
101	.500	5.882	-15.70	10.08
102	.550	5.946	-19.49	11.16
103	.600	6.000	-22.70	13.97
104	.650	6.052	-25.77	14.74
105	.700	6.102	-28.71	15.98
106	.750	6.149	-31.50	17.47
107	.800	6.194	-34.15	18.76
108	.850	6.237	-36.69	21.03
109	.900	6.276	-39.02	22.13
110	.950	6.316	-41.39	22.90
111	1.000	6.354	-43.61	23.68
112	1.050	6.392	-45.89	23.68
113	1.100	6.429	-48.09	24.28
114	1.150	6.467	-50.30	25.12
115	1.200	6.502	-52.40	26.55
116	1.250	6.537	-54.47	27.10

117	1.300	6.571	-56.50	27.81
118	1.350	6.605	-58.50	28.40
119	1.400	6.639	-60.47	29.07
120	1.450	6.671	-62.41	29.59
121	1.500	6.704	-64.35	28.09
122	1.550	6.739	-66.40	27.38
123	1.600	6.772	-68.39	29.28
124	1.650	6.805	-70.30	29.71
125	1.700	6.837	-72.24	29.80
126	1.750	6.869	-74.13	30.85
127	1.800	6.901	-76.01	29.30
128	1.850	6.935	-78.00	29.21
129	1.900	6.967	-79.90	29.28
130	1.950	7.001	-81.90	27.91
131	2.000	7.035	-83.90	28.06
132	2.050	7.068	-85.89	29.21
133	2.100	7.100	-87.80	29.62
134	2.150	7.133	-89.75	29.71
135	2.200	7.166	-91.66	28.60
136	2.250	7.200	-93.70	27.64
137	2.300	7.234	-95.70	27.17
138	2.350	7.270	-97.80	26.02
139	2.400	7.305	-99.90	26.18
140	2.450	7.341	-102.01	25.23
141	2.500	7.378	-104.19	25.37
142	2.550	7.413	-106.30	25.39
143	2.600	7.450	-108.49	24.42
144	2.650	7.488	-110.70	23.48
145	2.700	7.526	-113.00	22.81
146	2.750	7.565	-115.30	22.05
147	2.800	7.606	-117.70	21.33
148	2.850	7.646	-120.10	20.64
149	2.900	7.689	-122.59	20.67
150	2.950	7.729	-125.01	20.10
151	3.000	7.773	-127.59	18.81
152	3.050	7.817	-130.19	18.31
153	3.100	7.862	-132.87	17.44

62 DATA POINTS IN CURVE 3

CURVE 4 INITIAL VOLUME 50.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-m-phe	.20665	.00000	NO ELECTRODE	
Ni(II)	.10040	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.41330	-.05576	335.75000	.10000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
154	.000	5.202	28.00	3.94
155	.100	5.408	15.80	4.13
156	.200	5.610	3.90	4.50
157	.300	5.794	-7.01	5.76
158	.400	5.950	-16.26	7.97
159	.500	6.083	-24.13	10.34
160	.600	6.201	-31.10	12.60
161	.700	6.308	-37.40	14.24
162	.800	6.409	-43.40	15.97
163	.900	6.502	-48.90	17.55
164	1.000	6.593	-54.29	18.33
165	1.100	6.681	-59.49	18.49
166	1.200	6.771	-64.79	18.65
167	1.300	6.857	-69.91	19.48
168	1.400	6.943	-74.99	19.53
169	1.500	7.029	-80.10	18.67
170	1.600	7.119	-85.41	18.21
171	1.700	7.208	-90.66	18.56
172	1.800	7.296	-95.89	18.80
173	1.900	7.384	-101.10	17.78
174	2.000	7.477	-106.59	17.66
175	2.100	7.564	-111.75	21.43

176	2.200	7.642	-116.31	21.47
177	2.300	7.728	-121.41	18.95
178	2.400	7.814	-126.49	20.96
179	2.500	7.892	-131.14	22.18
180	2.600	7.973	-135.90	22.02
181	2.700	8.050	-140.50	23.51
182	2.800	8.125	-144.91	25.42
183	2.900	8.196	-149.11	25.92
184	3.000	8.269	-153.40	25.17
185	3.100	8.341	-157.70	25.63
186	3.200	8.412	-161.90	26.65
187	3.300	8.482	-166.01	27.22
188	3.400	8.551	-170.11	26.42
189	3.500	8.622	-174.33	26.51
190	3.600	8.691	-178.39	28.41
191	3.700	8.757	-182.30	28.95
192	3.800	8.824	-186.25	28.29
193	3.900	8.891	-190.21	29.80
194	4.000	8.953	-193.91	31.94
195	4.100	9.015	-197.54	32.71
196	4.200	9.075	-201.10	32.58
197	4.300	9.136	-204.70	34.08
198	4.400	9.192	-208.03	37.07
199	4.500	9.247	-211.26	37.51
200	4.600	9.301	-214.49	37.75
201	4.700	9.355	-217.66	39.25
202	4.800	9.406	-220.71	40.70
203	4.900	9.457	-223.70	42.09
204	5.000	9.506	-226.60	41.90
205	5.100	9.556	-229.59	41.54
206	5.200	9.606	-232.50	43.41
207	5.300	9.653	-235.31	44.59
208	5.400	9.700	-238.11	43.37
209	5.500	9.750	-241.03	41.74
210	5.600	9.800	-243.98	42.76
211	5.700	9.848	-246.83	42.70
212	5.800	9.898	-249.80	40.78
213	5.900	9.949	-252.84	40.04
214	6.000	10.001	-255.91	39.85
215	6.100	10.054	-259.00	38.87
216	6.200	10.108	-262.22	35.66
217	6.300	10.167	-265.70	33.85
218	6.400	10.226	-269.21	33.47

65 DATA POINTS IN CURVE 4

CURVE 5 INITIAL VOLUME 50.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-m-phe	.20348	.00000	NO ELECTRODE	
Ni(II)	.20228	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.40696	-.05470	311.19000	.10000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
219	.200	5.264	-.20	7.21
220	.400	5.538	-16.40	10.67
221	.500	5.652	-23.20	12.58
222	.600	5.761	-29.60	15.37
223	.700	5.850	-34.90	20.27
224	.800	5.930	-39.60	24.83
225	.900	5.999	-43.70	27.26
226	1.000	6.068	-47.80	29.30
227	1.100	6.131	-51.50	30.33
228	1.200	6.197	-55.40	30.28
229	1.304	6.261	-59.20	32.02
230	1.400	6.320	-62.70	33.29
231	1.500	6.378	-66.10	36.77
232	1.600	6.432	-69.30	37.78
233	1.700	6.486	-72.50	40.32
234	1.800	6.535	-75.40	42.35



235	1.900	6.586	-78.40	39.92
236	2.000	6.638	-81.50	40.06
237	2.100	6.689	-84.50	41.12
238	2.200	6.739	-87.50	40.85
239	2.300	6.790	-90.50	41.78
240	2.400	6.839	-93.40	42.79
241	2.504	6.890	-96.40	43.62
242	2.600	6.936	-99.10	43.62
243	2.700	6.985	-102.00	41.67
244	2.800	7.035	-105.00	40.98
245	2.900	7.086	-108.00	40.06
246	3.000	7.138	-111.10	40.14
247	3.100	7.189	-114.10	40.64
248	3.208	7.245	-117.40	40.02
249	3.300	7.292	-120.20	41.21
250	3.400	7.342	-123.15	41.20
251	3.500	7.394	-126.20	39.55
252	3.604	7.449	-129.45	38.45
253	3.700	7.500	-132.50	38.90
254	3.800	7.552	-135.60	38.74
255	3.900	7.607	-138.80	37.54
256	4.000	7.661	-142.00	39.54
257	4.100	7.711	-145.00	40.19
258	4.200	7.764	-148.10	41.12
259	4.300	7.813	-151.00	41.53
260	4.400	7.865	-154.10	37.54
261	4.500	7.921	-157.40	37.17
262	4.600	7.975	-160.60	36.26
263	4.700	8.033	-164.00	36.52
264	4.900	8.142	-170.45	39.17
265	5.104	8.248	-176.75	38.82
266	5.300	8.355	-183.10	36.02
267	5.500	8.470	-189.90	34.83
268	5.704	8.588	-196.85	35.39
269	5.912	8.706	-203.85	34.87
270	6.104	8.819	-210.50	33.65

52 DATA POINTS IN CURVE 5

CURVE 6 INITIAL VOLUME 50.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-m-phe	.14895	.00000	NO ELECTRODE	
Ni(II)	.15171	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.29790	-.07850	351.81000	.10000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
271	.000	5.016	55.10	2.33
272	.074	5.220	43.00	2.24
273	.150	5.435	30.30	2.26
274	.224	5.633	18.60	2.68
275	.302	5.817	7.70	3.78
276	.374	5.954	-.40	5.82
277	.450	6.070	-7.30	8.14
278	.500	6.140	-11.40	8.86
279	.552	6.209	-15.50	9.53
280	.600	6.270	-19.10	10.66
281	.650	6.329	-22.60	11.68
282	.700	6.386	-26.00	12.22
283	.750	6.442	-29.30	12.77
284	.800	6.496	-32.50	14.31
285	.850	6.545	-35.40	17.02
286	.900	6.591	-38.10	16.78
287	.952	6.642	-41.10	15.96
288	1.000	6.687	-43.80	16.61
289	1.050	6.735	-46.60	16.63
290	1.100	6.782	-49.40	16.45
291	1.150	6.829	-52.20	17.79
292	1.202	6.875	-54.90	18.19
293	1.250	6.919	-57.50	19.28

294	1.324	6.981	-61.20	19.01
295	1.400	7.051	-65.30	16.69
296	1.478	7.125	-69.70	17.37
297	1.552	7.191	-73.60	17.27
298	1.624	7.260	-77.70	16.66
299	1.702	7.331	-81.90	18.89
300	1.774	7.394	-85.60	16.85
301	1.852	7.472	-90.20	16.26
302	1.926	7.539	-94.20	16.02
303	2.002	7.617	-98.80	13.31

### Sistema H<sub>2</sub>sal-m-phen-Co(II)

CURVE 1 INITIAL VOLUME 100.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-m-phe	.30127	.00000	NO ELECTRODE	
Co(II)	.30120	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.60253	-.07850	321.81000	.20000

POINT	TITRE	-LOG 3	E.M.F.	WEIGHT
1	.700	6.368	-54.91	10.80
2	.800	6.457	-60.20	12.89
3	.900	6.532	-64.60	14.51
4	1.000	6.603	-68.79	15.22
5	1.100	6.667	-72.60	16.29
6	1.200	6.726	-76.11	17.31
7	1.300	6.780	-79.29	18.16
8	1.400	6.831	-82.30	18.36
9	1.500	6.882	-85.30	18.63
10	1.600	6.929	-88.10	19.57
11	1.700	6.971	-90.60	20.08
12	1.800	7.014	-93.10	19.97
13	1.900	7.056	-95.60	20.08
14	2.000	7.096	-98.00	20.84
15	2.100	7.132	-100.10	21.15
16	2.200	7.169	-102.31	20.92
17	2.300	7.206	-104.50	20.92
18	2.400	7.243	-106.70	21.21
19	2.500	7.277	-108.71	21.71
20	2.600	7.310	-110.64	21.65
21	2.700	7.344	-112.65	21.60
22	2.800	7.377	-114.60	21.61
23	2.900	7.411	-116.60	21.75
24	3.000	7.442	-118.47	21.89
25	3.100	7.475	-120.40	21.62
26	3.200	7.509	-122.40	21.68
27	3.300	7.541	-124.30	21.89
28	3.400	7.573	-126.19	21.85
29	3.500	7.605	-128.11	21.70
30	3.600	7.639	-130.09	21.53
31	3.700	7.673	-132.09	21.78
32	3.800	7.704	-133.95	21.88
33	3.900	7.737	-135.90	21.60
34	4.000	7.771	-137.90	21.52
35	4.100	7.805	-139.90	21.67
36	4.200	7.837	-141.84	21.57
37	4.300	7.872	-143.89	21.44
38	4.400	7.906	-145.91	21.37
39	4.500	7.942	-148.00	21.40
40	4.600	7.975	-150.00	21.60
41	4.700	8.009	-151.99	21.54
42	4.800	8.043	-154.01	21.47
43	4.900	8.077	-156.03	21.30
44	5.000	8.111	-158.00	23.37
45	5.100	8.126	-158.90	23.04
46	5.200	8.163	-161.10	20.59
47	5.300	8.200	-163.31	20.94

48	5.400	8.237	-165.50	20.97
49	5.500	8.274	-167.69	21.09
50	5.600	8.311	-169.84	20.77
51	5.700	8.351	-172.20	20.46
52	5.800	8.390	-174.50	20.84
53	5.900	8.427	-176.71	20.62
54	6.000	8.468	-179.12	20.29
55	6.100	8.508	-181.50	20.33
56	6.200	8.548	-183.90	20.50
57	6.300	8.587	-186.20	20.46
58	6.400	8.628	-188.61	20.11

58 DATA POINTS IN CURVE 1

CURVE 2 INITIAL VOLUME 100.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-m-phe	.20285	.00000	NO ELECTRODE	
Co(II)	.20080	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.40570	-.07850	318.11000	.20000

POINT	TITRE	-LOG 3	E.M.F.	WEIGHT
-------	-------	--------	--------	--------

59	1.000	6.922	-91.38	12.93
60	1.100	7.000	-96.00	14.06
61	1.200	7.071	-100.20	15.15
62	1.300	7.135	-104.01	17.33
63	1.400	7.188	-107.10	16.33
64	1.500	7.259	-111.30	15.34
65	1.600	7.318	-114.80	17.42
66	1.700	7.372	-118.00	17.98
67	1.800	7.425	-121.11	17.90
68	1.900	7.478	-124.29	17.99
69	2.000	7.530	-127.32	18.55
70	2.100	7.578	-130.21	18.80
71	2.200	7.627	-133.10	18.60
72	2.300	7.677	-136.07	18.49
73	2.400	7.727	-139.00	18.83
74	2.500	7.774	-141.80	19.10
75	2.600	7.822	-144.60	18.87
76	2.700	7.871	-147.51	18.51
77	2.800	7.921	-150.49	18.53
78	2.900	7.970	-153.39	18.92
79	3.000	8.018	-156.20	18.73
80	3.100	8.068	-159.19	18.33
81	3.200	8.119	-162.19	18.53
82	3.300	8.168	-165.10	18.72
83	3.400	8.217	-168.01	18.57
84	3.500	8.268	-171.00	18.21
85	3.600	8.320	-174.10	17.99
86	3.700	8.373	-177.20	18.33
87	3.800	8.423	-180.16	18.27
88	3.900	8.476	-183.29	17.97
89	4.000	8.528	-186.39	18.02
90	4.100	8.581	-189.50	18.20
91	4.200	8.631	-192.50	18.56

33 DATA POINTS IN CURVE 2

CURVE 3 INITIAL VOLUME 50.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-m-phe	.10538	.00000	NO ELECTRODE	
Co(II)	.20080	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.21076	-.05576	332.41000	.20000

POINT	TITRE	-LOG 3	E.M.F.	WEIGHT
-------	-------	--------	--------	--------

92	.400	6.207	-34.80	5.98
93	.450	6.279	-39.03	7.02

94	.500	6.343	-42.80	8.11
95	.550	6.402	-46.30	8.70
96	.600	6.458	-49.65	9.34
97	.650	6.511	-52.76	10.32
98	.700	6.560	-55.65	10.80
99	.750	6.608	-58.51	11.00
100	.800	6.654	-61.25	12.03
101	.850	6.696	-63.71	12.97
102	.900	6.736	-66.10	13.29
103	.950	6.775	-68.41	13.53
104	1.000	6.814	-70.69	14.12
105	1.050	6.850	-72.80	14.70
106	1.100	6.885	-74.89	15.00
107	1.150	6.919	-76.90	14.90
108	1.200	6.954	-78.99	15.16
109	1.250	6.987	-80.91	15.88
110	1.300	7.019	-82.80	16.05
111	1.350	7.050	-84.65	16.11
112	1.400	7.081	-86.51	16.26
113	1.450	7.112	-88.30	16.90
114	1.500	7.140	-90.00	16.83
115	1.550	7.171	-91.80	16.39
116	1.600	7.201	-93.60	16.58
117	1.650	7.231	-95.36	16.78
118	1.700	7.260	-97.10	16.93
119	1.750	7.289	-98.80	17.44
120	1.800	7.316	-100.41	17.51
121	1.850	7.345	-102.09	17.11
122	1.900	7.373	-103.79	17.17
123	1.950	7.402	-105.47	17.11
124	2.000	7.431	-107.20	16.64
125	2.050	7.461	-108.99	16.73
126	2.100	7.490	-110.69	17.48
127	2.150	7.517	-112.30	17.39
128	2.200	7.546	-114.01	16.92
129	2.250	7.575	-115.70	18.26
130	2.300	7.599	-117.15	16.78
131	2.350	7.634	-119.20	15.40
132	2.400	7.665	-121.01	16.23
133	2.450	7.697	-122.90	16.14
134	2.500	7.727	-124.70	16.51
135	2.550	7.757	-126.50	16.51
136	2.600	7.788	-128.30	16.18
137	2.650	7.820	-130.19	15.63

46 DATA POINTS IN CURVE 3

CURVE 4 INITIAL VOLUME 51.20  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-m-phen	.20633	.00000	NO ELECTRODE	
Co(II)	.10040	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.41266	-.05576	338.43000	.20000
5.4000	-231.2000			

POINT	TITRE	-LOG 3	E.M.F.	WEIGHT
138	.300	6.206	-28.70	3.87
139	.400	6.383	-39.19	5.60
140	.500	6.521	-47.31	7.94
141	.600	6.635	-54.11	9.60
142	.700	6.737	-60.09	11.03
143	.800	6.826	-65.41	12.42
144	.900	6.907	-70.20	13.61
145	1.000	6.982	-74.61	14.44
146	1.100	7.053	-78.80	14.79
147	1.200	7.122	-82.89	15.54
148	1.300	7.185	-86.60	16.37
149	1.400	7.246	-90.20	16.67
150	1.500	7.305	-93.70	16.68
151	1.600	7.365	-97.26	16.71
152	1.700	7.423	-100.70	17.34

153	1.800	7.478	-103.93	17.66
154	1.900	7.533	-107.20	17.31
155	2.000	7.590	-110.59	17.08
156	2.100	7.648	-113.99	17.10
157	2.200	7.705	-117.39	17.15
158	2.300	7.763	-120.80	16.50
159	2.400	7.825	-124.49	17.01
160	2.500	7.880	-127.71	16.79
161	2.600	7.944	-131.54	15.80
162	2.700	8.007	-135.26	15.92
163	2.800	8.072	-139.09	15.88
164	2.900	8.134	-142.79	16.56
165	3.000	8.194	-146.30	16.35
166	3.100	8.258	-150.10	15.85
167	3.200	8.322	-153.91	15.24
168	3.300	8.393	-158.09	14.74
169	3.400	8.462	-162.19	14.98
170	3.500	8.532	-166.30	14.79
171	3.600	8.603	-170.51	14.45
172	3.700	8.676	-174.80	14.61
173	3.800	8.745	-178.91	15.14
174	3.900	8.813	-182.90	15.26
175	4.000	8.880	-186.90	15.33
176	4.100	8.946	-190.79	16.02
177	4.200	9.007	-194.39	16.68
178	4.300	9.066	-197.90	16.76
179	4.400	9.125	-201.40	16.89
180	4.500	9.183	-204.80	17.39
181	4.600	9.237	-208.00	18.12
182	4.700	9.288	-211.01	18.25
183	4.800	9.340	-214.10	18.17
184	4.900	9.391	-217.11	18.56
185	5.000	9.440	-220.00	18.89
186	5.200	9.534	-225.60	19.09
187	5.300	9.582	-228.40	19.03
188	5.400	9.629	-231.20	19.03

51 DATA POINTS IN CURVE 4

CURVE 5 INITIAL VOLUME 50.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-m-phe	.19652	.00000	NO ELECTRODE	
Co(II)	.10040	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.39304	-.05576	335.87000	.20000

POINT	TITRE	-LOG 3	E.M.F.	WEIGHT
189	.300	6.222	-32.20	3.95
190	.400	6.398	-42.60	5.65
191	.500	6.535	-50.70	7.92
192	.600	6.650	-57.51	9.69
193	.700	6.749	-63.40	11.03
194	.800	6.841	-68.80	12.41
195	.900	6.920	-73.50	13.79
196	1.000	6.994	-77.90	14.44
197	1.100	7.065	-82.09	14.78
198	1.200	7.135	-86.20	15.35
199	1.300	7.199	-89.99	16.39
200	1.400	7.258	-93.51	16.68
201	1.500	7.319	-97.10	16.41
202	1.600	7.380	-100.70	16.78
203	1.700	7.437	-104.10	17.15
204	1.800	7.495	-107.50	17.11
205	1.900	7.552	-110.90	16.99
206	2.000	7.610	-114.35	17.07
207	2.100	7.667	-117.71	17.23
208	2.200	7.724	-121.09	17.14
209	2.300	7.782	-124.51	16.73
210	2.400	7.843	-128.11	16.41
211	2.500	7.904	-131.70	16.62
212	2.600	7.963	-135.20	16.97

213 2.700 8.021 -138.61 16.92  
 214 2.800 8.080 -142.11 16.95  
 215 2.900 8.137 -145.50 17.30  
 27 DATA POINTS IN CURVE 5

**Sistema H<sub>2</sub>sal-m-phen-Zn(II) DMSO 80% 0.1 NaClO<sub>4</sub>**

CURVE 1 INITIAL VOLUME 71.00  
 TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
salmphen	.10475	.00000	NO ELECTRODE	
Zn(II)	.09616	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.21950	-.07600	310.41000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
1	.200	6.317	-63.28	1.43
2	.250	6.475	-72.61	1.98
3	.300	6.605	-80.31	2.81
4	.350	6.715	-86.81	3.64
5	.400	6.812	-92.55	4.26
6	.450	6.901	-97.84	5.25
7	.500	6.977	-102.31	6.08
8	.550	7.051	-106.70	6.83
9	.600	7.115	-110.52	7.17
10	.650	7.184	-114.58	7.69
11	.700	7.242	-118.03	8.18
12	.750	7.306	-121.79	7.93
13	.800	7.363	-125.18	10.85
14	.850	7.407	-127.76	9.57
15	.900	7.471	-131.53	8.58
16	.950	7.521	-134.50	10.24
17	1.000	7.573	-137.60	10.49
18	1.050	7.619	-140.31	12.15
19	1.100	7.660	-142.74	13.59

19 DATA POINTS IN CURVE 1

CURVE 2 INITIAL VOLUME 70.70  
 TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
salmphen	.22340	.00000	NO ELECTRODE	
Zn(II)	.06727	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.45420	-.07600	313.79000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
20	.200	6.285	-58.00	2.14
21	.250	6.413	-65.61	2.79
22	.300	6.523	-72.10	3.64
23	.350	6.619	-77.80	4.53
24	.400	6.704	-82.79	5.36
25	.450	6.782	-87.40	6.25
26	.500	6.851	-91.50	6.94
27	.550	6.919	-95.50	7.41
28	.600	6.981	-99.20	7.98
29	.650	7.042	-102.80	8.69
30	.700	7.098	-106.10	8.77
31	.750	7.157	-109.60	8.88
32	.800	7.211	-112.79	9.76
33	.850	7.263	-115.90	9.83
34	.900	7.316	-119.01	9.88
35	.950	7.368	-122.09	9.88
36	1.000	7.421	-125.20	9.76
37	1.050	7.473	-128.30	10.32
38	1.100	7.522	-131.20	10.28

39	1.150	7.574	-134.30	9.98
40	1.200	7.625	-137.30	10.28
41	1.250	7.676	-140.30	10.31
42	1.300	7.727	-143.30	9.85
43	1.350	7.781	-146.49	9.60
44	1.400	7.833	-149.60	9.86
45	1.450	7.886	-152.70	9.83
46	1.500	7.938	-155.81	9.85
47	1.550	7.990	-158.90	9.88
48	1.600	8.043	-162.00	9.82
49	1.650	8.095	-165.10	10.08
50	1.700	8.146	-168.10	10.05
51	1.750	8.198	-171.20	10.01
52	1.800	8.249	-174.20	10.25
53	1.850	8.300	-177.20	10.41
54	1.900	8.349	-180.10	10.86
55	1.950	8.396	-182.89	11.58
56	2.000	8.440	-185.50	11.97
57	2.050	8.484	-188.10	12.53
58	2.100	8.524	-190.49	13.62

39 DATA POINTS IN CURVE 2

CURVE 3 INITIAL VOLUME 72.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
salmphen	.11390	.00000	NO ELECTRODE	
Zn(II)	.19227	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.24878	-.07600	308.09000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
59	.450	6.307	-65.00	4.59
60	.500	6.393	-70.11	5.08
61	.550	6.474	-74.90	5.76
62	.600	6.547	-79.20	7.12
63	.650	6.609	-82.90	7.91
64	.700	6.672	-86.59	8.42
65	.750	6.728	-89.91	9.12
66	.800	6.783	-93.20	9.72
67	.850	6.834	-96.19	10.32
68	.900	6.885	-99.21	10.14
69	.950	6.936	-102.21	10.60
70	1.000	6.983	-105.03	11.18
71	1.050	7.030	-107.79	11.36
72	1.100	7.076	-110.50	11.73
73	1.150	7.120	-113.10	12.24
74	1.200	7.162	-115.60	12.93
75	1.250	7.202	-117.95	13.32
76	1.300	7.242	-120.31	13.18
77	1.350	7.282	-122.69	12.80
78	1.400	7.323	-125.10	13.87
79	1.450	7.355	-126.99	19.26
80	1.500	7.369	-127.83	24.61

22 DATA POINTS IN CURVE 3

CURVE 4 INITIAL VOLUME 70.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
salmphen	.22530	.00000	NO ELECTRODE	
Zn(II)	.09617	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.46060	-.07600	316.59000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
81	.300	6.313	-56.90	3.44
82	.350	6.411	-62.70	4.49
83	.400	6.494	-67.59	5.64
84	.450	6.570	-72.05	6.41

85	.500	6.639	-76.14	7.11
86	.550	6.704	-79.99	7.91
87	.600	6.763	-83.50	8.77
88	.650	6.819	-86.82	9.39
89	.700	6.872	-89.96	9.93
90	.750	6.924	-92.99	10.39
91	.800	6.973	-95.89	10.85
92	.850	7.020	-98.70	11.35
93	.900	7.065	-101.39	11.54
94	.950	7.111	-104.10	11.74
95	1.000	7.155	-106.70	12.00
96	1.050	7.199	-109.29	12.61
97	1.100	7.240	-111.69	12.51
98	1.150	7.284	-114.29	12.24
99	1.200	7.325	-116.73	13.48
100	1.250	7.363	-118.97	13.49
101	1.300	7.404	-121.39	12.64
102	1.350	7.445	-123.86	12.99
103	1.400	7.485	-126.19	13.43
104	1.450	7.524	-128.53	13.21
105	1.500	7.564	-130.90	13.46
106	1.550	7.603	-133.19	12.91
107	1.600	7.645	-135.70	13.23
108	1.650	7.683	-137.90	13.57
109	1.700	7.723	-140.29	13.93
110	1.750	7.758	-142.37	14.28
111	1.800	7.798	-144.71	12.51
112	1.850	7.841	-147.27	12.97
113	1.900	7.879	-149.52	13.35
114	1.950	7.920	-151.96	13.28
115	2.000	7.958	-154.20	13.73
116	2.050	7.998	-156.53	13.20
117	2.100	8.038	-158.90	13.37
118	2.150	8.077	-161.20	13.34
119	2.200	8.117	-163.59	12.75
120	2.250	8.158	-166.00	14.46
121	2.300	8.190	-167.89	15.43
122	2.350	8.225	-169.98	15.37
123	2.400	8.256	-171.81	16.46
124	2.450	8.286	-173.62	16.58
125	2.500	8.317	-175.41	15.91
126	2.550	8.351	-177.41	15.13
127	2.600	8.385	-179.45	14.89

47 DATA POINTS IN CURVE 4

CURVE 5 INITIAL VOLUME 70.90  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
salmphen	.26360	.00000	NO ELECTRODE	
Zn(II)	.08649	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.53719	-.07600	313.03000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
128	.300	6.302	-59.80	3.89
129	.350	6.395	-65.31	4.69
130	.400	6.478	-70.20	5.87
131	.450	6.549	-74.40	6.89
132	.500	6.617	-78.39	7.28
133	.550	6.681	-82.20	7.76
134	.600	6.742	-85.80	8.93
135	.650	6.795	-88.95	9.72
136	.700	6.849	-92.13	9.64
137	.750	6.901	-95.23	10.12
138	.800	6.951	-98.17	11.02
139	.850	6.997	-100.90	11.26
140	.900	7.045	-103.71	11.32
141	.950	7.090	-106.40	11.27
142	1.000	7.137	-109.20	11.74
143	1.050	7.180	-111.71	12.33
144	1.100	7.224	-114.30	12.29



145	1.150	7.266	-116.80	12.20
146	1.200	7.310	-119.40	12.50
147	1.250	7.350	-121.79	13.14
148	1.300	7.391	-124.21	12.54
149	1.350	7.435	-126.78	11.86
150	1.400	7.479	-129.41	12.51
151	1.450	7.519	-131.80	12.55
152	1.500	7.563	-134.40	12.47
153	1.550	7.604	-136.81	12.55
154	1.600	7.648	-139.41	11.96
155	1.650	7.692	-142.00	12.03
156	1.700	7.736	-144.60	12.04
157	1.750	7.780	-147.19	12.05
158	1.800	7.824	-149.80	11.71
159	1.850	7.869	-152.51	11.44
160	1.900	7.915	-155.21	11.83
161	1.950	7.959	-157.80	11.82
162	2.000	8.004	-160.47	12.27
163	2.050	8.045	-162.92	12.15
164	2.100	8.091	-165.61	11.05

CURVE 6 INITIAL VOLUME 100.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

	REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
	salmphen	.20630	.00000	NO ELECTRODE	
	Zn(II)	.19226	.00000	NO ELECTRODE	
	HIDROGENO	.43760	-.07850	312.95000	.20000
POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT	
165	.500	6.228	-55.50	5.70	
166	.600	6.377	-64.30	6.54	
167	.700	6.512	-72.30	7.87	
168	.800	6.626	-79.01	9.98	
169	.900	6.722	-84.70	11.57	
170	1.000	6.810	-89.90	12.39	
171	1.100	6.893	-94.80	13.25	
172	1.200	6.969	-99.30	14.41	
173	1.300	7.038	-103.42	15.17	
174	1.400	7.106	-107.41	15.26	
175	1.500	7.173	-111.40	15.48	
176	1.600	7.237	-115.20	16.33	
177	1.700	7.297	-118.70	17.02	
178	1.800	7.354	-122.10	17.10	
179	1.900	7.412	-125.50	17.17	
180	2.000	7.467	-128.80	17.87	
181	2.100	7.518	-131.79	18.85	
182	2.200	7.564	-134.51	19.73	

### Sistema H<sub>2</sub>sal-2,4-toluen-Cu(II) 0.1 NaClO<sub>4</sub> (80% DMSO)

CURVE 1 INITIAL VOLUME 50.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

	REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
	sal-2,4-t	.10606	.00000	NO ELECTRODE	
	Cu(II)	.19826	.00000	NO ELECTRODE	
	HIDROGENO	.26212	-.05576	328.45000	.20000
POINT	TITRE	-LOG 3	E.M.F.	WEIGHT	
1	.000	3.449	124.39	22.22	
2	.050	3.464	123.50	22.16	
3	.100	3.480	122.60	22.12	
4	.150	3.495	121.70	22.16	

5	.200	3.510	120.81	22.17
6	.250	3.525	119.91	22.06
7	.300	3.541	118.99	22.05
8	.350	3.556	118.10	22.50
9	.400	3.569	117.30	22.41
10	.450	3.584	116.40	22.37
11	.500	3.598	115.59	22.45
12	.550	3.613	114.71	22.40
13	.600	3.627	113.90	22.72
14	.650	3.640	113.11	22.69
15	.700	3.654	112.29	22.33
16	.750	3.669	111.40	22.40
17	.800	3.683	110.60	22.72
18	.850	3.696	109.80	22.66
19	.900	3.710	108.99	22.58
20	.950	3.724	108.17	22.69
21	1.050	3.750	106.60	22.76
22	1.100	3.764	105.80	22.67
23	1.150	3.777	104.99	22.37
24	1.200	3.792	104.10	22.36
25	1.300	3.821	102.40	22.44
26	1.400	3.850	100.71	22.42
27	1.500	3.878	99.01	22.40
28	1.600	3.907	97.32	22.55
29	1.700	3.934	95.70	22.53
30	1.800	3.963	94.00	22.41
31	1.900	3.992	92.31	22.41
32	2.000	4.021	90.60	22.39
33	2.100	4.050	88.89	22.29
34	2.200	4.080	87.11	22.15
35	2.300	4.110	85.30	21.97
36	2.400	4.142	83.40	21.83
37	2.500	4.175	81.49	21.70
38	2.600	4.208	79.50	21.62
39	2.700	4.242	77.50	21.10
40	2.800	4.281	75.20	20.58
41	2.900	4.320	72.90	20.55
42	3.000	4.360	70.50	19.89
43	3.100	4.406	67.81	18.98
44	3.200	4.455	64.89	18.31
45	3.300	4.507	61.80	18.14
46	3.400	4.560	58.69	17.39
47	3.500	4.621	55.09	15.49
48	3.600	4.692	50.89	14.17
49	3.700	4.768	46.40	13.48
50	3.800	4.849	41.61	12.48
51	3.900	4.938	36.30	10.80
52	4.000	5.042	30.20	9.77
53	4.100	5.148	23.90	9.39
54	4.200	5.259	17.31	8.88

54 DATA POINTS IN CURVE 1

CURVE 2 INITIAL VOLUME 50.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-2,4-t	.10090	.00000	NO ELECTRODE	
Cu(II)	.09913	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.22730	-.05600	296.56000	.20000

POINT	TITRE	-LOG 3	E.M.F.	WEIGHT
55	.000	3.774	73.29	21.93
56	.050	3.789	72.40	22.44
57	.100	3.803	71.60	22.41
58	.150	3.818	70.70	22.42
59	.200	3.832	69.89	22.15
60	.250	3.848	68.90	21.76
61	.300	3.864	67.97	21.59
62	.350	3.882	66.91	21.23
63	.400	3.899	65.90	21.78
64	.450	3.915	64.98	22.08

65	.500	3.930	64.07	22.22
66	.550	3.945	63.19	21.95
67	.600	3.962	62.20	21.53
68	.650	3.979	61.20	21.55
69	.700	3.995	60.20	21.51
70	.750	4.012	59.19	21.46
71	.800	4.029	58.20	22.23
72	.850	4.043	57.39	22.18
73	.900	4.060	56.40	21.80
74	.950	4.075	55.49	21.84
75	1.000	4.092	54.50	21.88
76	1.050	4.107	53.60	21.89
77	1.100	4.124	52.60	21.50
78	1.150	4.141	51.60	21.58
79	1.200	4.158	50.60	21.39
80	1.250	4.175	49.55	21.27
81	1.300	4.193	48.53	21.75
82	1.350	4.208	47.60	21.85
83	1.400	4.225	46.60	21.22
84	1.450	4.244	45.50	20.89
85	1.500	4.262	44.40	20.95
86	1.550	4.281	43.30	20.94
87	1.600	4.300	42.20	21.04
88	1.650	4.318	41.11	20.60
89	1.700	4.339	39.89	20.18
90	1.750	4.359	38.69	20.37
91	1.800	4.379	37.50	20.37
92	1.850	4.400	36.29	19.96
93	1.900	4.422	34.99	19.68
94	1.950	4.444	33.69	19.40
95	2.000	4.467	32.29	18.64
96	2.050	4.492	30.80	18.65
97	2.100	4.516	29.39	19.08
98	2.150	4.540	28.00	19.07
99	2.200	4.563	26.60	19.13
100	2.250	4.587	25.20	18.44
101	2.300	4.614	23.60	17.32
102	2.350	4.643	21.89	16.83
103	2.400	4.673	20.10	15.88
104	2.450	4.707	18.10	14.84
105	2.500	4.742	16.01	14.95
106	2.550	4.776	14.00	14.97
107	2.600	4.812	11.89	14.47
108	2.650	4.849	9.70	13.36
109	2.700	4.891	7.20	12.02
110	2.750	4.937	4.49	10.64
111	2.800	4.990	1.39	9.13

57 DATA POINTS IN CURVE 2

CURVE 3 INITIAL VOLUME 50.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-2,4-t	.12484	.00000	NO ELECTRODE	
Cu(II)	.12392	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.28093	-.05600	301.79000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
112	.000	3.703	82.70	22.27
113	.100	3.732	81.00	22.54
114	.200	3.759	79.40	22.57
115	.300	3.788	77.70	22.36
116	.400	3.817	76.00	22.52
117	.500	3.844	74.40	22.85
118	.600	3.869	72.90	22.83
119	.700	3.896	71.30	22.66
120	.800	3.923	69.70	22.66
121	.900	3.950	68.10	22.82
122	1.000	3.976	66.60	22.93
123	1.100	4.002	65.06	22.65
124	1.200	4.030	63.41	22.72

125	1.300	4.055	61.90	22.84
126	1.400	4.082	60.31	22.68
127	1.500	4.109	58.70	22.54
128	1.600	4.138	57.01	22.38
129	1.700	4.166	55.31	22.57
130	1.800	4.194	53.71	22.57
131	1.900	4.222	52.00	22.23
132	2.000	4.253	50.20	22.09
133	2.100	4.283	48.39	22.16
134	2.200	4.314	46.60	22.03
135	2.300	4.346	44.70	21.68
136	2.400	4.380	42.69	21.36
137	2.500	4.415	40.59	21.27
138	2.600	4.451	38.50	21.22
139	2.700	4.488	36.30	20.31
140	2.800	4.532	33.71	19.60
141	2.900	4.576	31.10	19.56
142	3.000	4.622	28.39	18.93
143	3.100	4.672	25.39	17.81
144	3.200	4.730	22.00	16.27
145	3.300	4.795	18.11	15.40
146	3.400	4.863	14.10	14.46
147	3.500	4.940	9.57	13.04

36 DATA POINTS IN CURVE 3

CURVE 4 INITIAL VOLUME 50.00  
 TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-2,4-t	.20060	.00000	NO ELECTRODE	
Cu(II)	.19826	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.45120	-.05600	303.23000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
148	.050	3.604	90.00	24.52
149	.100	3.611	89.60	24.22
150	.150	3.620	89.10	24.21
151	.200	3.626	88.71	24.43
152	.250	3.633	88.30	24.18
153	.300	3.642	87.80	24.11
154	.350	3.649	87.35	24.18
155	.400	3.657	86.87	24.10
156	.450	3.665	86.40	24.29
157	.500	3.672	86.01	24.42
158	.550	3.679	85.60	24.16
159	.600	3.687	85.10	24.22
160	.650	3.694	84.70	24.24
161	.700	3.702	84.20	24.00
162	.750	3.711	83.71	24.22
163	.800	3.718	83.29	24.21
164	.850	3.726	82.80	24.08
165	.900	3.734	82.33	24.24
166	.950	3.741	81.91	24.30
167	1.000	3.749	81.47	24.20
168	1.050	3.757	81.00	24.08
169	1.100	3.765	80.50	24.03
170	1.150	3.773	80.00	24.04
171	1.200	3.782	79.50	24.04
172	1.250	3.790	79.00	24.06
173	1.300	3.799	78.51	24.03
174	1.350	3.807	78.01	24.22
175	1.400	3.814	77.60	24.22
176	1.450	3.822	77.10	24.01
177	1.500	3.831	76.60	24.04
178	1.550	3.840	76.09	23.84
179	1.600	3.849	75.51	23.84
180	1.650	3.858	75.00	24.04
181	1.700	3.866	74.50	24.02
182	1.750	3.875	74.00	24.20
183	1.800	3.882	73.57	24.06
184	1.850	3.892	73.01	23.86

185	1.900	3.900	72.50	24.04
186	1.950	3.909	72.00	24.04
187	2.000	3.917	71.49	23.89
188	2.050	3.927	70.93	23.84
189	2.100	3.936	70.41	24.16
190	2.150	3.943	69.97	24.02
191	2.200	3.953	69.40	23.89
192	2.250	3.961	68.91	24.06
193	2.300	3.970	68.40	24.04
194	2.350	3.978	67.90	23.82
195	2.400	3.988	67.30	23.82
196	2.450	3.997	66.79	23.85
197	2.500	4.007	66.20	23.84
198	2.550	4.015	65.70	24.07
199	2.600	4.024	65.20	24.07
200	2.650	4.032	64.70	23.81
201	2.700	4.042	64.10	23.85
202	2.750	4.051	63.60	23.88
203	2.800	4.061	63.00	23.57
204	2.850	4.071	62.40	23.88
205	2.900	4.079	61.90	23.85
206	2.950	4.090	61.30	23.82
207	3.000	4.098	60.79	23.88
208	3.050	4.108	60.20	23.63
209	3.100	4.118	59.61	23.85
210	3.150	4.127	59.09	23.83
211	3.200	4.137	58.49	23.61
212	3.250	4.147	57.89	23.64
213	3.300	4.157	57.29	23.64
214	3.350	4.167	56.69	23.63
215	3.400	4.178	56.09	23.67
216	3.450	4.188	55.50	23.64
217	3.500	4.198	54.89	23.55

70 DATA POINTS IN CURVE 4

CURVE 5 INITIAL VOLUME 50.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-2,4-t	.14840	.00000	NO ELECTRODE	
Cu(II)	.14863	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.33430	-.05600	302.43000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
218	.000	3.682	84.59	24.01
219	.100	3.700	83.56	23.95
220	.200	3.718	82.50	23.74
221	.300	3.739	81.26	23.48
222	.400	3.760	79.99	23.52
223	.500	3.781	78.76	23.64
224	.600	3.801	77.57	23.59
225	.700	3.822	76.30	23.42
226	.800	3.845	74.99	23.35
227	.900	3.866	73.70	23.81
228	1.000	3.883	72.70	23.78
229	1.100	3.905	71.39	23.36
230	1.200	3.927	70.10	23.44
231	1.300	3.949	68.79	23.28
232	1.400	3.973	67.40	23.30
233	1.500	3.995	66.10	23.44
234	1.600	4.017	64.80	23.41
235	1.700	4.039	63.48	23.28
236	1.800	4.063	62.10	23.33
237	1.900	4.084	60.80	23.32
238	2.000	4.108	59.40	23.18
239	2.100	4.132	58.00	23.04
240	2.200	4.157	56.50	23.04
241	2.300	4.181	55.10	23.22
242	2.400	4.205	53.69	22.93
243	2.500	4.231	52.11	22.80
244	2.600	4.257	50.60	22.81

245	2.700	4.284	49.00	22.70
246	2.800	4.311	47.41	22.56
247	2.900	4.340	45.70	22.25
248	3.000	4.370	43.91	22.11
249	3.100	4.401	42.10	22.14
250	3.200	4.431	40.29	21.89
251	3.300	4.465	38.30	21.24
252	3.400	4.502	36.11	20.90
253	3.500	4.539	33.89	20.82
254	3.600	4.578	31.60	20.40
255	3.700	4.620	29.10	19.54
256	3.800	4.668	26.30	18.47
257	3.900	4.720	23.20	18.12
258	4.000	4.773	20.09	17.25
259	4.100	4.835	16.40	15.33
260	4.200	4.908	12.11	13.27
261	4.300	4.994	7.00	11.27

44 DATA POINTS IN CURVE 5

CURVE 6 INITIAL VOLUME 50.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-2,4-t	.20030	.00000	NO ELECTRODE	
Cu(II)	.09913	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.42561	-.05576	331.61000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
262	.000	3.853	103.69	23.89
263	.100	3.871	102.59	23.81
264	.200	3.891	101.45	23.76
265	.300	3.910	100.30	23.69
266	.400	3.930	99.10	23.62
267	.500	3.951	97.90	23.70
268	.600	3.970	96.74	23.64
269	.700	3.991	95.50	23.58
270	.800	4.011	94.30	23.63
271	.900	4.032	93.08	23.53
272	1.000	4.054	91.80	23.44
273	1.100	4.076	90.51	23.43
274	1.200	4.098	89.20	23.28
275	1.300	4.121	87.81	23.30
276	1.400	4.143	86.50	23.31
277	1.500	4.167	85.10	23.17
278	1.600	4.191	83.69	23.08
279	1.700	4.216	82.21	22.93
280	1.800	4.241	80.70	22.94
281	1.900	4.267	79.19	22.67
282	2.000	4.295	77.50	22.45
283	2.100	4.324	75.84	22.45
284	2.200	4.353	74.11	22.24
285	2.300	4.383	72.30	21.83
286	2.400	4.417	70.30	21.37
287	2.500	4.452	68.21	21.28
288	2.600	4.488	66.10	20.98
289	2.700	4.527	63.79	20.14
290	2.800	4.571	61.19	19.33
291	2.900	4.618	58.39	18.79
292	3.000	4.669	55.39	17.65
293	3.100	4.728	51.90	16.22
294	3.200	4.794	48.00	14.61
295	3.300	4.872	43.40	12.63
296	3.400	4.963	38.00	10.40
297	3.500	5.077	31.29	7.46
298	3.600	5.230	22.19	4.16
299	3.700	5.455	8.91	2.39

### Sistema H<sub>2</sub>sal-2,4-toluen-Ni(II) 0.1 NaClO<sub>4</sub> (80% DMSO)

CURVE 1 INITIAL VOLUME 50.00

TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-2,4-t	.20061	.00000	NO ELECTRODE	
Ni(II)	.10114	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.40122	-.05576	327.36000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
1	.500	6.043	-30.13	7.38
2	.600	6.168	-37.50	8.42
3	.700	6.280	-44.16	9.63
4	.800	6.382	-50.20	10.58
5	.900	6.479	-55.90	11.17
6	1.000	6.572	-61.40	11.15
7	1.100	6.666	-67.00	11.64
8	1.200	6.753	-72.11	12.25
9	1.300	6.840	-77.30	11.90
10	1.400	6.930	-82.60	11.61
11	1.500	7.021	-87.99	11.76
12	1.600	7.109	-93.20	11.97
13	1.700	7.198	-98.46	11.89
14	1.800	7.287	-103.75	11.31
15	1.900	7.383	-109.40	11.28
16	2.000	7.473	-114.70	11.99
17	2.100	7.560	-119.90	11.90
18	2.200	7.651	-125.23	11.49
19	2.300	7.742	-130.67	11.75
20	2.400	7.829	-135.79	12.52
21	2.500	7.912	-140.69	12.94
22	2.600	7.993	-145.50	12.83
23	2.700	8.076	-150.41	12.95
24	2.800	8.155	-155.10	13.62
25	2.900	8.231	-159.59	13.86
26	3.000	8.308	-164.10	13.78
27	3.100	8.384	-168.61	13.77
28	3.200	8.460	-173.10	14.11
29	3.300	8.532	-177.40	14.46
30	3.400	8.605	-181.69	14.19
31	3.500	8.679	-186.10	14.26
32	3.600	8.751	-190.33	14.76
33	3.700	8.821	-194.45	15.01
34	3.800	8.889	-198.50	15.19
35	3.900	8.957	-202.50	15.20
36	4.000	9.024	-206.51	15.42
37	4.100	9.090	-210.36	15.89
38	4.200	9.153	-214.10	16.14
39	4.300	9.215	-217.79	16.13
40	4.400	9.278	-221.49	16.08
41	4.500	9.337	-225.00	19.39
42	4.600	9.373	-227.10	19.76
43	4.700	9.428	-230.40	16.91
44	4.800	9.486	-233.80	17.20
45	4.900	9.542	-237.10	17.58
46	5.000	9.596	-240.30	17.95
47	5.100	9.648	-243.41	17.73
48	5.200	9.704	-246.69	17.68
49	5.300	9.756	-249.81	18.07
50	5.400	9.809	-252.91	18.09
51	5.500	9.861	-256.01	17.91
52	5.600	9.915	-259.20	17.72
53	5.700	9.969	-262.39	17.90
54	5.800	10.022	-265.51	17.93
55	5.900	10.076	-268.70	17.60
56	6.000	10.132	-272.00	17.20
57	6.100	10.189	-275.40	17.21
58	6.200	10.245	-278.71	17.40
59	6.300	10.301	-282.01	17.43

59 DATA POINTS IN CURVE 1

CURVE 2 INITIAL VOLUME 50.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-2,4-t	.20150	.00000	NO ELECTRODE	
Ni(II)	.20230	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.40300	-.05600	304.66000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
60	.000	5.076	4.40	7.28
61	.100	5.209	-3.50	7.02
62	.200	5.346	-11.60	6.78
63	.300	5.484	-19.75	7.16
64	.400	5.610	-27.20	8.58
65	.500	5.718	-33.59	10.27
66	.600	5.814	-39.29	11.37
67	.700	5.904	-44.59	12.23
68	.800	5.987	-49.49	13.42
69	.900	6.061	-53.89	14.63
70	1.000	6.130	-57.97	15.29
71	1.100	6.196	-61.90	15.55
72	1.200	6.261	-65.74	16.16
73	1.300	6.321	-69.29	16.87
74	1.400	6.379	-72.70	17.41
75	1.500	6.433	-75.91	17.79
76	1.600	6.487	-79.10	17.71
77	1.700	6.541	-82.31	17.89
78	1.800	6.593	-85.39	18.29
79	1.900	6.644	-88.40	18.24
80	2.000	6.696	-91.49	18.00
81	2.100	6.749	-94.59	18.39
82	2.200	6.798	-97.50	18.59
83	2.300	6.849	-100.49	18.44
84	2.400	6.899	-103.46	18.36
85	2.500	6.950	-106.49	18.46
86	2.600	6.999	-109.40	18.77
87	2.700	7.048	-112.30	18.41
88	2.800	7.100	-115.39	17.97
89	2.900	7.153	-118.50	18.22
90	3.000	7.204	-121.49	18.43
91	3.100	7.254	-124.49	18.41
92	3.200	7.305	-127.50	18.03
93	3.300	7.359	-130.69	17.84
94	3.400	7.412	-133.79	18.25
95	3.500	7.462	-136.80	18.30
96	3.600	7.515	-139.90	17.90
97	3.600	7.515	-139.90	17.79
98	3.700	7.569	-143.10	17.90
99	3.800	7.621	-146.20	18.27
100	3.900	7.672	-149.20	18.17
101	4.000	7.724	-152.30	18.54
102	4.100	7.772	-155.10	19.02
103	4.200	7.821	-157.99	18.35
104	4.300	7.873	-161.09	18.11
105	4.400	7.924	-164.10	18.54
106	4.500	7.973	-166.99	18.95
107	4.600	8.020	-169.79	18.90
108	4.700	8.069	-172.70	18.47
109	4.800	8.120	-175.69	18.68
110	4.900	8.167	-178.50	19.09
111	5.000	8.215	-181.30	18.89
112	5.100	8.264	-184.20	18.52
113	5.200	8.314	-187.15	19.09
114	5.300	8.358	-189.80	19.22
115	5.400	8.407	-192.70	18.47
116	5.500	8.458	-195.69	18.50
117	5.600	8.507	-198.61	18.69
118	5.700	8.556	-201.50	18.92
119	5.800	8.603	-204.30	18.87
120	5.900	8.652	-207.20	18.54

61 DATA POINTS IN CURVE 2

CURVE 3 INITIAL VOLUME 50.00



TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-2,4-t	.15212	.00000	NO ELECTRODE	
Ni(II)	.15064	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.30424	-.05600	302.04000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
121	.000	5.094	.69	4.78
122	.100	5.273	-9.90	4.35
123	.200	5.462	-21.10	4.24
124	.300	5.642	-31.70	5.01
125	.400	5.797	-40.90	6.58
126	.500	5.925	-48.50	8.43
127	.600	6.037	-55.10	9.64
128	.700	6.140	-61.21	10.53
129	.800	6.235	-66.82	11.67
130	.900	6.321	-71.90	13.00
131	1.000	6.399	-76.51	13.63
132	1.100	6.477	-81.10	13.63
133	1.200	6.553	-85.60	14.17
134	1.300	6.624	-89.82	15.04
135	1.400	6.691	-93.81	15.08
136	1.500	6.761	-97.95	14.92
137	1.600	6.830	-101.99	15.23
138	1.700	6.897	-105.95	15.64
139	1.800	6.961	-109.76	15.69
140	1.900	7.028	-113.70	15.16
141	2.000	7.096	-117.77	15.17
142	2.100	7.163	-121.71	15.65
143	2.200	7.228	-125.54	15.62
144	2.300	7.295	-129.50	15.12
145	2.400	7.364	-133.60	14.89
146	2.500	7.433	-137.70	15.10
147	2.600	7.501	-141.70	15.30
148	2.700	7.569	-145.71	14.95
149	2.800	7.640	-149.90	14.56
150	2.900	7.711	-154.10	15.10
151	3.000	7.777	-158.01	15.47
152	3.100	7.844	-162.01	15.10
153	3.200	7.913	-166.10	14.79
154	3.300	7.983	-170.24	15.39
155	3.400	8.047	-174.01	15.93
156	3.500	8.112	-177.86	15.52
157	3.600	8.179	-181.80	15.45
158	3.700	8.244	-185.68	15.85
159	3.800	8.307	-189.40	16.34

39 DATA POINTS IN CURVE 3

CURVE 4 INITIAL VOLUME 50.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-2,4-t	.10091	.00000	NO ELECTRODE	
Ni(II)	.10114	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.20182	-.05600	302.23000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
160	.200	5.685	-34.11	2.13
161	.250	5.817	-41.90	2.56
162	.300	5.935	-48.90	3.14
163	.350	6.040	-55.10	3.96
164	.400	6.132	-60.50	4.69
165	.450	6.217	-65.55	5.32
166	.500	6.294	-70.09	6.46
167	.550	6.361	-74.10	7.08
168	.600	6.429	-78.10	7.24
169	.650	6.493	-81.90	7.88

170	.700	6.554	-85.49	8.31
171	.750	6.613	-88.99	8.76
172	.800	6.669	-92.30	9.22
173	.850	6.724	-95.53	9.71
174	.900	6.775	-98.57	10.39
175	.950	6.825	-101.50	10.43
176	1.000	6.875	-104.50	10.23
177	1.050	6.926	-107.50	10.16
178	1.100	6.977	-110.53	10.23
179	1.150	7.027	-113.49	10.61
180	1.200	7.076	-116.36	10.87
181	1.250	7.124	-119.20	10.98
182	1.300	7.171	-122.01	11.07
183	1.350	7.218	-124.80	11.40
184	1.400	7.264	-127.50	11.24
185	1.450	7.312	-130.36	10.59
186	1.500	7.362	-133.30	10.55
187	1.550	7.411	-136.20	10.72
188	1.600	7.460	-139.11	10.10
189	1.650	7.513	-142.21	10.51
190	1.700	7.559	-144.95	11.50
191	1.750	7.606	-147.70	11.14
192	1.800	7.653	-150.53	10.89
193	1.850	7.702	-153.40	10.50
194	1.900	7.753	-156.40	10.21
195	1.950	7.804	-159.41	9.79
196	2.000	7.856	-162.50	11.67
197	2.050	7.895	-164.80	12.97
198	2.100	7.940	-167.46	11.46
199	2.150	7.986	-170.19	11.27
200	2.200	8.033	-173.00	10.58
201	2.250	8.084	-176.00	10.32
202	2.650	8.466	-198.60	11.68

43 DATA POINTS IN CURVE 4

CURVE 5 INITIAL VOLUME 100.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-2,4-t	.10270	.00000	NO ELECTRODE	
Ni(II)	.10114	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.20540	-.05600	306.00000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
203	.500	6.402	-72.75	4.29
204	.550	6.491	-77.98	5.05
205	.600	6.570	-82.69	5.80
206	.650	6.645	-87.11	6.41
207	.700	6.714	-91.19	7.37
208	.750	6.777	-94.91	7.44
209	.800	6.841	-98.70	10.34
210	.850	6.882	-101.10	9.90
211	.900	6.947	-104.99	7.93
212	.950	7.001	-108.18	9.80
213	1.000	7.054	-111.31	10.05
214	1.050	7.105	-114.30	10.16
215	1.100	7.157	-117.37	10.03
216	1.150	7.208	-120.39	10.16
217	1.200	7.258	-123.39	10.61
218	1.250	7.306	-126.20	11.36
219	1.300	7.352	-128.90	11.56
220	1.350	7.397	-131.59	11.90
221	1.400	7.441	-134.17	11.81
222	1.450	7.487	-136.89	11.45
223	1.500	7.532	-139.60	11.26
224	1.550	7.580	-142.40	11.27
225	1.600	7.625	-145.10	11.57
226	1.650	7.671	-147.79	11.78

227	1.700	7.715	-150.41	11.75
228	1.750	7.760	-153.09	11.92
229	1.800	7.804	-155.65	12.07
230	1.850	7.848	-158.28	11.89
231	1.900	7.892	-160.89	12.01
232	1.950	7.937	-163.51	11.51
233	2.000	7.984	-166.29	11.27
234	2.050	8.029	-169.00	11.53
235	2.100	8.075	-171.69	11.80
236	2.150	8.119	-174.29	12.01
237	2.200	8.163	-176.89	12.26
238	2.250	8.205	-179.39	12.56
239	2.300	8.248	-181.91	11.97
240	2.350	8.293	-184.59	11.80
241	2.400	8.337	-187.19	11.77
242	2.450	8.382	-189.89	11.66
243	2.500	8.427	-192.50	12.24
244	2.550	8.469	-194.99	12.89
245	2.600	8.509	-197.36	13.32
246	2.650	8.548	-199.70	13.22
247	2.700	8.589	-202.09	13.01
248	2.750	8.629	-204.50	12.81
249	2.800	8.671	-206.96	12.66
250	2.850	8.712	-209.39	13.25
251	2.900	8.749	-211.59	15.51
252	2.950	8.778	-213.30	18.61

50 DATA POINTS IN CURVE 5

CURVE 6 INITIAL VOLUME 50.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-2,4-t	.10636	.00000	NO ELECTRODE	
Ni(II)	.20228	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.21273	-.05576	325.24000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
253	.000	5.018	28.41	4.46
254	.050	5.114	22.70	3.64
255	.100	5.222	16.30	3.19
256	.150	5.332	9.81	3.37
257	.200	5.435	3.71	3.80
258	.250	5.532	-2.04	4.06
259	.300	5.626	-7.61	4.54
260	.350	5.711	-12.60	5.45
261	.400	5.787	-17.08	6.59
262	.450	5.853	-21.00	7.60
263	.500	5.915	-24.69	8.31
264	.550	5.973	-28.10	9.03
265	.600	6.028	-31.36	9.36
266	.700	6.133	-37.60	10.31
267	.750	6.182	-40.50	11.19
268	.800	6.227	-43.15	12.09
269	.850	6.270	-45.70	12.41
270	.900	6.312	-48.19	12.83
271	.950	6.353	-50.60	12.58
272	1.000	6.396	-53.14	12.65
273	1.050	6.436	-55.50	13.61
274	1.100	6.474	-57.74	13.96
275	1.150	6.511	-59.96	14.05
276	1.200	6.548	-62.15	14.26
277	1.250	6.585	-64.29	14.68
278	1.300	6.619	-66.35	15.03
279	1.350	6.654	-68.40	14.50
280	1.400	6.691	-70.59	14.29
281	1.450	6.727	-72.69	14.98
282	1.500	6.761	-74.70	15.06
283	1.550	6.795	-76.75	15.25
284	1.600	6.828	-78.70	15.40
285	1.650	6.862	-80.71	15.26
286	1.700	6.896	-82.70	14.97

287	1.750	6.931	-84.79	14.88
288	1.800	6.965	-86.79	15.74
289	1.850	6.997	-88.69	14.86
290	1.900	7.034	-90.89	14.78
291	1.950	7.067	-92.81	15.66
292	2.000	7.100	-94.80	15.24
293	2.050	7.134	-96.80	15.24
294	2.100	7.168	-98.80	15.26
295	2.150	7.202	-100.81	14.96
296	2.200	7.237	-102.91	14.32
297	2.250	7.275	-105.11	14.07
298	2.300	7.312	-107.30	13.91
299	2.350	7.349	-109.49	16.11
300	2.400	7.377	-111.16	14.72
301	2.450	7.420	-113.70	12.80
302	2.500	7.457	-115.90	14.26
303	2.550	7.494	-118.11	13.82
304	2.600	7.533	-120.41	13.31
305	2.650	7.574	-122.80	12.53
306	2.700	7.616	-125.30	14.04
307	2.750	7.650	-127.30	13.68
308	2.800	7.694	-129.90	12.25
309	2.850	7.734	-132.30	13.14
310	2.900	7.775	-134.70	12.75
311	2.950	7.817	-137.20	12.50
312	3.000	7.859	-139.70	12.25
313	3.050	7.903	-142.30	11.77

61 DATA POINTS IN CURVE 6

CURVE 7 INITIAL VOLUME 50.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-2,4-t	.30333	.00000	NO ELECTRODE	
Ni(II)	.10114	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.60666	-.05576	328.26000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
314	.500	5.961	-24.40	8.32
315	.600	6.076	-31.19	9.29
316	.700	6.181	-37.40	10.15
317	.800	6.281	-43.30	11.00
318	.900	6.372	-48.69	11.97
319	1.000	6.458	-53.80	12.45
320	1.100	6.543	-58.80	12.26
321	1.200	6.630	-63.95	12.52
322	1.300	6.711	-68.75	13.18
323	1.400	6.791	-73.50	13.00
324	1.500	6.874	-78.40	12.44
325	1.600	6.960	-83.49	12.48
326	1.700	7.043	-88.39	12.78
327	1.800	7.126	-93.31	12.67
328	1.900	7.211	-98.30	12.06
329	2.000	7.300	-103.59	12.17
330	2.100	7.383	-108.49	13.11
331	2.200	7.462	-113.20	13.14
332	2.300	7.544	-118.03	12.82
333	2.400	7.626	-122.90	12.99
334	2.500	7.706	-127.60	13.57
335	2.600	7.782	-132.09	14.02
336	2.700	7.856	-136.50	13.93
337	2.800	7.932	-141.00	13.88
338	2.900	8.007	-145.39	14.56
339	3.000	8.076	-149.50	14.86
340	3.100	8.147	-153.70	14.61
341	3.200	8.218	-157.90	14.76
342	3.300	8.287	-162.01	15.10
343	3.400	8.355	-166.00	15.47
344	3.500	8.421	-169.91	15.22
345	3.600	8.490	-174.00	15.16
346	3.700	8.556	-177.90	15.90

347	3.800	8.619	-181.60	16.18
348	3.900	8.681	-185.31	16.12
349	4.000	8.744	-188.99	16.45
350	4.100	8.803	-192.50	17.02
351	4.200	8.860	-195.85	17.41
352	4.300	8.914	-199.10	17.74

### Sistema H<sub>2</sub>sal-2,4-toluen-Co(II) 0.1 NaClO<sub>4</sub> (80% DMSO)

CURVE 1 INITIAL VOLUME 50.00  
 TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-2,4-t	.10525	.00000	NO ELECTRODE	
Co(II)	.10039	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.21050	-.05600	297.38000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
1	.500	6.575	-91.60	6.75
2	.550	6.643	-95.58	7.41
3	.600	6.705	-99.30	8.13
4	.650	6.764	-102.78	8.97
5	.700	6.819	-106.00	9.66
6	.750	6.871	-109.09	10.25
7	.800	6.920	-111.99	11.06
8	.850	6.966	-114.70	12.02
9	.900	7.008	-117.20	12.83
10	.950	7.049	-119.60	13.06
11	1.000	7.089	-121.98	13.37
12	1.050	7.127	-124.26	13.83
13	1.100	7.165	-126.50	13.68
14	1.150	7.204	-128.80	13.74
15	1.200	7.241	-131.00	14.37
16	1.250	7.277	-133.10	15.03
17	1.300	7.310	-135.09	15.29
18	1.350	7.344	-137.09	15.51
19	1.400	7.377	-139.01	15.56
20	1.450	7.410	-141.00	15.22
21	1.500	7.444	-143.00	15.35
22	1.550	7.477	-144.96	15.55
23	1.600	7.510	-146.91	15.39
24	1.650	7.544	-148.90	15.47
25	1.700	7.576	-150.81	16.21
26	1.750	7.607	-152.61	16.25
27	1.800	7.639	-154.50	15.89
28	1.850	7.671	-156.40	15.49
29	1.900	7.705	-158.41	15.23
30	1.950	7.738	-160.39	15.29
31	2.000	7.772	-162.40	15.16
32	2.050	7.806	-164.41	15.24
33	2.100	7.840	-166.40	15.36
34	2.150	7.873	-168.38	15.24
35	2.200	7.907	-170.40	15.17
36	2.250	7.941	-172.41	15.00
37	2.300	7.977	-174.50	14.35
38	2.350	8.014	-176.69	14.38
39	2.400	8.049	-178.80	14.31
40	2.450	8.087	-181.03	13.72
41	2.500	8.125	-183.29	14.20
42	2.550	8.161	-185.40	14.45
43	2.600	8.198	-187.59	14.08
44	2.650	8.235	-189.79	14.13
45	2.700	8.272	-191.99	13.81
46	2.750	8.311	-194.29	13.27

46 DATA POINTS IN CURVE 1

CURVE 2 INITIAL VOLUME 50.00

TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-2,4-t	.20182	.00000	NO ELECTRODE	
Co(II)	.10049	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.40364	-.05576	328.05000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
47	.500	6.475	-55.01	7.82
48	.600	6.594	-62.01	9.13
49	.700	6.698	-68.19	10.83
50	.800	6.788	-73.50	12.46
51	.900	6.869	-78.29	13.75
52	1.000	6.942	-82.60	14.71
53	1.100	7.011	-86.70	15.22
54	1.200	7.077	-90.60	16.01
55	1.300	7.138	-94.20	16.79
56	1.400	7.196	-97.63	17.14
57	1.500	7.253	-101.00	17.17
58	1.600	7.310	-104.37	17.38
59	1.700	7.364	-107.60	17.92
60	1.800	7.417	-110.70	17.88
61	1.900	7.471	-113.94	17.48
62	2.000	7.527	-117.23	17.46
63	2.100	7.582	-120.48	17.86
64	2.200	7.635	-123.60	17.69
65	2.300	7.691	-126.95	17.05
66	2.400	7.750	-130.41	16.67
67	2.500	7.810	-134.00	16.47
68	2.600	7.871	-137.60	16.37
69	2.700	7.934	-141.30	15.74
70	2.800	8.001	-145.26	15.27
71	2.900	8.068	-149.25	15.24
72	3.000	8.137	-153.30	14.76
73	3.100	8.209	-157.59	14.19
74	3.200	8.284	-162.00	13.91
75	3.300	8.360	-166.50	13.79
76	3.400	8.436	-170.99	14.00
77	3.500	8.510	-175.41	13.63
78	3.600	8.590	-180.10	13.45
79	3.700	8.666	-184.60	14.13
80	3.800	8.738	-188.90	14.40
81	3.900	8.811	-193.20	14.47
82	4.000	8.882	-197.41	14.77
83	4.100	8.951	-201.50	15.30
84	4.200	9.017	-205.37	15.87
85	4.300	9.080	-209.10	16.32
86	4.400	9.141	-212.69	16.46
87	4.500	9.201	-216.29	16.42
88	4.600	9.259	-219.69	19.67
89	4.700	9.293	-221.71	20.20
90	4.800	9.345	-224.81	17.60
91	4.900	9.399	-228.00	17.86
92	5.000	9.452	-231.10	18.21
93	5.100	9.503	-234.10	18.62
94	5.200	9.551	-236.99	18.59
95	5.300	9.602	-239.99	18.33
96	5.400	9.653	-242.99	18.53
97	5.500	9.702	-245.90	18.74
98	5.600	9.751	-248.80	18.56
99	5.700	9.802	-251.80	18.28
100	5.800	9.853	-254.86	18.03
101	5.900	9.906	-257.99	18.21
102	6.000	9.957	-261.00	17.96
103	6.100	10.013	-264.29	17.18
104	6.200	10.071	-267.71	16.92
105	6.300	10.130	-271.20	16.70

59 DATA POINTS IN CURVE 2

CURVE 3 INITIAL VOLUME 50.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-2,4-t	.17730	.00000	NO ELECTRODE	
Co(II)	.17319	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.35460	-.05600	312.85000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
106	.600	6.306	-60.21	10.13
107	.700	6.402	-65.89	11.77
108	.800	6.485	-70.81	13.51
109	.900	6.559	-75.17	14.89
110	1.000	6.625	-79.10	15.88
111	1.100	6.688	-82.79	16.45
112	1.200	6.747	-86.30	17.21
113	1.300	6.801	-89.50	18.30
114	1.400	6.850	-92.40	18.76
115	1.500	6.899	-95.30	18.84
116	1.600	6.947	-98.10	19.16
117	1.700	6.992	-100.80	19.73
118	1.800	7.034	-103.29	20.03
119	1.900	7.077	-105.80	20.14
120	2.000	7.117	-108.20	20.32
121	2.100	7.158	-110.60	20.48
122	2.200	7.197	-112.90	20.66
123	2.300	7.236	-115.20	20.63
124	2.400	7.275	-117.50	20.62
125	2.500	7.313	-119.79	20.84
126	2.600	7.350	-121.97	21.01
127	2.700	7.387	-124.17	20.91
128	2.800	7.425	-126.40	20.71
129	2.900	7.464	-128.70	20.75
130	3.000	7.501	-130.91	21.00
131	3.100	7.538	-133.10	20.83
132	3.200	7.577	-135.41	20.34
133	3.300	7.618	-137.84	20.47
134	3.400	7.657	-140.11	20.65
135	3.500	7.697	-142.47	20.31
136	3.600	7.738	-144.91	20.07
137	3.700	7.780	-147.41	20.00
138	3.800	7.822	-149.90	20.07
139	3.900	7.864	-152.39	19.89
140	4.000	7.908	-155.00	19.30
141	4.100	7.956	-157.79	19.16
142	4.200	8.001	-160.50	19.30
143	4.300	8.048	-163.25	19.08
144	4.400	8.096	-166.09	18.62
145	4.500	8.147	-169.09	18.10
146	4.600	8.197	-172.09	20.05
147	4.700	8.233	-174.20	20.17
148	4.800	8.283	-177.16	18.01
149	4.900	8.336	-180.30	17.76
150	5.000	8.390	-183.50	17.89
151	5.100	8.443	-186.61	17.90
152	5.200	8.497	-189.80	17.64

47 DATA POINTS IN CURVE 3

CURVE 4 INITIAL VOLUME 50.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-2,4-t	.15017	.00000	NO ELECTRODE	
Co(II)	.15051	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.30034	-.05600	304.71000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
153	.400	6.167	-60.11	5.94
154	.500	6.305	-68.31	7.77

155	.600	6.419	-75.00	9.80
156	.700	6.518	-80.91	11.13
157	.800	6.607	-86.17	12.80
158	.900	6.684	-90.70	14.56
159	1.000	6.752	-94.73	15.48
160	1.100	6.818	-98.60	15.83
161	1.200	6.880	-102.30	16.77
162	1.300	6.936	-105.60	17.84
163	1.400	6.988	-108.70	18.09
164	1.500	7.041	-111.80	18.17
165	1.600	7.091	-114.80	18.70
166	1.700	7.139	-117.60	19.27
167	1.800	7.184	-120.29	19.40
168	1.900	7.230	-122.99	19.31
169	2.000	7.276	-125.70	19.47
170	2.100	7.320	-128.30	19.88
171	2.200	7.362	-130.81	19.85
172	2.300	7.406	-133.41	19.70
173	2.400	7.450	-136.00	19.48
174	2.500	7.495	-138.70	19.68
175	2.600	7.538	-141.20	19.91
176	2.700	7.582	-143.81	19.45
177	2.800	7.628	-146.53	19.16
178	2.900	7.675	-149.30	19.23
179	3.000	7.720	-152.00	19.43
180	3.100	7.766	-154.70	19.06
181	3.200	7.815	-157.60	18.44
182	3.300	7.866	-160.60	18.73
183	3.400	7.913	-163.40	18.80
184	3.500	7.964	-166.40	18.08
185	3.600	8.017	-169.56	17.76
186	3.700	8.071	-172.75	17.84
187	3.800	8.124	-175.90	17.87
188	3.900	8.178	-179.10	17.49
189	4.000	8.235	-182.47	16.90
190	4.100	8.295	-185.99	16.64
191	4.200	8.354	-189.50	17.14
192	4.300	8.410	-192.81	16.95
193	4.400	8.471	-196.39	16.11

41 DATA POINTS IN CURVE 4

CURVE 5 INITIAL VOLUME 50.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-2,4-t	.20121	.00000	NO ELECTRODE	
Co(II)	.20081	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.40242	-.05600	311.85000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
194	.200	5.638	-21.69	3.36
195	.300	5.833	-33.20	4.74
196	.400	5.988	-42.36	6.99
197	.500	6.108	-49.51	8.98
198	.600	6.216	-55.90	10.35
199	.700	6.310	-61.41	12.17
200	.800	6.391	-66.20	14.08
201	.900	6.460	-70.29	15.49
202	1.000	6.524	-74.10	16.31
203	1.100	6.583	-77.60	17.10
204	1.200	6.639	-80.90	17.92
205	1.300	6.690	-83.89	18.74
206	1.400	6.737	-86.71	19.18
207	1.500	6.783	-89.41	19.52
208	1.600	6.827	-92.00	20.02
209	1.700	6.867	-94.41	20.35
210	1.800	6.908	-96.79	20.58
211	1.900	6.946	-99.05	20.77
212	2.000	6.984	-101.30	21.02
213	2.100	7.019	-103.40	21.27



214	2.200	7.055	-105.50	21.35
215	2.300	7.089	-107.54	21.39
216	2.400	7.124	-109.60	21.49
217	2.500	7.157	-111.57	21.72
218	2.600	7.190	-113.50	21.78
219	2.700	7.223	-115.43	21.67
220	2.800	7.256	-117.41	21.71
221	2.900	7.288	-119.31	21.89
222	3.000	7.320	-121.20	21.81
223	3.100	7.353	-123.14	21.66
224	3.200	7.386	-125.11	21.73
225	3.300	7.418	-127.01	21.90
226	3.400	7.450	-128.90	21.72
227	3.500	7.484	-130.90	21.46
228	3.600	7.518	-132.90	22.00
229	3.700	7.547	-134.64	21.97
230	3.800	7.581	-136.65	21.55
231	3.900	7.615	-138.63	21.33
232	4.000	7.652	-140.80	21.00
233	4.100	7.688	-142.95	21.25
234	4.200	7.723	-145.02	21.23
235	4.300	7.760	-147.20	20.78
236	4.400	7.799	-149.51	20.57
237	4.500	7.838	-151.83	20.47
238	4.600	7.878	-154.20	20.54
239	4.700	7.917	-156.51	20.35
240	4.800	7.959	-159.00	19.94
241	4.900	8.002	-161.53	19.77
242	5.000	8.046	-164.13	19.76
243	5.100	8.089	-166.70	19.51
244	5.200	8.136	-169.45	19.08
245	5.300	8.183	-172.25	18.92
246	5.400	8.231	-175.10	18.99
247	5.500	8.279	-177.90	18.72
248	5.600	8.329	-180.90	18.38
249	5.700	8.380	-183.90	18.03
250	5.800	8.434	-187.09	18.04
251	5.900	8.485	-190.11	18.12
252	6.000	8.539	-193.31	17.38
253	6.100	8.596	-196.70	17.11
254	6.200	8.654	-200.10	17.08

61 DATA POINTS IN CURVE 5

CURVE 6 INITIAL VOLUME 50.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-2,4-t	.10880	.00000	NO ELECTRODE	
Co(II)	.20080	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.21760	-.05576	317.57000	.10000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
255	.500	6.205	-49.50	10.68
256	.550	6.264	-53.00	12.00
257	.600	6.319	-56.27	13.82
258	.650	6.370	-59.27	15.19
259	.700	6.420	-62.20	15.94
260	.750	6.467	-64.99	17.66
261	.800	6.511	-67.59	20.12
262	.850	6.551	-70.00	21.36
263	.900	6.592	-72.39	22.70
264	.950	6.629	-74.61	24.52
265	1.000	6.666	-76.79	25.47
266	1.050	6.702	-78.88	27.39
267	1.100	6.736	-80.89	26.98
268	1.150	6.771	-82.99	26.77
269	1.200	6.805	-84.99	29.43
270	1.250	6.837	-86.87	31.21
271	1.300	6.868	-88.70	33.53
272	1.350	6.896	-90.40	35.43

273	1.400	6.925	-92.11	33.57
274	1.450	6.955	-93.90	33.76
275	1.500	6.984	-95.60	35.11
276	1.550	7.013	-97.31	34.89
277	1.600	7.042	-99.00	36.49
278	1.650	7.069	-100.61	37.95
279	1.700	7.096	-102.21	37.90
280	1.750	7.123	-103.81	38.07
281	1.800	7.150	-105.40	38.05
282	1.850	7.177	-107.00	38.07
283	1.900	7.204	-108.59	37.90
284	1.950	7.231	-110.20	37.71
285	2.000	7.258	-111.80	37.93
286	2.050	7.285	-113.40	37.90
287	2.100	7.312	-115.00	37.90

### Sistema H<sub>2</sub>sal-2,4-toluen-Zn(II) O.1 NaClO<sub>4</sub> (80% DMSO)

CURVE 1 INITIAL VOLUME 70.80  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-2,4-t	.25121	.00000	NO ELECTRODE	
Zn(II)	.07688	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.51042	-.07600	312.48000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
1	.200	6.194	-53.97	2.31
2	.250	6.318	-61.27	3.00
3	.300	6.423	-67.50	3.74
4	.350	6.520	-73.20	4.71
5	.400	6.599	-77.90	5.99
6	.450	6.672	-82.22	6.70
7	.500	6.739	-86.21	7.13
8	.550	6.805	-90.11	8.01
9	.600	6.863	-93.52	8.70
10	.650	6.922	-96.99	8.99
11	.700	6.975	-100.17	9.66
12	.750	7.028	-103.29	10.42
13	.800	7.076	-106.12	10.63
14	.850	7.126	-109.09	11.18
15	.900	7.170	-111.69	11.52
16	.950	7.218	-114.50	10.60

16 DATA POINTS IN CURVE 1

CURVE 2 INITIAL VOLUME 70.90  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-2,4-t	.25815	.00000	NO ELECTRODE	
Zn(II)	.08649	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.52530	-.07600	314.58000	.20000

POINT	TITRE	-LOG 3	E.M.F.	WEIGHT
17	.250	6.242	-54.71	3.69
18	.300	6.343	-60.63	3.88
19	.350	6.440	-66.38	4.62
20	.400	6.520	-71.10	5.92
21	.450	6.593	-75.47	6.51
22	.500	6.661	-79.50	7.72
23	.550	6.721	-83.02	8.30
24	.600	6.782	-86.61	8.65
25	.650	6.836	-89.81	10.65
26	.700	6.882	-92.56	10.27
27	.750	6.937	-95.80	9.96
28	.800	6.984	-98.59	11.67

29	.850	7.028	-101.20	12.48
30	.900	7.071	-103.71	11.02
31	.950	7.121	-106.71	12.14
32	1.000	7.158	-108.88	12.63
33	1.050	7.205	-111.68	13.81
34	1.100	7.241	-113.78	7.52
35	1.150	7.328	-118.90	7.54
36	1.200	7.361	-120.89	16.98
37	1.250	7.395	-122.90	14.45
38	1.300	7.433	-125.17	13.37
39	1.350	7.473	-127.51	13.39
40	1.400	7.512	-129.80	13.92
41	1.450	7.549	-132.01	13.52
42	1.500	7.590	-134.40	13.34
43	1.550	7.628	-136.67	13.58
44	1.600	7.668	-139.03	12.83
45	1.650	7.710	-141.53	12.35
46	1.700	7.753	-144.07	12.25
47	1.750	7.796	-146.63	12.15

31 DATA POINTS IN CURVE 2

CURVE 3 INITIAL VOLUME 50.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-2,4-t	.07545	.00000	NO ELECTRODE	
Zn(II)	.07688	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.15770	-.05576	321.58000	.20000

POINT	TITRE	-LOGH	E.M.F.	WEIGHT
48	.150	5.668	-13.70	.51
49	.200	5.946	-30.16	.63
50	.250	6.192	-44.72	.86
51	.300	6.391	-56.50	1.37
52	.350	6.546	-65.69	2.14
53	.400	6.672	-73.10	2.99
54	.450	6.778	-79.40	3.93
55	.500	6.869	-84.80	4.75
56	.550	6.954	-89.79	5.45
57	.600	7.030	-94.29	6.26
58	.650	7.101	-98.50	6.72
59	.700	7.170	-102.56	7.00
60	.750	7.236	-106.49	7.62
61	.800	7.297	-110.10	8.50
62	.850	7.355	-113.50	8.91
63	.900	7.411	-116.83	9.29
64	.950	7.464	-120.00	9.74
65	1.000	7.517	-123.09	10.05

18 DATA POINTS IN CURVE 3

CURVE 4 INITIAL VOLUME 100.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-2,4-t	.09755	.00000	NO ELECTRODE	
Zn(II)	.19220	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.21822	-.04522	314.40000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
66	.550	5.742	-25.30	1.93
67	.600	5.884	-33.67	2.18
68	.650	6.016	-41.48	2.56
69	.700	6.134	-48.46	3.08
70	.750	6.241	-54.80	3.82
71	.800	6.333	-60.26	4.75
72	.850	6.417	-65.20	5.50
73	.900	6.493	-69.70	6.29
74	.950	6.562	-73.80	7.61
75	1.000	6.621	-77.30	8.80

76	1.050	6.678	-80.65	9.28
77	1.100	6.731	-83.80	10.05
78	1.150	6.781	-86.76	10.67
79	1.200	6.829	-89.59	11.46
80	1.250	6.873	-92.21	12.11
81	1.300	6.917	-94.79	11.97
82	1.350	6.961	-97.40	12.42
83	1.400	7.002	-99.80	13.28
84	1.450	7.040	-102.10	14.09
85	1.500	7.076	-104.20	15.01
86	1.550	7.110	-106.21	15.28
87	1.600	7.144	-108.20	15.31
88	1.650	7.177	-110.18	15.58
89	1.700	7.209	-112.09	15.79
90	1.750	7.242	-114.00	15.97
91	1.800	7.273	-115.85	16.09
92	1.850	7.304	-117.70	16.67
93	1.900	7.332	-119.37	17.67
94	1.950	7.359	-120.95	17.95
95	2.000	7.386	-122.53	17.61
96	2.050	7.414	-124.17	17.82
97	2.100	7.439	-125.69	18.32
98	2.150	7.465	-127.19	18.45

33 DATA POINTS IN CURVE 4

CURVE 5 INITIAL VOLUME 100.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-2,4-t	.07333	.00000	NO ELECTRODE	
Zn(II)	.14415	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.16166	-.04522	314.42000	20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
99	.700	6.639	-78.30	4.09
100	.750	6.729	-83.65	4.93
101	.800	6.809	-88.39	6.01
102	.850	6.880	-92.60	6.83
103	.900	6.948	-96.60	7.28
104	.950	7.012	-100.40	7.80
105	1.000	7.073	-103.99	8.86
106	1.050	7.126	-107.16	9.89
107	1.100	7.178	-110.20	10.58
108	1.150	7.225	-113.00	11.37
109	1.200	7.271	-115.70	11.74
110	1.250	7.315	-118.31	12.29
111	1.300	7.357	-120.79	12.79
112	1.350	7.397	-123.20	13.20
113	1.400	7.437	-125.51	13.77
114	1.450	7.474	-127.70	14.69
115	1.500	7.507	-129.70	15.82

17 DATA POINTS IN CURVE 5

CURVE 6 INITIAL VOLUME 100.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-2,4-t	.10242	.00000	NO ELECTRODE	
Zn(II)	.04805	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.20985	-.04522	316.42000	.200

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
116	.800	7.404	-121.58	8.01
117	.850	7.465	-125.18	8.26
118	.900	7.524	-128.70	8.51

119	.950	7.582	-132.10	9.34
120	1.000	7.634	-135.17	10.32
121	1.050	7.683	-138.10	10.83
122	1.100	7.731	-140.91	11.10
123	1.150	7.778	-143.70	11.32
124	1.200	7.823	-146.40	11.65
125	1.250	7.868	-149.05	12.13
126	1.300	7.911	-151.60	11.58
127	1.350	7.959	-154.40	11.64
128	1.400	8.001	-156.91	12.58
129	1.450	8.043	-159.40	12.73
130	1.500	8.084	-161.79	13.26
131	1.550	8.121	-163.99	16.43
132	1.600	8.145	-165.40	21.46

17 DATA POINTS IN CURVE 6

CURVE 7 INITIAL VOLUME 100.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-2,4-t	.14121	.00000	NO ELECTRODE	
Zn(II)	.06727	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.28978	-.04522	268.07000	.200

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
133	.650	6.813	-135.00	5.29
134	.700	6.891	-139.59	6.20
135	.750	6.961	-143.71	7.31
136	.800	7.023	-147.41	8.21
137	.850	7.082	-150.90	8.80
138	.900	7.138	-154.20	9.37
139	.950	7.191	-157.33	10.48
140	1.000	7.238	-160.10	11.44
141	1.050	7.283	-162.80	12.03
142	1.100	7.326	-165.30	12.54
143	1.150	7.368	-167.79	12.99
144	1.200	7.407	-170.11	13.40
145	1.250	7.446	-172.44	13.89
146	1.300	7.483	-174.59	14.23
147	1.350	7.520	-176.80	14.30
148	1.400	7.555	-178.89	15.00
149	1.450	7.589	-180.90	15.22
150	1.500	7.623	-182.90	15.48
151	1.550	7.656	-184.83	15.54
152	1.600	7.689	-186.80	15.61
153	1.650	7.721	-188.70	15.93
154	1.700	7.753	-190.59	15.81
155	1.750	7.786	-192.51	15.81
156	1.800	7.818	-194.40	15.85
157	1.850	7.850	-196.30	16.11
158	1.900	7.880	-198.11	16.48
159	1.950	7.911	-199.91	16.51
160	2.000	7.941	-201.70	16.51
161	2.050	7.971	-203.50	16.42
162	2.100	8.002	-205.31	16.47
163	2.150	8.032	-207.11	16.13
164	2.200	8.064	-208.99	16.35
165	2.250	8.093	-210.70	17.67
166	2.300	8.119	-212.21	18.97

34 DATA POINTS IN CURVE 7

CURVE 8 INITIAL VOLUME 100.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-2,4-t	.12697	.00000	NO ELECTRODE	
Zn(II)	.12493	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.26695	-.04522	271.03000	.20

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
167	.300	5.732	-68.04	2.03
168	.350	5.871	-76.31	2.16
169	.400	6.006	-84.30	2.29
170	.450	6.136	-91.99	2.59
171	.500	6.253	-98.91	3.24
172	.550	6.355	-104.90	4.34
173	.600	6.439	-109.90	5.42
174	.650	6.517	-114.49	6.22
175	.700	6.586	-118.59	7.34
176	.750	6.648	-122.27	8.53
177	.800	6.705	-125.60	9.10
178	.850	6.760	-128.89	9.63
179	.900	6.811	-131.89	10.64
180	.950	6.858	-134.69	11.95
181	1.000	6.900	-137.14	13.05
182	1.050	6.940	-139.53	13.02
183	1.100	6.980	-141.90	13.90
184	1.150	7.016	-144.00	14.78
185	1.200	7.051	-146.09	14.95
186	1.250	7.085	-148.11	14.95
187	1.300	7.120	-150.19	14.89
188	1.350	7.154	-152.20	15.46
189	1.400	7.186	-154.10	16.45
190	1.450	7.216	-155.83	16.78
191	1.500	7.246	-157.60	17.17
192	1.550	7.273	-159.20	17.88
193	1.600	7.300	-160.80	17.40
194	1.650	7.328	-162.49	17.40
195	1.700	7.355	-164.09	17.71
196	1.750	7.382	-165.70	17.89
197	1.800	7.408	-167.24	18.10
198	1.850	7.435	-168.78	18.46
199	1.900	7.459	-170.21	19.01
200	1.950	7.482	-171.61	18.93
201	2.000	7.507	-173.04	18.94
202	2.050	7.530	-174.43	19.15
203	2.100	7.553	-175.80	19.42
204	2.150	7.575	-177.11	19.39
205	2.200	7.597	-178.40	21.61
206	2.250	7.609	-179.09	24.41

### H<sub>2</sub>sal-2,6-toluen-Cu(II) 0.1 M NaClO<sub>4</sub> (80% DMSO)

CURVE 1 INITIAL VOLUME 50.75  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-2,6-t	.07424	.00000	NO ELECTRODE	
Cu(II)	.07409	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.16618	-.07600	303.42000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
1	.000	3.858	75.19	13.27
2	.050	3.899	72.74	12.25
3	.100	3.944	70.09	11.85
4	.150	3.988	67.49	11.82
5	.200	4.034	64.80	11.50
6	.250	4.079	62.09	11.58
7	.300	4.125	59.40	11.43
8	.350	4.172	56.59	10.38
9	.400	4.225	53.49	9.82
10	.450	4.277	50.40	9.75
11	.500	4.331	47.19	8.94
12	.550	4.390	43.70	8.31
13	.600	4.451	40.10	7.71

14	.650	4.517	36.21	7.30
15	.700	4.585	32.21	5.82
16	.750	4.668	27.29	5.87
17	.800	4.737	23.19	5.97
18	.850	4.822	18.19	4.87
19	.900	4.909	12.99	3.98
20	.950	5.016	6.70	2.95

20 DATA POINTS IN CURVE 1

CURVE 2 INITIAL VOLUME 51.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-2,6-t	.10121	.00000	NO ELECTRODE	
Cu(II)	.09879	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.22602	-.07600	298.40000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
21	.000	3.791	74.11	17.00
22	.050	3.822	72.30	15.82
23	.100	3.856	70.30	15.19
24	.150	3.889	68.31	15.24
25	.200	3.923	66.30	15.16
26	.250	3.957	64.30	15.56
27	.300	3.989	62.39	15.65
28	.350	4.023	60.40	14.90
29	.400	4.059	58.29	14.65
30	.450	4.094	56.20	14.41
31	.500	4.131	54.00	14.08
32	.550	4.169	51.80	13.82
33	.600	4.207	49.50	13.46
34	.650	4.246	47.19	13.59
35	.700	4.285	44.90	13.37
36	.750	4.326	42.49	12.45
37	.800	4.370	39.89	11.82
38	.850	4.415	37.23	11.64
39	.900	4.461	34.50	10.82
40	.950	4.512	31.50	10.06
41	1.000	4.564	28.40	9.27
42	1.050	4.622	24.99	8.58
43	1.100	4.681	21.50	8.21
44	1.150	4.743	17.80	7.43
45	1.200	4.811	13.80	6.61
46	1.250	4.883	9.53	6.54
47	1.300	4.953	5.40	6.42
48	1.350	5.027	.99	6.00
49	1.400	5.103	-3.50	5.65
50	1.450	5.184	-8.30	5.02
51	1.500	5.270	-13.39	5.01
52	1.550	5.353	-18.30	4.83
53	1.600	5.443	-23.60	4.35
54	1.650	5.529	-28.69	7.97
55	1.700	5.570	-31.11	10.62
56	1.750	5.627	-34.51	7.31

36 DATA POINTS IN CURVE 2

CURVE 3 INITIAL VOLUME 52.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-2,6-t	.10335	.00000	NO ELECTRODE	
Cu(II)	.19788	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.25390	-.07600	302.59000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
57	.000	3.528	93.90	17.90
58	.050	3.554	92.34	18.09
59	.100	3.580	90.81	18.52

60	.150	3.604	89.36	18.31
61	.200	3.631	87.80	18.40
62	.250	3.654	86.40	19.49
63	.300	3.677	85.09	19.16
64	.350	3.701	83.64	19.03
65	.400	3.724	82.29	18.91
66	.450	3.749	80.80	18.67
67	.500	3.773	79.40	19.09
68	.550	3.797	77.99	18.65
69	.600	3.822	76.50	18.71
70	.650	3.845	75.10	19.05
71	.700	3.869	73.68	18.71
72	.750	3.894	72.20	18.37
73	.800	3.920	70.69	18.37
74	.850	3.945	69.20	18.49
75	.900	3.971	67.70	18.01
76	.950	3.998	66.09	17.67
77	1.000	4.025	64.50	17.92
78	1.050	4.051	62.93	17.70
79	1.100	4.079	61.28	17.23
80	1.150	4.107	59.60	17.52
81	1.200	4.135	58.00	17.51
82	1.250	4.163	56.30	16.78
83	1.300	4.194	54.50	16.10
84	1.350	4.226	52.60	15.80
85	1.400	4.258	50.70	15.85
86	1.450	4.290	48.79	15.58
87	1.500	4.324	46.81	15.21
88	1.550	4.358	44.80	15.45
89	1.600	4.391	42.85	14.98
90	1.650	4.427	40.69	14.08
91	1.700	4.465	38.47	13.84
92	1.750	4.503	36.19	13.29
93	1.800	4.544	33.80	13.21
94	1.850	4.582	31.50	13.86
95	1.900	4.620	29.29	13.80
96	1.950	4.658	27.01	14.12
97	2.000	4.694	24.91	14.83
98	2.050	4.730	22.79	13.80
99	2.100	4.770	20.38	12.46
100	2.150	4.814	17.79	11.52
101	2.200	4.861	15.00	11.05
102	2.250	4.909	12.19	10.91
103	2.300	4.958	9.29	10.25
104	2.350	5.010	6.19	9.48

48 DATA POINTS IN CURVE 3

CURVE 4 INITIAL VOLUME 51.50  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-2,6-t	.07575	.00000	NO ELECTRODE	
Cu(II)	.14818	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.18690	-.07600	295.52000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
105	.000	3.579	83.80	14.92
106	.050	3.613	81.77	15.21
107	.100	3.647	79.79	15.34
108	.150	3.680	77.80	15.38
109	.200	3.713	75.84	15.49
110	.250	3.746	73.90	16.15
111	.300	3.777	72.10	15.88
112	.350	3.811	70.09	15.14
113	.400	3.844	68.10	15.32
114	.450	3.878	66.11	15.29
115	.500	3.912	64.10	14.91
116	.550	3.947	62.00	14.61
117	.600	3.983	59.90	14.70
118	.650	4.018	57.81	14.66
119	.700	4.054	55.70	14.76



120	.750	4.089	53.60	13.82
121	.800	4.130	51.20	12.85
122	.850	4.171	48.79	13.05
123	.900	4.211	46.40	12.79
124	.950	4.253	43.90	12.47
125	1.000	4.296	41.39	12.31
126	1.050	4.340	38.79	11.54
127	1.100	4.387	35.99	10.87
128	1.150	4.436	33.10	10.46
129	1.200	4.487	30.08	9.86
130	1.250	4.541	26.89	9.04
131	1.300	4.598	23.49	9.05
132	1.350	4.653	20.24	8.87
133	1.400	4.713	16.70	8.10
134	1.450	4.776	13.01	7.41
135	1.500	4.843	9.00	6.61

31 DATA POINTS IN CURVE 4

CURVE 5 INITIAL VOLUME 51.25  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-2,6-t	.12615	.00000	NO ELECTRODE	
Cu(II)	.12348	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.28180	-.07600	303.75000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
136	.000	3.775	80.40	19.36
137	.050	3.799	79.00	18.71
138	.100	3.825	77.50	18.70
139	.150	3.848	76.10	18.75
140	.200	3.873	74.61	18.66
141	.250	3.897	73.20	19.05
142	.300	3.921	71.79	18.71
143	.350	3.946	70.30	18.38
144	.400	3.972	68.80	18.39
145	.450	3.997	67.29	18.06
146	.500	4.024	65.70	17.77
147	.550	4.051	64.10	17.40
148	.600	4.080	62.41	17.36
149	.650	4.107	60.80	17.85
150	.700	4.134	59.20	17.10
151	.750	4.164	57.40	16.41
152	.800	4.195	55.60	16.15
153	.850	4.227	53.70	15.54

18 DATA POINTS IN CURVE 5

CURVE 6 INITIAL VOLUME 51.25  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-2,6-t	.15182	.00000	NO ELECTRODE	
Cu(II)	.07212	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.32087	-.07600	305.71000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
154	.000	4.039	66.80	19.23
155	.050	4.064	65.29	17.41
156	.100	4.094	63.50	16.73
157	.150	4.123	61.79	16.51
158	.200	4.155	59.90	15.79
159	.250	4.187	58.00	15.90
160	.300	4.219	56.10	15.60

161	.350	4.253	54.09	14.65
162	.400	4.290	51.91	14.08
163	.450	4.328	49.70	13.86
164	.500	4.366	47.40	13.05
165	.550	4.409	44.91	12.22
166	.600	4.453	42.29	11.47
167	.650	4.500	39.50	11.20
168	.700	4.547	36.70	10.28
169	.750	4.602	33.49	9.06
170	.800	4.659	30.10	8.53
171	.850	4.720	26.49	7.44
172	.900	4.789	22.40	6.38
173	.950	4.864	17.96	5.59
174	1.000	4.946	13.09	4.97
175	1.050	5.034	7.93	4.50
176	1.100	5.127	2.40	4.00
177	1.150	5.227	-3.50	3.54
178	1.200	5.330	-9.59	4.13
179	1.250	5.407	-14.15	12.02
180	1.300	5.428	-15.41	10.32
181	1.500	5.700	-31.50	4.06
182	1.600	5.920	-44.50	2.61

29 DATA POINTS IN CURVE 6

CURVE 7 INITIAL VOLUME 51.50  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-2,6-t	.14911	.00000	NO ELECTRODE	
Cu(II)	.14829	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.33362	-.07600	303.80000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
183	.000	3.719	83.79	19.45
184	.050	3.741	82.50	20.03
185	.100	3.761	81.30	20.41
186	.150	3.781	80.10	19.99
187	.200	3.803	78.81	19.95
188	.250	3.824	77.60	20.33
189	.300	3.844	76.40	20.38
190	.350	3.864	75.20	19.99
191	.400	3.886	73.90	19.67
192	.450	3.908	72.61	19.73
193	.500	3.930	71.30	19.35
194	.550	3.954	69.91	18.97
195	.600	3.977	68.51	19.31
196	.650	3.999	67.20	19.78
197	.700	4.021	65.90	19.18
198	.750	4.046	64.45	18.77
199	.800	4.070	63.04	18.92
200	.850	4.094	61.60	18.55
201	.900	4.119	60.10	18.44
202	.950	4.145	58.62	18.40
203	1.000	4.170	57.10	18.17
204	1.050	4.196	55.56	18.11
205	1.100	4.222	54.01	17.90
206	1.150	4.250	52.40	17.34
207	1.200	4.278	50.71	17.47
208	1.250	4.305	49.10	17.15
209	1.300	4.336	47.31	16.42
210	1.350	4.366	45.50	16.25
211	1.400	4.398	43.60	15.01
212	1.450	4.435	41.44	14.27
213	1.500	4.471	39.30	14.30
214	1.550	4.508	37.11	14.11
215	1.600	4.545	34.91	14.02
216	1.650	4.583	32.67	13.57
217	1.700	4.623	30.33	13.39
218	1.750	4.662	28.00	12.95
219	1.800	4.705	25.49	12.22
220	1.850	4.748	22.90	11.80

221	1.900	4.794	20.20	11.31
222	1.950	4.841	17.40	10.89
223	2.000	4.890	14.50	10.31
224	2.050	4.942	11.45	9.98
225	2.100	4.993	8.40	10.22
226	2.150	5.044	5.39	9.65
227	2.200	5.100	2.10	9.21
228	2.250	5.154	-1.12	9.35
229	2.300	5.210	-4.40	8.82
230	2.350	5.267	-7.80	9.64
231	2.400	5.316	-10.71	11.70

49 DATA POINTS IN CURVE 7

CURVE 8 INITIAL VOLUME 50.50  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-2,6-t	.09697	.00000	NO ELECTRODE	
Cu(II)	.04940	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.20577	-.07600	300.25000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
232	.000	4.066	59.71	11.27
233	.050	4.112	57.00	11.73
234	.100	4.156	54.39	11.66
235	.150	4.203	51.60	10.61
236	.200	4.254	48.61	10.45
237	.250	4.303	45.70	10.36
238	.300	4.355	42.59	9.12
239	.350	4.414	39.10	8.18
240	.400	4.477	35.40	7.19
241	.450	4.548	31.20	6.11
242	.500	4.626	26.60	5.29
243	.550	4.712	21.47	4.24
244	.600	4.813	15.50	3.38
245	.650	4.927	8.80	2.74
246	.700	5.057	1.10	1.98
247	.750	5.214	-8.20	1.57
248	.800	5.383	-18.20	1.38

### H<sub>2</sub>sal-2,6-toluen-Ni(II) 0.1 NaClO<sub>4</sub> (80% DMSO)

CURVE 1 INITIAL VOLUME 50.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-2,6-t	.15545	.00000	NO ELECTRODE	
Ni(II)	.07586	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.31090	-.04522	283.18000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
1	.200	5.818	-60.99	3.33
2	.300	6.016	-72.69	4.52
3	.400	6.178	-82.29	5.98
4	.500	6.320	-90.70	7.23
5	.600	6.444	-98.06	8.46
6	.700	6.558	-104.75	9.66
7	.800	6.659	-110.77	10.32

8	.900	6.760	-116.75	10.47
9	1.000	6.858	-122.51	11.07
10	1.100	6.950	-127.99	11.49
11	1.200	7.042	-133.41	11.44
12	1.300	7.135	-138.90	11.19
13	1.400	7.229	-144.48	11.31
14	1.500	7.321	-149.90	11.45
15	1.600	7.414	-155.40	11.20
16	1.700	7.508	-160.99	11.04
17	1.800	7.603	-166.61	11.15
18	1.900	7.696	-172.11	11.48
19	2.000	7.787	-177.49	11.57
20	2.100	7.879	-182.90	11.47
21	2.200	7.970	-188.30	11.84
22	2.300	8.056	-193.41	12.56
23	2.400	8.139	-198.31	12.73
24	2.500	8.223	-203.26	12.59
25	2.600	8.306	-208.19	13.00
26	2.700	8.385	-212.88	13.13
27	2.800	8.466	-217.64	13.92
28	2.900	8.536	-221.80	14.92
29	3.000	8.607	-226.01	14.08
30	3.100	8.683	-230.51	14.54
31	3.200	8.751	-234.50	14.85
32	3.300	8.824	-238.82	14.63
33	3.400	8.893	-242.90	14.71
34	3.500	8.965	-247.19	14.62
35	3.600	9.035	-251.29	15.01
36	3.700	9.104	-255.37	15.12
37	3.800	9.172	-259.39	15.01
38	3.900	9.241	-263.49	15.33
39	4.000	9.305	-267.31	15.93
40	4.100	9.369	-271.09	15.87
41	4.200	9.434	-274.90	15.82
42	4.300	9.498	-278.69	15.98
43	4.400	9.561	-282.40	16.32
44	4.500	9.621	-286.00	16.48
45	4.600	9.682	-289.61	16.45
46	4.700	9.743	-293.21	16.48

46 DATA POINTS IN CURVE 1

CURVE 2 INITIAL VOLUME 50.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-2,6-t	.19676	.00000	NO ELECTRODE	
Ni(II)	.10114	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.39352	-.04522	286.99000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
47	.200	5.598	-44.20	4.42
48	.300	5.769	-54.29	5.52
49	.400	5.916	-62.98	6.70
50	.500	6.049	-70.87	7.91
51	.600	6.165	-77.70	9.40
52	.700	6.268	-83.82	10.72
53	.800	6.361	-89.31	11.75
54	.900	6.449	-94.51	12.26
55	1.000	6.533	-99.50	12.89
56	1.100	6.612	-104.19	13.73
57	1.200	6.687	-108.61	14.14
58	1.300	6.762	-113.01	13.93
59	1.400	6.837	-117.49	14.13
60	1.500	6.909	-121.75	14.73
61	1.600	6.979	-125.90	14.63
62	1.700	7.052	-130.19	14.33
63	1.800	7.125	-134.49	14.49
64	1.900	7.196	-138.70	14.69
65	2.000	7.267	-142.90	14.52
66	2.100	7.340	-147.21	14.19
67	2.200	7.414	-151.60	14.18

68	2.300	7.487	-155.91	14.56
69	2.400	7.558	-160.10	14.56
70	2.500	7.630	-164.41	14.18
71	2.600	7.704	-168.79	14.34
72	2.700	7.776	-173.01	14.74
73	2.800	7.846	-177.16	14.85
74	2.900	7.916	-181.30	14.74
75	3.000	7.987	-185.49	14.76
76	3.100	8.056	-189.59	15.23
77	3.200	8.122	-193.51	15.58
78	3.300	8.188	-197.41	15.37
79	3.400	8.256	-201.40	15.52
80	3.500	8.320	-205.21	15.85
81	3.600	8.384	-209.01	16.01
82	3.700	8.447	-212.72	16.02
83	3.800	8.511	-216.51	15.83
84	3.900	8.575	-220.29	16.17
85	4.000	8.636	-223.90	16.48
86	4.100	8.697	-227.51	16.47
87	4.200	8.758	-231.11	16.31
88	4.300	8.820	-234.79	16.33
89	4.400	8.880	-238.36	16.81
90	4.500	8.939	-241.80	16.88
91	4.600	8.998	-245.31	16.79
92	4.700	9.056	-248.76	16.67
93	4.800	9.113	-252.10	20.52
94	4.900	9.140	-253.70	20.99
95	5.000	9.192	-256.81	17.12
96	5.100	9.250	-260.20	17.36
97	5.200	9.304	-263.40	17.74
98	5.300	9.358	-266.61	17.90
99	5.400	9.410	-269.70	18.29

53 DATA POINTS IN CURVE 2

CURVE 3 INITIAL VOLUME 60.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-2,6-t	.07636	.00000	NO ELECTRODE	
Ni(II)	.15171	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.15272	-.04522	292.06000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
100	.300	5.824	-52.49	3.30
101	.350	5.926	-58.50	4.14
102	.400	6.014	-63.71	4.79
103	.450	6.100	-68.80	5.39
104	.500	6.175	-73.25	6.08
105	.550	6.249	-77.61	6.95
106	.600	6.311	-81.29	8.26
107	.650	6.370	-84.79	8.92
108	.700	6.425	-88.00	9.92
109	.750	6.475	-91.00	10.30
110	.800	6.525	-93.97	10.89
111	.850	6.572	-96.72	11.11
112	.900	6.621	-99.60	10.67
113	.950	6.669	-102.49	10.66
114	1.000	6.718	-105.36	11.24
115	1.050	6.763	-108.00	12.27
116	1.100	6.804	-110.48	12.81
117	1.150	6.845	-112.90	12.99
118	1.200	6.886	-115.30	12.96
119	1.250	6.927	-117.71	13.16
120	1.300	6.966	-120.05	13.18
121	1.350	7.007	-122.45	13.07
122	1.400	7.047	-124.80	13.56
123	1.450	7.085	-127.05	13.88
124	1.500	7.123	-129.30	13.67
125	1.550	7.162	-131.60	13.59
126	1.600	7.200	-133.88	13.49
127	1.650	7.239	-136.20	13.79

128	1.700	7.276	-138.40	13.79
129	1.750	7.316	-140.71	13.78
130	1.800	7.353	-142.91	13.86
131	1.850	7.392	-145.21	13.60
132	1.900	7.430	-147.50	13.09
133	1.950	7.472	-149.96	12.97
134	2.000	7.511	-152.30	13.15
135	2.050	7.552	-154.72	13.01
136	2.100	7.593	-157.10	12.88
137	2.150	7.634	-159.57	12.77
138	2.200	7.675	-161.99	12.77
139	2.250	7.717	-164.47	12.61
140	2.300	7.759	-166.95	12.44
141	2.350	7.802	-169.51	11.91
142	2.400	7.847	-172.16	12.02
143	2.450	7.890	-174.71	11.98
144	2.500	7.935	-177.38	11.78
145	2.550	7.979	-179.99	11.97
146	2.600	8.024	-182.61	11.87
147	2.650	8.068	-185.25	11.78
148	2.700	8.113	-187.91	11.69
149	2.750	8.159	-190.60	11.31
150	2.800	8.206	-193.41	10.79

51 DATA POINTS IN CURVE 3

CURVE 4 INITIAL VOLUME 50.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-2,6-t	.07515	.00000	NO ELECTRODE	
Ni (II)	.15171	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.15030	-.04522	294.06000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
151	.200	5.581	-36.09	3.12
152	.250	5.692	-42.69	3.16
153	.300	5.803	-49.24	3.72
154	.350	5.894	-54.60	4.78
155	.400	5.979	-59.64	5.28
156	.450	6.056	-64.19	6.70
157	.500	6.120	-68.01	7.43
158	.550	6.188	-71.99	7.01
159	.600	6.254	-75.90	8.08
160	.650	6.310	-79.24	9.03
161	.700	6.367	-82.60	9.36
162	.750	6.419	-85.70	9.80
163	.800	6.472	-88.80	10.72
164	.850	6.517	-91.49	11.43
165	.900	6.565	-94.30	11.17
166	.950	6.610	-97.00	12.06
167	1.000	6.653	-99.50	12.55
168	1.050	6.695	-102.02	12.26
169	1.100	6.738	-104.57	12.56
170	1.150	6.779	-106.99	12.95
171	1.200	6.820	-109.40	13.23
172	1.250	6.859	-111.71	13.57
173	1.300	6.898	-114.03	13.03
174	1.350	6.940	-116.49	12.78
175	1.400	6.980	-118.89	13.14
176	1.450	7.020	-121.25	13.20
177	1.500	7.060	-123.60	13.67
178	1.550	7.097	-125.81	14.06
179	1.600	7.135	-128.05	13.57
180	1.650	7.175	-130.39	13.40
181	1.700	7.214	-132.70	13.30
182	1.750	7.254	-135.09	12.90
183	1.800	7.295	-137.52	12.98
184	1.850	7.336	-139.90	13.04
185	1.900	7.376	-142.30	13.28
186	1.950	7.415	-144.61	13.32
187	2.000	7.456	-147.01	12.76

188	2.050	7.498	-149.49	12.66
189	2.100	7.539	-151.95	12.52
190	2.150	7.582	-154.50	12.00
191	2.200	7.627	-157.14	11.78
192	2.250	7.672	-159.78	11.83
193	2.300	7.716	-162.41	11.94
194	2.350	7.760	-165.01	12.05
195	2.400	7.804	-167.60	12.08
196	2.450	7.848	-170.21	11.52
197	2.500	7.895	-172.99	11.37
198	2.550	7.941	-175.69	11.05
199	2.600	7.990	-178.60	10.80
200	2.650	8.037	-181.39	11.09
201	2.700	8.084	-184.20	11.29
202	2.750	8.130	-186.90	11.80

52 DATA POINTS IN CURVE 4

CURVE 5 INITIAL VOLUME 50.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-2,6-t	.15091	.00000	NO ELECTRODE	
Ni(II)	.15171	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.30182	-.04522	297.06000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
203	.450	5.841	-48.49	7.44
204	.500	5.904	-52.19	8.26
205	.550	5.962	-55.61	9.13
206	.600	6.015	-58.79	9.99
207	.650	6.065	-61.75	10.82
208	.850	6.239	-72.04	13.12
209	.950	6.318	-76.70	13.71
210	1.150	6.463	-85.28	15.10
211	1.250	6.529	-89.20	15.71
212	1.350	6.594	-93.00	15.92
213	1.450	6.657	-96.74	16.31
214	1.550	6.717	-100.29	16.90
215	1.650	6.775	-103.71	16.88
216	1.750	6.834	-107.21	17.14
217	1.850	6.889	-110.49	17.30
218	1.950	6.947	-113.90	17.22
219	2.050	7.003	-117.20	17.38
220	2.150	7.059	-120.56	17.00
221	2.250	7.118	-124.03	17.03
222	2.350	7.175	-127.39	17.19
223	2.450	7.232	-130.79	17.07
224	2.550	7.290	-134.21	16.90
225	2.650	7.349	-137.70	16.88
226	2.750	7.407	-141.13	17.06
227	2.850	7.465	-144.54	17.02
228	2.950	7.523	-148.01	16.57
229	3.050	7.585	-151.65	16.39
230	3.150	7.645	-155.23	16.56
231	3.250	7.706	-158.81	16.48
232	3.350	7.767	-162.44	16.20
233	3.450	7.830	-166.17	16.05
234	3.550	7.893	-169.87	16.37
235	3.650	7.954	-173.46	16.31
236	3.750	8.017	-177.19	15.98
237	3.850	8.080	-180.95	15.96
238	3.950	8.144	-184.70	16.08
239	4.050	8.206	-188.40	16.21
240	4.150	8.269	-192.09	16.00
241	4.250	8.333	-195.90	15.75
242	4.350	8.397	-199.70	16.16
243	4.450	8.458	-203.30	16.54
244	4.550	8.519	-206.90	16.35
245	4.650	8.581	-210.57	16.24
246	4.750	8.642	-214.21	16.56
247	4.850	8.702	-217.71	16.83

248	4.950	8.761	-221.20	16.82
249	5.050	8.820	-224.69	16.73
250	5.150	8.879	-228.20	16.97
251	5.250	8.935	-231.54	17.56
252	5.350	8.989	-234.71	18.18
253	5.450	9.040	-237.70	18.33
254	5.550	9.091	-240.74	18.17

52 DATA POINTS IN CURVE 5

CURVE 6 INITIAL VOLUME 50.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-2,6-t	.09818	.00000	NO ELECTRODE	
Ni(II)	.10114	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.19636	-.04522	297.06000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
255	.200	5.687	-39.37	2.83
256	.250	5.803	-46.25	3.00
257	.300	5.916	-52.90	3.56
258	.350	6.010	-58.50	4.47
259	.400	6.098	-63.70	5.19
260	.450	6.177	-68.34	5.58
261	.500	6.256	-73.01	6.19
262	.550	6.323	-77.00	7.54
263	.600	6.386	-80.70	8.15
264	.650	6.445	-84.20	8.82
265	.700	6.500	-87.49	9.33
266	.750	6.554	-90.69	9.76
267	.800	6.606	-93.74	10.26
268	.850	6.656	-96.70	10.56
269	.900	6.705	-99.60	10.61
270	.950	6.754	-102.50	11.09
271	1.000	6.800	-105.20	11.58
272	1.050	6.845	-107.90	11.77
273	1.100	6.889	-110.50	12.00
274	1.150	6.933	-113.09	12.57
275	1.200	6.974	-115.50	12.66
276	1.250	7.017	-118.06	12.15
277	1.300	7.061	-120.63	11.87
278	1.350	7.106	-123.29	12.05
279	1.400	7.148	-125.80	12.47
280	1.450	7.190	-128.31	12.78
281	1.500	7.231	-130.71	12.70
282	1.550	7.274	-133.24	12.45
283	1.600	7.316	-135.71	12.66
284	1.650	7.357	-138.19	12.60
285	1.700	7.400	-140.70	11.94
286	1.750	7.446	-143.41	11.42
287	1.800	7.491	-146.09	12.04
288	1.850	7.533	-148.60	12.55
289	1.900	7.576	-151.10	12.54
290	1.950	7.618	-153.60	12.28
291	2.000	7.662	-156.19	12.00
292	2.050	7.706	-158.79	12.03
293	2.100	7.750	-161.40	11.74
294	2.150	7.796	-164.12	11.12
295	2.200	7.844	-166.95	11.19
296	2.250	7.889	-169.66	11.45
297	2.300	7.936	-172.39	11.66
298	2.350	7.980	-175.00	12.10
299	2.400	8.023	-177.59	11.84
300	2.450	8.069	-180.28	11.46



301	2.500	8.115	-183.01	11.38
302	2.550	8.161	-185.74	11.45
303	2.600	8.207	-188.45	11.50
304	2.650	8.253	-191.16	11.49
305	2.700	8.298	-193.86	11.70
306	2.750	8.343	-196.49	11.93
307	2.800	8.387	-199.11	11.88
308	2.850	8.432	-201.75	11.77
309	2.900	8.477	-204.41	11.67
310	2.950	8.522	-207.09	11.62
311	3.000	8.567	-209.77	11.65
312	3.050	8.612	-212.43	11.91
313	3.100	8.656	-215.01	12.17
314	3.150	8.699	-217.57	12.30
315	3.200	8.742	-220.09	12.48
316	3.250	8.784	-222.59	12.44
317	3.300	8.827	-225.11	12.48
318	3.350	8.869	-227.59	12.66
319	3.400	8.910	-230.05	12.69
320	3.450	8.952	-232.50	12.98
321	3.500	8.991	-234.85	13.53
322	3.550	9.030	-237.11	13.99
323	3.600	9.067	-239.30	14.15
324	3.650	9.104	-241.49	14.15

70 DATA POINTS IN CURVE 6

CURVE 7 INITIAL VOLUME 100.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-2,6-t	.10242	.00000	NO ELECTRODE	
Ni(II)	.10114	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.20485	-.04522	298.13000	.20000

POINT	TITRE	-LOG 3	E.M.F.	WEIGHT
325	.600	6.558	-89.80	7.02
326	.650	6.623	-93.69	7.61
327	.700	6.685	-97.36	7.33
328	.750	6.754	-101.40	7.58
329	.800	6.813	-104.90	9.10
330	.900	6.916	-111.00	10.25
331	1.000	7.016	-116.90	11.09
332	1.100	7.105	-122.20	12.09
333	1.200	7.191	-127.29	12.63
334	1.300	7.273	-132.10	13.34
335	1.400	7.350	-136.70	13.41
336	1.500	7.430	-141.40	13.52
337	1.600	7.506	-145.91	13.73
338	1.700	7.584	-150.51	13.36
339	1.800	7.663	-155.20	13.53
340	1.900	7.739	-159.70	13.87
341	2.000	7.815	-164.19	13.86
342	2.100	7.891	-168.69	13.62
343	2.200	7.969	-173.31	13.61
344	2.300	8.045	-177.80	13.98
345	2.400	8.119	-182.20	14.21
346	2.500	8.193	-186.56	13.95
347	2.600	8.270	-191.09	13.85
348	2.700	8.344	-195.50	14.06
349	2.800	8.419	-199.90	14.44
350	2.900	8.490	-204.10	14.26
351	3.000	8.565	-208.57	14.16
352	3.100	8.637	-212.81	14.47
353	3.200	8.709	-217.10	14.33

### H<sub>2</sub>sal-2,6-toluen-Co(II) 0.1 NaClO<sub>4</sub> (80% DMSO)

CURVE 1 INITIAL VOLUME 45.75

TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-2,6-t	.07455	.00000	NO ELECTRODE	
Co(II)	.07237	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.14910	-.07602	308.47000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
1	.150	6.651	-85.00	1.45
2	.200	6.810	-94.39	1.91
3	.250	6.945	-102.39	2.76
4	.300	7.053	-108.80	3.45
5	.350	7.159	-115.06	3.70
6	.400	7.256	-120.80	4.09
7	.450	7.351	-126.41	4.27
8	.500	7.442	-131.80	4.56
9	.550	7.530	-137.00	4.85
10	.600	7.615	-142.00	5.08
11	.650	7.697	-146.89	5.45
12	.700	7.775	-151.50	5.60
13	.750	7.855	-156.21	5.69
14	.800	7.931	-160.71	5.84
15	.850	8.008	-165.29	5.79
16	.900	8.084	-169.79	5.98
17	.950	8.159	-174.20	6.18
18	1.000	8.232	-178.50	6.54
19	1.050	8.301	-182.60	7.02

19 DATA POINTS IN CURVE 1

CURVE 2 INITIAL VOLUME 60.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-2,6-t	.07333	.00000	NO ELECTRODE	
Co(II)	.15103	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.14666	-.04422	267.48000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
20	.150	5.906	-81.90	1.26
21	.200	6.073	-91.80	1.81
22	.250	6.208	-99.80	2.64
23	.300	6.322	-106.49	3.54
24	.350	6.418	-112.19	4.61
25	.400	6.501	-117.11	5.44
26	.450	6.579	-121.70	6.35
27	.500	6.646	-125.71	7.19
28	.550	6.712	-129.59	8.00
29	.600	6.770	-133.00	9.09
30	.650	6.825	-136.29	9.09
31	.700	6.881	-139.61	9.21
32	.750	6.935	-142.79	10.05
33	.800	6.985	-145.71	10.94
34	.850	7.032	-148.49	11.42
35	.900	7.077	-151.19	11.45
36	.950	7.123	-153.92	11.71
37	1.000	7.167	-156.51	12.09
38	1.050	7.211	-159.09	12.43
39	1.100	7.252	-161.54	12.79
40	1.150	7.294	-163.99	12.84
41	1.200	7.334	-166.39	13.25
42	1.250	7.373	-168.69	13.92
43	1.300	7.410	-170.90	13.48
44	1.350	7.451	-173.31	13.15
45	1.400	7.490	-175.61	13.58
46	1.450	7.529	-177.90	13.85
47	1.500	7.566	-180.11	13.81
48	1.550	7.605	-182.40	13.81
49	1.600	7.642	-184.61	13.89

50	1.650	7.681	-186.89	13.57
51	1.700	7.720	-189.20	13.23
52	1.750	7.760	-191.59	13.17
53	1.800	7.799	-193.92	13.47
54	1.850	7.838	-196.22	13.65
55	1.900	7.877	-198.49	13.61
56	1.950	7.916	-200.79	13.71
57	2.000	7.954	-203.04	13.54
58	2.050	7.993	-205.39	13.36
59	2.100	8.032	-207.70	13.40
60	2.150	8.072	-210.06	12.97
61	2.200	8.113	-212.49	13.14
62	2.250	8.153	-214.81	13.27
63	2.300	8.193	-217.19	13.37
64	2.350	8.231	-219.46	13.87
65	2.400	8.269	-221.70	13.64
66	2.450	8.308	-224.02	13.51
67	2.500	8.347	-226.30	13.61
68	2.550	8.386	-228.59	13.77
69	2.600	8.423	-230.81	14.03
70	2.650	8.460	-233.01	14.15

51 DATA POINTS IN CURVE 2

CURVE 3 INITIAL VOLUME 50.00  
 TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-2,6-t	.07303	.00000	NO ELECTRODE	
Co(II)	.14986	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.14606	-.04422	270.98000	.20000

POINT	TITRE	-LOG 3	E.M.F.	WEIGHT
71	.200	6.055	-87.20	2.25
72	.250	6.180	-94.60	2.93
73	.300	6.286	-100.91	3.84
74	.350	6.379	-106.40	4.80
75	.400	6.461	-111.23	5.72
76	.450	6.536	-115.65	6.36
77	.500	6.606	-119.81	6.94
78	.550	6.671	-123.69	7.92
79	.600	6.730	-127.16	9.01
80	.650	6.785	-130.40	9.61
81	.700	6.838	-133.52	9.82
82	.750	6.890	-136.60	10.34
83	.800	6.938	-139.46	11.19
84	.850	6.984	-142.20	11.29
85	.900	7.032	-144.99	11.01
86	.950	7.079	-147.79	11.59
87	1.000	7.122	-150.35	12.56
88	1.050	7.164	-152.80	12.86
89	1.100	7.204	-155.22	12.99
90	1.150	7.245	-157.61	13.08
91	1.200	7.285	-159.99	13.26
92	1.250	7.324	-162.31	13.58
93	1.300	7.363	-164.60	13.34
94	1.350	7.403	-166.99	12.98
95	1.400	7.444	-169.38	13.23
96	1.450	7.483	-171.69	13.83
97	1.500	7.520	-173.90	13.82
98	1.550	7.559	-176.19	13.79
99	1.600	7.596	-178.40	13.96
100	1.650	7.634	-180.65	13.86
101	1.700	7.672	-182.90	13.32
102	1.750	7.713	-185.30	13.49
103	1.800	7.750	-187.51	13.86
104	1.850	7.789	-189.81	13.52
105	1.900	7.828	-192.09	13.89
106	1.950	7.865	-194.30	13.85
107	2.000	7.904	-196.59	13.49
108	2.050	7.943	-198.89	13.82
109	2.100	7.980	-201.11	13.58

110	2.150	8.020	-203.48	13.25
111	2.200	8.059	-205.79	13.50
112	2.250	8.098	-208.09	13.78
113	2.300	8.136	-210.30	14.10
114	2.350	8.173	-212.49	14.38
115	2.400	8.208	-214.61	14.37
116	2.450	8.245	-216.79	14.03

46 DATA POINTS IN CURVE 3

CURVE 4 INITIAL VOLUME 50.00  
 TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-2,6-t	.14820	.00000	NO ELECTRODE	
Co(II)	.15108	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.29640	-.04422	278.10000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
117	.150	5.732	-60.99	2.42
118	.200	5.852	-68.11	3.14
119	.250	5.955	-74.19	3.91
120	.300	6.050	-79.79	4.53
121	.350	6.134	-84.80	5.53
122	.400	6.209	-89.20	6.62
123	.450	6.276	-93.19	7.43
124	.500	6.339	-96.93	7.93
125	.550	6.400	-100.50	9.03
126	.650	6.502	-106.56	11.14
127	.750	6.592	-111.85	12.18
128	.850	6.677	-116.87	13.09
129	.950	6.753	-121.40	14.07
130	1.050	6.826	-125.71	14.84
131	1.150	6.893	-129.69	15.58
132	1.250	6.958	-133.53	15.80
133	1.350	7.022	-137.31	16.19
134	1.450	7.083	-140.90	16.63
135	1.550	7.142	-144.40	17.15
136	1.650	7.198	-147.70	17.25
137	1.750	7.255	-151.11	17.24
138	1.850	7.310	-154.37	17.78
139	1.950	7.363	-157.50	18.04
140	2.050	7.416	-160.60	18.07
141	2.150	7.468	-163.70	18.01
142	2.250	7.521	-166.80	18.38
143	2.350	7.570	-169.71	18.63
144	2.450	7.620	-172.68	18.44
145	2.550	7.670	-175.67	18.35
146	2.650	7.721	-178.68	18.48
147	2.750	7.771	-181.60	18.72
148	2.850	7.820	-184.49	18.70
149	2.950	7.869	-187.41	18.62
150	3.050	7.918	-190.33	18.73
151	3.150	7.967	-193.20	18.69
152	3.250	8.016	-196.10	19.26
153	3.350	8.060	-198.70	19.27
154	3.450	8.109	-201.59	18.79
155	3.550	8.156	-204.40	19.04
156	3.650	8.204	-207.21	18.90
157	3.750	8.252	-210.10	18.52
158	3.850	8.303	-213.09	18.57
159	3.950	8.352	-215.96	18.91
160	4.050	8.399	-218.79	18.90
161	4.150	8.448	-221.66	18.69
162	4.250	8.497	-224.59	18.62
163	4.350	8.546	-227.49	18.89
164	4.450	8.594	-230.31	18.66
165	4.550	8.645	-233.30	18.69
166	4.650	8.692	-236.11	18.66

167	4.750	8.741	-239.01	20.32
168	4.850	8.775	-241.01	20.74
169	4.950	8.821	-243.71	19.02
170	5.050	8.868	-246.51	18.92
171	5.150	8.916	-249.35	19.01
172	5.250	8.963	-252.11	19.24
173	5.350	9.008	-254.82	19.40

57 DATA POINTS IN CURVE 4

CURVE 5 INITIAL VOLUME 50.00  
 TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-2,6-t	.10727	.00000	NO ELECTRODE	
Co(II)	.10040	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.21454	-.04422	278.10000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
174	.150	5.942	-73.39	1.52
175	.200	6.093	-82.35	2.17
176	.250	6.215	-89.59	2.99
177	.300	6.325	-96.06	3.63
178	.350	6.420	-101.71	4.76
179	.400	6.501	-106.49	5.51
180	.450	6.580	-111.16	6.21
181	.500	6.649	-115.22	6.85
182	.550	6.718	-119.34	7.07
183	.600	6.782	-123.10	8.42
184	.650	6.838	-126.41	9.22
185	.700	6.893	-129.69	9.41
186	.750	6.946	-132.80	10.48
187	.800	6.993	-135.60	11.25
188	.850	7.040	-138.37	11.34
189	.900	7.086	-141.09	11.41
190	.950	7.132	-143.80	11.99
191	1.000	7.174	-146.30	12.54
192	1.050	7.216	-148.80	12.74
193	1.100	7.257	-151.19	13.37
194	1.150	7.296	-153.50	13.22
195	1.200	7.336	-155.91	13.09
196	1.250	7.376	-158.24	13.58
197	1.300	7.414	-160.50	13.92
198	1.350	7.451	-162.71	14.08
199	1.400	7.489	-164.91	14.09
200	1.450	7.526	-167.11	14.10
201	1.500	7.563	-169.31	14.01
202	1.550	7.601	-171.54	13.85
203	1.600	7.639	-173.79	13.77
204	1.650	7.677	-176.04	14.05
205	1.700	7.713	-178.21	14.18
206	1.750	7.751	-180.41	14.18
207	1.800	7.787	-182.55	14.94
208	1.850	7.821	-184.55	14.83
209	1.900	7.857	-186.71	14.30
210	1.950	7.893	-188.85	14.39
211	2.000	7.930	-191.00	14.47
212	2.050	7.965	-193.11	14.69
213	2.100	8.001	-195.20	14.65
214	2.150	8.036	-197.31	14.64
215	2.200	8.071	-199.39	15.02
216	2.250	8.105	-201.40	15.06
217	2.300	8.140	-203.47	14.68
218	2.350	8.176	-205.57	14.91
219	2.400	8.210	-207.60	14.63
220	2.450	8.247	-209.77	14.59
221	2.500	8.281	-211.81	14.84
222	2.550	8.317	-213.91	14.96

223	2.600	8.351	-215.90	15.30
224	2.650	8.385	-217.91	15.19
225	2.700	8.418	-219.92	15.09
226	2.750	8.453	-221.96	15.06
227	2.800	8.487	-223.99	14.83
228	2.850	8.523	-226.09	14.85
229	2.900	8.557	-228.11	15.17
230	2.950	8.591	-230.12	15.33
231	3.000	8.624	-232.09	15.27
232	3.050	8.658	-234.10	15.56
233	3.100	8.690	-236.00	15.44
234	3.150	8.725	-238.04	15.21
235	3.200	8.758	-240.01	15.63

62 DATA POINTS IN CURVE 5

CURVE 6 INITIAL VOLUME 50.00  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-2,6-t	.19576	.00000	NO ELECTRODE	
Co(II)	.10040	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.39152	-.04423	268.10000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
236	.200	5.984	-85.89	3.09
237	.300	6.187	-97.90	4.48
238	.400	6.346	-107.30	6.36
239	.500	6.480	-115.25	7.96
240	.600	6.594	-122.01	9.82
241	.700	6.692	-127.80	11.34
242	.800	6.782	-133.10	12.17
243	.900	6.867	-138.11	12.71
244	1.000	6.948	-142.90	13.70
245	1.100	7.020	-147.21	14.60
246	1.200	7.091	-151.39	15.02
247	1.300	7.159	-155.40	15.05
248	1.400	7.228	-159.50	15.33
249	1.500	7.293	-163.31	16.06
250	1.600	7.355	-167.01	16.20
251	1.700	7.417	-170.70	16.13
252	1.800	7.480	-174.41	16.28
253	1.900	7.541	-178.00	16.66
254	2.000	7.600	-181.51	16.72
255	2.100	7.660	-185.05	16.63
256	2.200	7.720	-188.59	16.66
257	2.300	7.779	-192.09	17.11
258	2.400	7.835	-195.39	17.49
259	2.500	7.891	-198.69	17.23
260	2.600	7.948	-202.09	17.21
261	2.700	8.004	-205.39	17.56
262	2.800	8.058	-208.61	17.75
263	2.900	8.112	-211.81	17.57
264	3.000	8.168	-215.10	17.52
265	3.100	8.222	-218.31	17.93
266	3.200	8.275	-221.41	17.95
267	3.300	8.329	-224.60	17.70
268	3.400	8.383	-227.80	17.87
269	3.500	8.435	-230.91	18.08
270	3.600	8.487	-233.99	18.25
271	3.700	8.538	-237.01	18.20
272	3.800	8.591	-240.11	18.03
273	3.900	8.643	-243.20	18.26
274	4.000	8.694	-246.19	18.43
275	4.100	8.744	-249.19	18.23
276	4.200	8.795	-252.19	19.43
277	4.300	8.836	-254.62	19.66
278	4.400	8.885	-257.50	18.63
279	4.500	8.934	-260.39	18.74
280	4.600	8.982	-263.26	19.05
281	4.700	9.029	-266.01	18.95
282	4.800	9.078	-268.91	18.82

283 4.900 9.125 -271.70 19.19  
 284 5.000 9.171 -274.41 19.45

**Sistema H<sub>2</sub>sal-2,6-toluen-Zn(II) O.1 NaClO<sub>4</sub> (80% DMSO)**

CURVE 1 INITIAL VOLUME 70.00  
 TITRE VOLUME ERROR .00800 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-2,6-t	.21092	.00000	NO ELECTRODE	
Zn(II)	.06808	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.42280	-.07600	317.51000	.30000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
1	.150	6.672	-77.18	.38
2	.200	6.824	-86.21	.57
3	.250	6.944	-93.31	.87
4	.300	7.046	-99.30	1.08
5	.350	7.139	-104.80	1.33
6	.400	7.218	-109.50	1.60
7	.450	7.294	-114.00	1.82
8	.500	7.362	-118.00	2.06
9	.550	7.428	-121.91	2.14
10	.600	7.491	-125.65	2.37
11	.650	7.549	-129.09	2.74
12	.700	7.603	-132.25	2.91
13	.750	7.656	-135.39	3.07
14	.800	7.705	-138.29	3.44
15	.850	7.751	-141.01	3.71
16	.900	7.795	-143.60	3.92
17	.950	7.836	-146.07	4.30
18	1.000	7.874	-148.29	5.03
19	1.050	7.906	-150.20	5.80
20	1.100	7.935	-151.91	6.29
21	1.150	7.962	-153.49	6.80
22	1.200	7.986	-154.90	7.36
23	1.250	8.008	-156.21	7.35
24	1.300	8.031	-157.61	6.94
25	1.350	8.056	-159.09	6.95
26	1.400	8.080	-160.51	7.17

26 DATA POINTS IN CURVE 1

CURVE 2 INITIAL VOLUME 70.00  
 TITRE VOLUME ERROR .00800 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-2,6-t	.21362	.00000	NO ELECTRODE	
Zn(II)	.10208	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.43084	-.07600	317.45000	.30000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
27	.150	6.429	-62.90	.38
28	.200	6.582	-71.90	.58
29	.250	6.700	-78.89	.91
30	.300	6.798	-84.70	1.15
31	.350	6.887	-89.99	1.40
32	.400	6.965	-94.59	1.73
33	.450	7.036	-98.77	2.01
34	.500	7.100	-102.60	2.27
35	.550	7.161	-106.20	2.47
36	.600	7.219	-109.60	2.78
37	.650	7.271	-112.69	3.15

38	.700	7.320	-115.60	3.36
39	.750	7.368	-118.40	3.52
40	.800	7.413	-121.09	3.82
41	.850	7.455	-123.60	4.00
42	.900	7.498	-126.09	4.19
43	.950	7.537	-128.40	4.44
44	1.000	7.574	-130.60	5.76
45	1.050	7.599	-132.10	6.31
46	1.100	7.631	-133.99	5.36
47	1.150	7.663	-135.90	5.56
48	1.200	7.694	-137.70	6.07
49	1.250	7.721	-139.30	6.83
50	1.300	7.745	-140.70	7.13
51	1.350	7.768	-142.10	7.44
52	1.400	7.788	-143.30	8.30
53	1.450	7.805	-144.30	8.84
54	1.500	7.821	-145.20	9.22

28 DATA POINTS IN CURVE 2

CURVE 3 INITIAL VOLUME 71.00  
TITRE VOLUME ERROR .00800 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-2,6-t	.25332	.00000	NO ELECTRODE	
Zn(II)	.08508	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.51024	-.07600	316.62000	.30000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
55	.100	6.272	-54.40	.25
56	.150	6.461	-65.61	.38
57	.200	6.610	-74.40	.62
58	.250	6.727	-81.31	.92
59	.300	6.824	-87.10	1.18
60	.350	6.912	-92.30	1.43
61	.400	6.990	-96.90	1.73
62	.450	7.061	-101.10	1.93
63	.500	7.129	-105.09	2.12
64	.550	7.191	-108.80	2.43
65	.600	7.249	-112.19	2.73
66	.650	7.303	-115.39	2.99
67	.700	7.353	-118.39	3.20
68	.750	7.402	-121.29	3.43
69	.800	7.448	-124.01	3.63
70	.850	7.494	-126.69	3.70
71	.900	7.538	-129.30	3.97
72	.950	7.580	-131.79	3.53
73	1.000	7.628	-134.65	4.30
74	1.050	7.659	-136.50	5.41
75	1.100	7.696	-138.65	4.85
76	1.150	7.730	-140.70	5.08
77	1.200	7.764	-142.69	5.77
78	1.250	7.792	-144.31	6.49
79	1.300	7.818	-145.89	6.78
80	1.350	7.842	-147.31	7.17
81	1.400	7.866	-148.70	7.16
82	1.450	7.889	-150.10	7.13
83	1.500	7.913	-151.50	7.13

29 DATA POINTS IN CURVE 3

CURVE 4 INITIAL VOLUME 70.20  
TITRE VOLUME ERROR .00400 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
sal-2,6-t	.11212	.00000	NO ELECTRODE	
Zn(II)	.10208	.00000	NO ELECTRODE	
HIDROGENO	.22984	-.07600	316.28000	.20000

POINT	TITRE	-LOG H	E.M.F.	WEIGHT
-------	-------	--------	--------	--------



84	.150	6.569	-72.31	1.07
85	.200	6.747	-82.88	1.68
86	.250	6.883	-90.91	2.76
87	.300	6.993	-97.39	3.62
88	.350	7.091	-103.20	4.37
89	.400	7.177	-108.29	5.30
90	.450	7.255	-112.89	6.15
91	.500	7.325	-117.08	6.70
92	.550	7.392	-121.00	9.26
93	.600	7.436	-123.60	15.60

**Tabla S1.** Longitudes de enlace [Å] y ángulos [deg] para Fe(sal-o-phen)Cl

---

Fe(1)-O(2)	1.881(5)
Fe(1)-O(1)	1.884(6)
Fe(1)-N(2)	2.099(7)
Fe(1)-N(1)	2.101(6)
Fe(1)-Cl(1)	2.233(2)
N(1)-C(7)	1.336(10)
N(1)-C(8)	1.419(11)
N(2)-C(14)	1.302(9)
N(2)-C(13)	1.432(9)
O(1)-C(1)	1.337(10)
O(2)-C(20)	1.320(9)
C(1)-C(2)	1.394(13)
C(1)-C(6)	1.409(12)
C(2)-C(3)	1.388(13)
C(3)-C(4)	1.38(2)
C(4)-C(5)	1.36(2)
C(5)-C(6)	1.406(11)
C(6)-C(7)	1.408(12)
C(8)-C(13)	1.404(11)
C(8)-C(9)	1.407(11)
C(9)-C(10)	1.364(14)
C(10)-C(11)	1.376(14)
C(11)-C(12)	1.411(13)
C(12)-C(13)	1.372(12)
C(14)-C(15)	1.441(10)
C(15)-C(16)	1.391(11)
C(15)-C(20)	1.420(11)
C(16)-C(17)	1.350(12)
C(17)-C(18)	1.428(13)
C(18)-C(19)	1.351(11)
C(19)-C(20)	1.418(10)
Fe(2)-O(4)	1.900(5)
Fe(2)-O(3)	1.899(5)
Fe(2)-N(3)	2.095(6)
Fe(2)-N(4)	2.109(6)
Fe(2)-Cl(2)	2.240(2)
N(3)-C(27)	1.303(10)
N(3)-C(28)	1.435(10)
N(4)-C(34)	1.302(10)
N(4)-C(33)	1.413(10)
O(3)-C(21)	1.317(9)
O(4)-C(40)	1.308(9)
C(21)-C(22)	1.389(11)
C(21)-C(26)	1.420(11)
C(22)-C(23)	1.372(12)
C(23)-C(24)	1.363(14)
C(24)-C(25)	1.392(13)
C(25)-C(26)	1.426(11)
C(26)-C(27)	1.431(11)
C(28)-C(33)	1.411(11)
C(28)-C(29)	1.402(12)
C(29)-C(30)	1.335(13)
C(30)-C(31)	1.38(2)
C(31)-C(32)	1.379(13)
C(32)-C(33)	1.399(11)
C(34)-C(35)	1.433(12)
C(35)-C(40)	1.407(11)
C(35)-C(36)	1.429(11)
C(36)-C(37)	1.339(13)
C(37)-C(38)	1.397(13)
C(38)-C(39)	1.361(12)
C(39)-C(40)	1.414(12)
Fe(3)-O(6)	1.891(5)

Fe(3)-O(5)	1.895(5)
Fe(3)-N(6)	2.093(6)
Fe(3)-N(5)	2.130(6)
Fe(3)-Cl(3)	2.238(2)
N(5)-C(54)	1.307(9)
N(5)-C(53)	1.394(10)
N(6)-C(47)	1.309(9)
N(6)-C(48)	1.425(9)
O(5)-C(60)	1.319(9)
O(6)-C(41)	1.312(9)
C(41)-C(42)	1.405(10)
C(41)-C(46)	1.447(11)
C(42)-C(43)	1.365(12)
C(43)-C(44)	1.396(13)
C(44)-C(45)	1.378(12)
C(45)-C(46)	1.391(11)
C(46)-C(47)	1.429(10)
C(48)-C(49)	1.387(11)
C(48)-C(53)	1.422(10)
C(49)-C(50)	1.381(11)
C(50)-C(51)	1.376(14)
C(51)-C(52)	1.351(13)
C(52)-C(53)	1.408(10)
C(54)-C(55)	1.433(11)
C(55)-C(60)	1.413(11)
C(55)-C(56)	1.420(11)
C(56)-C(57)	1.376(13)
C(57)-C(58)	1.397(13)
C(58)-C(59)	1.397(12)
C(59)-C(60)	1.408(11)

O(2)-Fe(1)-O(1)	92.1(2)
O(2)-Fe(1)-N(2)	87.7(2)
O(1)-Fe(1)-N(2)	147.3(3)
O(2)-Fe(1)-N(1)	149.3(2)
O(1)-Fe(1)-N(1)	87.8(3)
N(2)-Fe(1)-N(1)	76.4(2)
O(2)-Fe(1)-Cl(1)	108.6(2)
O(1)-Fe(1)-Cl(1)	107.4(2)
N(2)-Fe(1)-Cl(1)	103.6(2)
N(1)-Fe(1)-Cl(1)	100.6(2)
C(7)-N(1)-C(8)	120.9(7)
C(7)-N(1)-Fe(1)	123.9(5)
C(8)-N(1)-Fe(1)	115.1(5)
C(14)-N(2)-C(13)	119.9(7)
C(14)-N(2)-Fe(1)	124.9(5)
C(13)-N(2)-Fe(1)	115.1(5)
C(1)-O(1)-Fe(1)	132.6(5)
C(20)-O(2)-Fe(1)	134.1(5)
O(1)-C(1)-C(2)	118.2(8)
O(1)-C(1)-C(6)	121.8(8)
C(2)-C(1)-C(6)	119.9(7)
C(3)-C(2)-C(1)	120.0(10)
C(4)-C(3)-C(2)	120.3(10)
C(5)-C(4)-C(3)	120.4(9)
C(4)-C(5)-C(6)	121.2(10)
C(5)-C(6)-C(7)	117.6(8)
C(5)-C(6)-C(1)	118.1(8)
C(7)-C(6)-C(1)	124.3(7)
N(1)-C(7)-C(6)	125.7(7)
C(13)-C(8)-N(1)	115.3(7)
C(13)-C(8)-C(9)	118.6(8)
N(1)-C(8)-C(9)	126.0(7)
C(10)-C(9)-C(8)	119.9(8)
C(9)-C(10)-C(11)	122.3(9)
C(10)-C(11)-C(12)	118.3(9)

C(13)-C(12)-C(11)	120.5(9)
C(12)-C(13)-C(8)	120.4(7)
C(12)-C(13)-N(2)	125.4(7)
C(8)-C(13)-N(2)	114.2(6)
N(2)-C(14)-C(15)	126.8(8)
C(16)-C(15)-C(20)	120.0(7)
C(16)-C(15)-C(14)	118.4(8)
C(20)-C(15)-C(14)	121.5(7)
C(17)-C(16)-C(15)	121.3(8)
C(16)-C(17)-C(18)	120.0(8)
C(19)-C(18)-C(17)	119.3(8)
C(18)-C(19)-C(20)	122.1(8)
O(2)-C(20)-C(15)	123.2(6)
O(2)-C(20)-C(19)	119.5(7)
C(15)-C(20)-C(19)	117.2(7)
O(4)-Fe(2)-O(3)	90.6(2)
O(4)-Fe(2)-N(3)	149.3(3)
O(3)-Fe(2)-N(3)	87.9(2)
O(4)-Fe(2)-N(4)	88.1(2)
O(3)-Fe(2)-N(4)	147.1(3)
N(3)-Fe(2)-N(4)	77.0(3)
O(4)-Fe(2)-Cl(2)	107.1(2)
O(3)-Fe(2)-Cl(2)	109.7(2)
N(3)-Fe(2)-Cl(2)	102.3(2)
N(4)-Fe(2)-Cl(2)	102.0(2)
C(27)-N(3)-C(28)	120.3(7)
C(27)-N(3)-Fe(2)	125.9(5)
C(28)-N(3)-Fe(2)	113.8(5)
C(34)-N(4)-C(33)	121.5(7)
C(34)-N(4)-Fe(2)	123.5(6)
C(33)-N(4)-Fe(2)	114.4(5)
C(21)-O(3)-Fe(2)	133.4(5)
C(40)-O(4)-Fe(2)	130.9(5)
O(3)-C(21)-C(22)	118.4(8)
O(3)-C(21)-C(26)	121.4(7)
C(22)-C(21)-C(26)	120.2(7)
C(23)-C(22)-C(21)	119.9(9)
C(24)-C(23)-C(22)	122.6(8)
C(23)-C(24)-C(25)	118.8(8)
C(24)-C(25)-C(26)	121.2(9)
C(25)-C(26)-C(27)	117.6(8)
C(25)-C(26)-C(21)	117.3(7)
C(27)-C(26)-C(21)	125.0(6)
N(3)-C(27)-C(26)	124.1(7)
C(33)-C(28)-C(29)	119.7(8)
C(33)-C(28)-N(3)	114.8(7)
C(29)-C(28)-N(3)	125.5(8)
C(30)-C(29)-C(28)	119.5(9)
C(29)-C(30)-C(31)	122.6(9)
C(32)-C(31)-C(30)	119.4(8)
C(31)-C(32)-C(33)	120.2(9)
C(32)-C(33)-C(28)	118.6(8)
C(32)-C(33)-N(4)	126.2(7)
C(28)-C(33)-N(4)	115.2(6)
N(4)-C(34)-C(35)	125.9(7)
C(40)-C(35)-C(36)	118.6(8)
C(40)-C(35)-C(34)	123.6(7)
C(36)-C(35)-C(34)	117.8(7)
C(37)-C(36)-C(35)	122.4(8)
C(36)-C(37)-C(38)	119.1(8)
C(39)-C(38)-C(37)	120.6(8)
C(38)-C(39)-C(40)	122.0(9)
O(4)-C(40)-C(39)	119.5(7)
O(4)-C(40)-C(35)	123.1(7)
C(39)-C(40)-C(35)	117.3(7)
O(6)-Fe(3)-O(5)	93.0(2)

O(6)-Fe(3)-N(6)	87.8(2)
O(5)-Fe(3)-N(6)	143.2(3)
O(6)-Fe(3)-N(5)	151.6(3)
O(5)-Fe(3)-N(5)	86.4(2)
N(6)-Fe(3)-N(5)	76.3(2)
O(6)-Fe(3)-Cl(3)	106.5(2)
O(5)-Fe(3)-Cl(3)	109.6(2)
N(6)-Fe(3)-Cl(3)	105.3(2)
N(5)-Fe(3)-Cl(3)	100.3(2)
C(54)-N(5)-C(53)	121.0(6)
C(54)-N(5)-Fe(3)	125.2(5)
C(53)-N(5)-Fe(3)	113.5(5)
C(47)-N(6)-C(48)	120.2(6)
C(47)-N(6)-Fe(3)	126.6(5)
C(48)-N(6)-Fe(3)	113.2(4)
C(60)-O(5)-Fe(3)	132.4(5)
C(41)-O(6)-Fe(3)	134.9(5)
O(6)-C(41)-C(42)	120.2(7)
O(6)-C(41)-C(46)	122.4(7)
C(42)-C(41)-C(46)	117.5(7)
C(43)-C(42)-C(41)	121.1(8)
C(42)-C(43)-C(44)	121.4(8)
C(45)-C(44)-C(43)	119.3(8)
C(44)-C(45)-C(46)	121.1(8)
C(45)-C(46)-C(47)	117.7(7)
C(45)-C(46)-C(41)	119.6(7)
C(47)-C(46)-C(41)	122.7(7)
N(6)-C(47)-C(46)	125.4(7)
C(49)-C(48)-C(53)	120.5(6)
C(49)-C(48)-N(6)	124.6(7)
C(53)-C(48)-N(6)	114.8(6)
C(50)-C(49)-C(48)	118.9(7)
C(51)-C(50)-C(49)	120.6(8)
C(52)-C(51)-C(50)	122.0(8)
C(51)-C(52)-C(53)	119.6(8)
N(5)-C(53)-C(48)	114.9(6)
N(5)-C(53)-C(52)	126.5(7)
C(48)-C(53)-C(52)	118.4(7)
N(5)-C(54)-C(55)	124.9(7)
C(60)-C(55)-C(56)	119.5(7)
C(60)-C(55)-C(54)	123.4(7)
C(56)-C(55)-C(54)	117.1(7)
C(57)-C(56)-C(55)	121.6(8)
C(56)-C(57)-C(58)	118.4(8)
C(57)-C(58)-C(59)	121.8(8)
C(60)-C(59)-C(58)	119.9(8)
O(5)-C(60)-C(59)	118.7(7)
O(5)-C(60)-C(55)	122.6(7)
C(59)-C(60)-C(55)	118.7(7)

**Table S2.** Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for Fe(salophen)Cl.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Fe(1)	43(1)	28(1)	41(1)	7(1)	2(1)	1(1)
Cl(1)	63(1)	54(1)	65(1)	15(1)	21(1)	19(1)
N(1)	42(3)	26(3)	42(3)	3(3)	8(3)	5(3)
N(2)	42(3)	31(3)	46(4)	4(3)	1(3)	5(3)
O(1)	64(4)	38(3)	62(4)	14(3)	-18(3)	-9(3)

O(2)	67(4)	30(3)	44(3)	7(2)	-4(3)	-4(2)
C(1)	38(4)	28(4)	72(5)	2(4)	0(4)	5(3)
C(2)	69(6)	41(5)	68(6)	10(4)	-12(5)	0(4)
C(3)	69(6)	53(6)	84(8)	-12(6)	-20(6)	8(5)
C(4)	59(6)	36(5)	112(9)	-2(5)	2(6)	-7(4)
C(5)	51(5)	36(5)	85(7)	-4(5)	17(5)	-8(4)
C(6)	35(4)	35(4)	64(5)	1(4)	4(4)	9(3)
C(7)	42(4)	28(4)	65(5)	11(4)	22(4)	4(3)
C(8)	37(4)	35(4)	52(5)	14(4)	15(4)	11(3)
C(9)	57(5)	51(5)	50(5)	24(4)	9(4)	7(4)
C(10)	76(6)	68(6)	65(6)	29(5)	14(5)	14(5)
C(11)	74(6)	77(8)	50(5)	18(5)	-5(5)	18(6)
C(12)	76(6)	43(5)	60(6)	15(4)	-5(5)	3(4)
C(13)	43(4)	44(5)	34(4)	7(3)	6(3)	10(3)
C(14)	39(4)	44(4)	38(4)	5(3)	5(3)	6(3)
C(15)	39(4)	35(4)	52(5)	6(4)	9(4)	7(3)
C(16)	44(4)	34(4)	52(5)	-4(4)	4(4)	-7(3)
C(17)	56(5)	33(4)	68(6)	0(4)	3(4)	-4(4)
C(18)	57(5)	26(4)	61(5)	10(3)	14(4)	1(3)
C(19)	52(4)	41(5)	46(4)	12(4)	1(4)	5(4)
C(20)	34(4)	38(4)	40(4)	10(3)	5(3)	7(3)
Fe(2)	43(1)	30(1)	36(1)	6(1)	3(1)	0(1)
Cl(2)	58(1)	58(1)	53(1)	1(1)	16(1)	16(1)
N(3)	38(3)	36(3)	41(3)	3(3)	9(3)	6(3)
N(4)	41(4)	38(4)	42(4)	10(3)	8(3)	6(3)
O(3)	66(4)	35(3)	41(3)	6(2)	4(3)	-1(3)
O(4)	58(3)	41(3)	49(3)	18(2)	-10(3)	-12(3)
C(21)	43(4)	27(4)	50(5)	2(3)	10(3)	5(3)
C(22)	52(5)	35(4)	50(5)	6(4)	13(4)	9(3)
C(23)	61(5)	43(5)	60(6)	16(4)	16(5)	6(4)
C(24)	68(6)	27(4)	86(7)	12(5)	15(5)	1(4)
C(25)	56(5)	48(6)	68(6)	-3(5)	0(5)	5(4)
C(26)	32(4)	28(4)	57(5)	2(3)	14(3)	0(3)
C(27)	45(4)	36(4)	48(4)	-4(3)	0(3)	7(3)
C(28)	49(5)	40(5)	41(4)	3(3)	4(3)	16(4)
C(29)	83(7)	64(6)	35(4)	-13(4)	-2(4)	19(5)
C(30)	104(8)	69(6)	26(4)	1(4)	-6(5)	19(6)
C(31)	100(8)	77(7)	22(4)	14(4)	11(4)	38(6)
C(32)	61(5)	53(5)	55(5)	15(4)	24(4)	23(4)
C(33)	48(4)	42(4)	36(4)	10(3)	12(3)	19(4)
C(34)	45(4)	39(4)	42(4)	13(3)	9(3)	6(3)
C(35)	40(4)	26(4)	61(5)	11(3)	12(4)	1(3)
C(36)	55(5)	41(4)	64(6)	18(4)	10(5)	-1(4)
C(37)	60(5)	39(5)	79(6)	-3(5)	-7(5)	-10(4)
C(38)	58(5)	46(5)	58(5)	-5(4)	-14(4)	1(4)
C(39)	61(5)	54(5)	47(5)	4(4)	-17(4)	2(4)
C(40)	37(4)	42(4)	52(5)	11(4)	-1(3)	4(3)
Fe(3)	34(1)	53(1)	39(1)	14(1)	7(1)	13(1)
Cl(3)	49(1)	79(2)	53(1)	0(1)	-1(1)	7(1)
N(5)	39(3)	48(3)	44(3)	13(3)	6(3)	10(3)
N(6)	34(3)	46(3)	36(3)	12(3)	3(2)	9(2)
O(5)	64(4)	53(3)	57(3)	16(3)	21(3)	24(3)
O(6)	44(3)	65(3)	59(3)	36(3)	15(3)	20(3)
C(41)	43(4)	56(5)	40(4)	13(4)	5(3)	12(3)
C(42)	54(5)	46(4)	66(5)	20(4)	6(4)	16(4)
C(43)	59(5)	48(5)	60(5)	25(4)	18(4)	7(4)
C(44)	59(5)	64(6)	66(6)	22(5)	33(5)	13(4)
C(45)	51(5)	60(5)	60(5)	16(4)	15(4)	22(4)
C(46)	45(4)	40(4)	43(4)	14(3)	11(3)	6(3)
C(47)	38(4)	49(4)	37(4)	8(3)	4(3)	9(3)
C(48)	42(4)	46(4)	28(3)	5(3)	-6(3)	9(3)
C(49)	45(4)	62(5)	42(4)	10(3)	9(3)	16(4)
C(50)	63(5)	67(6)	65(6)	25(5)	11(4)	31(5)
C(51)	80(7)	63(6)	65(6)	32(5)	11(5)	32(5)
C(52)	60(5)	74(6)	52(4)	33(4)	11(4)	17(4)
C(53)	44(4)	51(4)	31(4)	14(3)	1(3)	13(3)

C (54)	42 (4)	56 (5)	34 (3)	14 (3)	10 (3)	7 (3)
C (55)	41 (4)	51 (5)	42 (4)	10 (4)	12 (3)	8 (3)
C (56)	59 (5)	56 (5)	42 (4)	4 (4)	11 (4)	10 (4)
C (57)	52 (5)	81 (7)	58 (5)	-1 (5)	21 (4)	9 (5)
C (58)	48 (5)	71 (6)	56 (5)	-9 (5)	8 (4)	16 (4)
C (59)	65 (6)	57 (5)	42 (4)	-2 (4)	12 (4)	22 (4)
C (60)	39 (4)	41 (4)	49 (4)	3 (3)	9 (3)	5 (3)

**Tabla S3.** Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for Fe(sal-*o*-phen)Cl

	x	y	z	U (eq)
H (2)	2992 (13)	6994 (7)	-1416 (7)	63 (4)
H (3)	875 (15)	5480 (7)	-1543 (8)	63 (4)
H (4)	562 (14)	4457 (7)	-364 (9)	63 (4)
H (5)	2135 (12)	4984 (7)	979 (7)	63 (4)
H (7)	4173 (10)	6152 (6)	1913 (6)	63 (4)
H (9)	5538 (12)	6352 (7)	3180 (6)	63 (4)
H (10)	7003 (14)	6845 (8)	4550 (7)	63 (4)
H (11)	8933 (15)	8396 (8)	4825 (7)	63 (4)
H (12)	9404 (14)	9487 (7)	3659 (7)	63 (4)
H (14)	9048 (10)	10383 (6)	2652 (5)	63 (4)
H (16)	10165 (11)	12011 (6)	2212 (6)	63 (4)
H (17)	10410 (12)	13210 (6)	1200 (7)	63 (4)
H (18)	9146 (11)	12793 (6)	-279 (6)	63 (4)
H (19)	7718 (11)	11184 (6)	-685 (6)	63 (4)
H (22)	5540 (11)	686 (6)	3843 (6)	63 (4)
H (23)	4079 (13)	-932 (6)	3457 (7)	63 (4)
H (24)	2572 (14)	-1389 (6)	2086 (7)	63 (4)
H (25)	2763 (12)	-214 (7)	1005 (7)	63 (4)
H (27)	3865 (10)	1405 (6)	503 (5)	63 (4)
H (29)	3274 (14)	2355 (7)	-501 (6)	63 (4)
H (30)	3581 (16)	3442 (8)	-1591 (6)	63 (4)
H (31)	5614 (16)	4963 (8)	-1421 (5)	63 (4)
H (32)	7205 (12)	5475 (7)	-56 (6)	63 (4)
H (34)	8645 (11)	5672 (6)	1183 (5)	63 (4)
H (36)	10684 (12)	6889 (6)	2116 (7)	63 (4)
H (37)	12310 (13)	7450 (7)	3420 (7)	63 (4)
H (38)	11883 (13)	6482 (7)	4655 (6)	63 (4)
H (39)	9987 (13)	4939 (7)	4534 (6)	63 (4)
H (42)	5120 (12)	-564 (6)	8677 (6)	63 (4)
H (43)	2430 (12)	-1116 (7)	9315 (6)	63 (4)
H (44)	-84 (14)	-361 (7)	9065 (7)	63 (4)
H (45)	72 (12)	909 (7)	8092 (6)	63 (4)
H (47)	1640 (10)	2033 (6)	7149 (5)	63 (4)
H (49)	1957 (11)	3608 (6)	6880 (5)	63 (4)
H (50)	1992 (13)	4937 (7)	5969 (6)	63 (4)
H (51)	4054 (14)	5227 (8)	4903 (7)	63 (4)
H (52)	6202 (12)	4275 (7)	4741 (6)	63 (4)
H (54)	7552 (10)	3062 (6)	4573 (5)	63 (4)
H (56)	10096 (12)	2693 (7)	3893 (6)	63 (4)
H (57)	12511 (13)	1870 (8)	3801 (6)	63 (4)
H (58)	12693 (12)	569 (7)	4734 (6)	63 (4)
H (59)	10706 (13)	211 (7)	5847 (6)	63 (4)

**Tabla S4.** Longitudes de enlace [ $\text{Å}$ ] y ángulos [deg] para Ni(sal-3,4-toluen)

Ni (1) -O (1)	1.839 (5)
Ni (1) -O (2)	1.855 (5)
Ni (1) -N (1)	1.859 (6)
Ni (1) -N (2)	1.866 (6)
O (1) -C (1)	1.320 (8)
O (2) -C (20)	1.293 (8)
N (1) -C (7)	1.324 (9)
N (1) -C (13)	1.461 (9)
N (2) -C (14)	1.293 (8)
N (2) -C (8)	1.411 (8)
C (1) -C (2)	1.389 (11)
C (1) -C (6)	1.414 (10)
C (2) -C (3)	1.364 (12)
C (3) -C (4)	1.372 (12)
C (4) -C (5)	1.368 (12)
C (5) -C (6)	1.397 (10)
C (6) -C (7)	1.416 (10)
C (8) -C (9)	1.384 (10)
C (8) -C (13)	1.387 (10)
C (9) -C (10)	1.394 (11)
C (10) -C (11)	1.383 (12)
C (10) -C (21A)	1.45 (2)
C (11) -C (12)	1.350 (11)
C (11) -C (21B)	1.40 (2)
C (12) -C (13)	1.382 (10)
C (14) -C (15)	1.443 (9)
C (15) -C (16)	1.414 (10)
C (15) -C (20)	1.432 (9)
C (16) -C (17)	1.347 (11)
C (17) -C (18)	1.399 (12)
C (18) -C (19)	1.347 (11)
C (19) -C (20)	1.396 (9)
Ni (2) -O (4)	1.837 (5)
Ni (2) -O (3)	1.844 (4)
Ni (2) -N (4)	1.857 (6)
Ni (2) -N (3)	1.861 (6)
O (3) -C (31)	1.314 (8)
O (4) -C (50)	1.320 (8)
N (3) -C (37)	1.326 (9)
N (3) -C (43)	1.403 (9)
N (4) -C (44)	1.307 (10)
N (4) -C (38)	1.433 (9)
C (31) -C (36)	1.390 (10)
C (31) -C (32)	1.411 (10)
C (32) -C (33)	1.365 (11)
C (33) -C (34)	1.393 (12)
C (34) -C (35)	1.329 (11)
C (35) -C (36)	1.439 (10)
C (36) -C (37)	1.401 (10)
C (38) -C (39)	1.369 (10)
C (38) -C (43)	1.391 (10)
C (39) -C (40)	1.387 (13)
C (40) -C (41)	1.378 (13)
C (40) -C (51A)	1.46 (2)
C (41) -C (51B)	1.34 (2)
C (41) -C (42)	1.349 (11)
C (42) -C (43)	1.378 (10)
C (44) -C (45)	1.421 (11)
C (45) -C (46)	1.409 (10)
C (45) -C (50)	1.422 (10)
C (46) -C (47)	1.345 (12)
C (47) -C (48)	1.402 (13)
C (48) -C (49)	1.380 (11)
C (49) -C (50)	1.407 (11)
C (61) -Cl (4)	1.74 (2)



C(61)-Cl(5)	1.75(2)
C(61)-Cl(12)	1.77(2)
C(61)-Cl(8)	1.75(2)
C(61)-Cl(10)	1.763(11)
C(61)-Cl(1)	1.774(11)
C(61)-Cl(11)	1.767(12)
C(61)-Cl(2)	1.784(11)
C(61)-Cl(9)	1.80(2)
C(61)-Cl(13)	1.82(2)
C(61)-Cl(7)	1.822(14)
C(61)-Cl(3)	1.83(2)
Cl(1)-Cl(13)	0.58(3)
Cl(1)-Cl(11)	0.59(3)
Cl(1)-Cl(7)	2.48(4)
Cl(2)-Cl(8)	0.55(3)
Cl(2)-Cl(6)	0.60(2)
Cl(2)-Cl(4)	2.26(5)
Cl(3)-Cl(4)	0.68(4)
Cl(3)-Cl(9)	0.68(6)
Cl(3)-Cl(7)	1.11(6)
Cl(3)-Cl(8)	2.26(6)
Cl(4)-Cl(10)	0.82(5)
Cl(4)-Cl(9)	1.21(6)
Cl(4)-Cl(7)	1.37(5)
Cl(4)-Cl(8)	1.80(6)
Cl(4)-Cl(12)	2.14(6)
Cl(5)-Cl(13)	1.07(9)
Cl(5)-Cl(11)	0.99(10)
Cl(5)-Cl(7)	2.12(8)
Cl(5)-Cl(10)	2.50(7)
Cl(6)-Cl(12)	0.65(3)
Cl(6)-Cl(8)	1.06(4)
Cl(6)-Cl(13)	2.38(4)
Cl(7)-Cl(10)	0.62(3)
Cl(7)-Cl(9)	0.64(4)
Cl(8)-Cl(12)	0.56(3)
Cl(9)-Cl(10)	0.47(4)
Cl(11)-Cl(13)	0.54(3)
C(71)-Cl(20)	1.67(2)
C(71)-Cl(18)	1.673(13)
C(71)-Cl(21)	1.69(2)
C(71)-Cl(17)	1.76(2)
C(71)-Cl(16)	1.73(2)
C(71)-Cl(24)	1.82(2)
C(71)-Cl(15)	1.804(13)
C(71)-Cl(14)	1.790(11)
C(71)-Cl(23)	1.821(11)
C(71)-Cl(22)	1.86(2)
C(71)-Cl(19)	1.91(2)
Cl(14)-Cl(22)	0.64(2)
Cl(14)-Cl(18)	0.63(2)
Cl(15)-Cl(21)	0.68(2)
Cl(15)-Cl(20)	0.66(2)
Cl(15)-Cl(19)	0.72(2)
Cl(15)-Cl(17)	2.12(4)
Cl(16)-Cl(17)	0.70(3)
Cl(16)-Cl(23)	0.72(4)
Cl(16)-Cl(21)	2.08(4)
Cl(17)-Cl(24)	1.03(6)
Cl(17)-Cl(23)	1.41(4)
Cl(17)-Cl(21)	1.53(4)
Cl(17)-Cl(20)	2.12(4)
Cl(18)-Cl(22)	1.24(3)
Cl(18)-Cl(23)	2.30(2)
Cl(19)-Cl(20)	0.69(2)
Cl(19)-Cl(21)	1.26(3)

C1 (19) -C1 (22)	2.40 (3)
C1 (20) -C1 (21)	0.76 (2)
C1 (20) -C1 (22)	2.22 (3)
C1 (21) -C1 (24)	2.39 (4)
C1 (23) -C1 (24)	0.61 (2)
C (81) -C1 (28)	1.62 (2)
C (81) -C1 (26)	1.67 (2)
C (81) -C1 (33)	1.69 (2)
C (81) -C1 (34)	1.67 (2)
C (81) -C1 (35)	1.69 (2)
C (81) -C1 (30)	1.70 (2)
C (81) -C1 (29)	1.73 (2)
C (81) -C1 (31)	1.77 (2)
C (81) -C1 (32)	1.78 (3)
C (81) -C1 (25)	1.90 (2)
C (81) -C1 (27)	1.91 (2)
C1 (25) -C1 (28)	0.89 (3)
C1 (25) -C1 (32)	1.99 (6)
C1 (25) -C1 (34)	1.86 (4)
C1 (25) -C1 (31)	2.53 (3)
C1 (26) -C1 (33)	0.75 (2)
C1 (26) -C1 (31)	0.97 (3)
C1 (26) -C1 (30)	1.84 (4)
C1 (26) -C1 (32)	1.37 (6)
C1 (27) -C1 (35)	0.81 (3)
C1 (27) -C1 (30)	1.13 (2)
C1 (27) -C1 (29)	1.34 (5)
C1 (27) -C1 (34)	2.31 (5)
C1 (27) -C1 (33)	2.41 (2)
C1 (28) -C1 (34)	0.98 (3)
C1 (28) -C1 (32)	2.46 (5)
C1 (28) -C1 (29)	1.96 (4)
C1 (28) -C1 (35)	2.25 (4)
C1 (29) -C1 (35)	0.88 (3)
C1 (29) -C1 (34)	1.11 (4)
C1 (29) -C1 (30)	2.03 (4)
C1 (30) -C1 (35)	1.27 (4)
C1 (30) -C1 (33)	1.40 (2)
C1 (31) -C1 (33)	1.43 (4)
C1 (31) -C1 (32)	0.93 (6)
C1 (32) -C1 (33)	1.29 (5)
C1 (33) -C1 (35)	2.41 (4)
C1 (34) -C1 (35)	1.68 (6)
O (1) -Ni (1) -O (2)	84.0 (2)
O (1) -Ni (1) -N (1)	94.7 (2)
O (2) -Ni (1) -N (1)	178.6 (2)
O (1) -Ni (1) -N (2)	178.2 (2)
O (2) -Ni (1) -N (2)	95.1 (2)
N (1) -Ni (1) -N (2)	86.2 (3)
C (1) -O (1) -Ni (1)	127.7 (4)
C (20) -O (2) -Ni (1)	128.3 (4)
C (7) -N (1) -C (13)	120.7 (6)
C (7) -N (1) -Ni (1)	126.4 (5)
C (13) -N (1) -Ni (1)	112.8 (5)
C (14) -N (2) -C (8)	120.6 (6)
C (14) -N (2) -Ni (1)	126.1 (5)
C (8) -N (2) -Ni (1)	113.4 (5)
O (1) -C (1) -C (2)	118.9 (7)
O (1) -C (1) -C (6)	124.4 (7)
C (2) -C (1) -C (6)	116.7 (7)
C (3) -C (2) -C (1)	121.1 (8)
C (2) -C (3) -C (4)	122.5 (9)
C (5) -C (4) -C (3)	118.3 (9)
C (4) -C (5) -C (6)	120.6 (8)
C (5) -C (6) -C (1)	120.8 (8)

C(5)-C(6)-C(7)	117.8(7)
C(1)-C(6)-C(7)	121.5(7)
N(1)-C(7)-C(6)	125.0(7)
C(9)-C(8)-C(13)	117.6(7)
C(9)-C(8)-N(2)	127.4(7)
C(13)-C(8)-N(2)	115.0(6)
C(10)-C(9)-C(8)	120.4(8)
C(9)-C(10)-C(11)	120.5(8)
C(9)-C(10)-C(21A)	122.9(10)
C(11)-C(10)-C(21A)	116.5(9)
C(12)-C(11)-C(21B)	129.3(12)
C(12)-C(11)-C(10)	119.3(8)
C(21B)-C(11)-C(10)	111.2(11)
C(11)-C(12)-C(13)	120.8(9)
C(12)-C(13)-C(8)	121.4(7)
C(12)-C(13)-N(1)	126.0(8)
C(8)-C(13)-N(1)	112.6(6)
N(2)-C(14)-C(15)	125.4(6)
C(16)-C(15)-C(20)	118.9(7)
C(16)-C(15)-C(14)	119.6(7)
C(20)-C(15)-C(14)	121.5(6)
C(17)-C(16)-C(15)	121.2(8)
C(16)-C(17)-C(18)	119.9(8)
C(19)-C(18)-C(17)	120.2(8)
C(18)-C(19)-C(20)	122.7(8)
O(2)-C(20)-C(19)	119.5(6)
O(2)-C(20)-C(15)	123.5(6)
C(19)-C(20)-C(15)	117.0(6)
O(4)-Ni(2)-O(3)	84.0(2)
O(4)-Ni(2)-N(4)	95.6(3)
O(3)-Ni(2)-N(4)	179.6(3)
O(4)-Ni(2)-N(3)	179.3(2)
O(3)-Ni(2)-N(3)	95.4(2)
N(4)-Ni(2)-N(3)	84.9(3)
C(31)-O(3)-Ni(2)	126.6(5)
C(50)-O(4)-Ni(2)	128.0(5)
C(37)-N(3)-C(43)	120.7(6)
C(37)-N(3)-Ni(2)	125.1(5)
C(43)-N(3)-Ni(2)	114.2(5)
C(44)-N(4)-C(38)	121.5(6)
C(44)-N(4)-Ni(2)	124.2(5)
C(38)-N(4)-Ni(2)	114.3(5)
O(3)-C(31)-C(36)	124.3(7)
O(3)-C(31)-C(32)	117.8(7)
C(36)-C(31)-C(32)	117.8(7)
C(33)-C(32)-C(31)	121.1(8)
C(32)-C(33)-C(34)	121.2(8)
C(35)-C(34)-C(33)	119.2(8)
C(34)-C(35)-C(36)	121.7(8)
C(31)-C(36)-C(37)	123.0(7)
C(31)-C(36)-C(35)	119.1(7)
C(37)-C(36)-C(35)	117.8(7)
N(3)-C(37)-C(36)	125.0(7)
C(39)-C(38)-C(43)	121.4(8)
C(39)-C(38)-N(4)	126.5(8)
C(43)-C(38)-N(4)	112.1(6)
C(40)-C(39)-C(38)	120.4(9)
C(41)-C(40)-C(39)	117.8(8)
C(41)-C(40)-C(51A)	112.2(11)
C(39)-C(40)-C(51A)	129.8(12)
C(51B)-C(41)-C(40)	108.0(13)
C(51B)-C(41)-C(42)	131(2)
C(40)-C(41)-C(42)	121.4(9)
C(41)-C(42)-C(43)	121.9(9)
C(42)-C(43)-C(38)	117.0(7)
C(42)-C(43)-N(3)	128.5(8)

C(38)-C(43)-N(3)	114.4(7)
N(4)-C(44)-C(45)	127.5(7)
C(44)-C(45)-C(46)	120.7(8)
C(44)-C(45)-C(50)	120.9(7)
C(46)-C(45)-C(50)	118.4(8)
C(47)-C(46)-C(45)	121.6(9)
C(46)-C(47)-C(48)	121.2(9)
C(49)-C(48)-C(47)	118.4(9)
C(48)-C(49)-C(50)	122.0(9)
O(4)-C(50)-C(49)	118.8(7)
O(4)-C(50)-C(45)	123.0(7)
C(49)-C(50)-C(45)	118.2(7)
Cl(4)-C(61)-Cl(5)	105(2)
Cl(4)-C(61)-Cl(12)	75(2)
Cl(5)-C(61)-Cl(12)	116(3)
Cl(4)-C(61)-Cl(8)	62(2)
Cl(5)-C(61)-Cl(8)	130(2)
Cl(12)-C(61)-Cl(8)	18.3(10)
Cl(4)-C(61)-Cl(10)	27(2)
Cl(5)-C(61)-Cl(10)	91(3)
Cl(12)-C(61)-Cl(10)	102(2)
Cl(8)-C(61)-Cl(10)	89(2)
Cl(4)-C(61)-Cl(1)	113(2)
Cl(5)-C(61)-Cl(1)	16(2)
Cl(12)-C(61)-Cl(1)	103(2)
Cl(8)-C(61)-Cl(1)	119(2)
Cl(10)-C(61)-Cl(1)	104(2)
Cl(4)-C(61)-Cl(11)	131(2)
Cl(5)-C(61)-Cl(11)	33(3)
Cl(12)-C(61)-Cl(11)	99.6(14)
Cl(8)-C(61)-Cl(11)	117.7(13)
Cl(10)-C(61)-Cl(11)	123(2)
Cl(1)-C(61)-Cl(11)	19.3(10)
Cl(4)-C(61)-Cl(2)	80(2)
Cl(5)-C(61)-Cl(2)	131(3)
Cl(12)-C(61)-Cl(2)	16.3(8)
Cl(8)-C(61)-Cl(2)	17.9(9)
Cl(10)-C(61)-Cl(2)	106(2)
Cl(1)-C(61)-Cl(2)	116(2)
Cl(11)-C(61)-Cl(2)	108.6(11)
Cl(4)-C(61)-Cl(9)	40(2)
Cl(5)-C(61)-Cl(9)	92(4)
Cl(12)-C(61)-Cl(9)	115(2)
Cl(8)-C(61)-Cl(9)	100(2)
Cl(10)-C(61)-Cl(9)	15.2(13)
Cl(1)-C(61)-Cl(9)	107(2)
Cl(11)-C(61)-Cl(9)	125(2)
Cl(2)-C(61)-Cl(9)	116(2)
Cl(4)-C(61)-Cl(13)	116(2)
Cl(5)-C(61)-Cl(13)	35(3)
Cl(12)-C(61)-Cl(13)	87(2)
Cl(8)-C(61)-Cl(13)	104(2)
Cl(10)-C(61)-Cl(13)	116(2)
Cl(1)-C(61)-Cl(13)	18.6(10)
Cl(11)-C(61)-Cl(13)	17.3(10)
Cl(2)-C(61)-Cl(13)	98(2)
Cl(9)-C(61)-Cl(13)	122(2)
Cl(4)-C(61)-Cl(7)	45(2)
Cl(5)-C(61)-Cl(7)	73(3)
Cl(12)-C(61)-Cl(7)	117(2)
Cl(8)-C(61)-Cl(7)	107(2)
Cl(10)-C(61)-Cl(7)	19.9(8)
Cl(1)-C(61)-Cl(7)	87(2)
Cl(11)-C(61)-Cl(7)	105.5(12)
Cl(2)-C(61)-Cl(7)	124.5(13)
Cl(9)-C(61)-Cl(7)	20.5(13)

C1 (13) -C (61) -C1 (7)	102 (2)
C1 (4) -C (61) -C1 (3)	21.7 (14)
C1 (5) -C (61) -C1 (3)	107 (4)
C1 (12) -C (61) -C1 (3)	94 (2)
C1 (8) -C (61) -C1 (3)	78 (2)
C1 (10) -C (61) -C1 (3)	16.1 (13)
C1 (1) -C (61) -C1 (3)	120 (3)
C1 (11) -C (61) -C1 (3)	139 (2)
C1 (2) -C (61) -C1 (3)	95 (2)
C1 (9) -C (61) -C1 (3)	22 (2)
C1 (13) -C (61) -C1 (3)	130 (2)
C1 (7) -C (61) -C1 (3)	35 (2)
C1 (13) -C1 (1) -C1 (11)	55 (5)
C1 (13) -C1 (1) -C (61)	85 (2)
C1 (11) -C1 (1) -C (61)	79.6 (13)
C1 (13) -C1 (1) -C1 (7)	122 (3)
C1 (11) -C1 (1) -C1 (7)	124 (2)
C (61) -C1 (1) -C1 (7)	47.2 (10)
C1 (8) -C1 (2) -C1 (6)	135 (5)
C1 (8) -C1 (2) -C (61)	78 (2)
C1 (6) -C1 (2) -C (61)	85 (2)
C1 (8) -C1 (2) -C1 (4)	29 (2)
C1 (6) -C1 (2) -C1 (4)	123 (2)
C (61) -C1 (2) -C1 (4)	49.3 (11)
C1 (4) -C1 (3) -C1 (9)	126 (9)
C1 (4) -C1 (3) -C1 (7)	97 (7)
C1 (9) -C1 (3) -C1 (7)	32 (5)
C1 (4) -C1 (3) -C (61)	71 (3)
C1 (9) -C1 (3) -C (61)	76 (3)
C1 (7) -C1 (3) -C (61)	72 (2)
C1 (4) -C1 (3) -C1 (8)	40 (4)
C1 (9) -C1 (3) -C1 (8)	126 (3)
C1 (7) -C1 (3) -C1 (8)	112 (3)
C (61) -C1 (3) -C1 (8)	49.4 (12)
C1 (3) -C1 (4) -C1 (10)	38 (5)
C1 (3) -C1 (4) -C1 (9)	27 (5)
C1 (10) -C1 (4) -C1 (9)	15 (3)
C1 (3) -C1 (4) -C1 (7)	54 (6)
C1 (10) -C1 (4) -C1 (7)	16 (2)
C1 (9) -C1 (4) -C1 (7)	28 (2)
C1 (3) -C1 (4) -C (61)	87 (3)
C1 (10) -C1 (4) -C (61)	78 (2)
C1 (9) -C1 (4) -C (61)	73 (2)
C1 (7) -C1 (4) -C (61)	70.6 (13)
C1 (3) -C1 (4) -C1 (8)	125 (5)
C1 (10) -C1 (4) -C1 (8)	137 (3)
C1 (9) -C1 (4) -C1 (8)	128 (2)
C1 (7) -C1 (4) -C1 (8)	130 (2)
C (61) -C1 (4) -C1 (8)	59.4 (13)
C1 (3) -C1 (4) -C1 (12)	131 (4)
C1 (10) -C1 (4) -C1 (12)	131 (2)
C1 (9) -C1 (4) -C1 (12)	125 (2)
C1 (7) -C1 (4) -C1 (12)	120 (2)
C (61) -C1 (4) -C1 (12)	53.1 (13)
C1 (8) -C1 (4) -C1 (12)	13.1 (10)
C1 (3) -C1 (4) -C1 (2)	120 (5)
C1 (10) -C1 (4) -C1 (2)	128 (2)
C1 (9) -C1 (4) -C1 (2)	119 (2)
C1 (7) -C1 (4) -C1 (2)	121 (2)
C (61) -C1 (4) -C1 (2)	51.0 (11)
C1 (8) -C1 (4) -C1 (2)	8.5 (7)
C1 (12) -C1 (4) -C1 (2)	12.8 (7)
C1 (13) -C1 (5) -C1 (11)	30 (4)
C1 (13) -C1 (5) -C (61)	76 (2)
C1 (11) -C1 (5) -C (61)	75 (2)
C1 (13) -C1 (5) -C1 (7)	122 (2)

C1 (11) -C1 (5) -C1 (7)	130 (2)
C (61) -C1 (5) -C1 (7)	55 (2)
C1 (13) -C1 (5) -C1 (10)	110 (2)
C1 (11) -C1 (5) -C1 (10)	119 (2)
C (61) -C1 (5) -C1 (10)	45 (2)
C1 (7) -C1 (5) -C1 (10)	12.3 (5)
C1 (2) -C1 (6) -C1 (12)	47 (3)
C1 (2) -C1 (6) -C1 (8)	22 (2)
C1 (12) -C1 (6) -C1 (8)	27 (3)
C1 (2) -C1 (6) -C (61)	76 (2)
C1 (12) -C1 (6) -C (61)	74 (2)
C1 (8) -C1 (6) -C (61)	68.8 (10)
C1 (2) -C1 (6) -C1 (13)	119 (2)
C1 (12) -C1 (6) -C1 (13)	89 (3)
C1 (8) -C1 (6) -C1 (13)	103 (2)
C (61) -C1 (6) -C1 (13)	49.0 (11)
C1 (10) -C1 (7) -C1 (9)	44 (4)
C1 (10) -C1 (7) -C1 (3)	10 (3)
C1 (9) -C1 (7) -C1 (3)	34 (5)
C1 (10) -C1 (7) -C1 (4)	22 (3)
C1 (9) -C1 (7) -C1 (4)	63 (5)
C1 (3) -C1 (7) -C1 (4)	30 (2)
C1 (10) -C1 (7) -C (61)	75 (2)
C1 (9) -C1 (7) -C (61)	78 (2)
C1 (3) -C1 (7) -C (61)	72.9 (13)
C1 (4) -C1 (7) -C (61)	64.3 (12)
C1 (10) -C1 (7) -C1 (5)	122 (3)
C1 (9) -C1 (7) -C1 (5)	126 (3)
C1 (3) -C1 (7) -C1 (5)	123 (3)
C1 (4) -C1 (7) -C1 (5)	103 (3)
C (61) -C1 (7) -C1 (5)	52 (2)
C1 (10) -C1 (7) -C1 (1)	113 (2)
C1 (9) -C1 (7) -C1 (1)	122 (2)
C1 (3) -C1 (7) -C1 (1)	115 (2)
C1 (4) -C1 (7) -C1 (1)	95 (2)
C (61) -C1 (7) -C1 (1)	45.6 (8)
C1 (5) -C1 (7) -C1 (1)	9 (2)
C1 (2) -C1 (8) -C1 (12)	54 (4)
C1 (2) -C1 (8) -C1 (6)	24 (3)
C1 (12) -C1 (8) -C1 (6)	31 (4)
C1 (2) -C1 (8) -C (61)	84 (2)
C1 (12) -C1 (8) -C (61)	83 (2)
C1 (6) -C1 (8) -C (61)	76.9 (12)
C1 (2) -C1 (8) -C1 (4)	143 (3)
C1 (12) -C1 (8) -C1 (4)	121 (4)
C1 (6) -C1 (8) -C1 (4)	133 (2)
C (61) -C1 (8) -C1 (4)	58.8 (13)
C1 (2) -C1 (8) -C1 (3)	132 (3)
C1 (12) -C1 (8) -C1 (3)	126 (4)
C1 (6) -C1 (8) -C1 (3)	130 (2)
C (61) -C1 (8) -C1 (3)	52.6 (14)
C1 (4) -C1 (8) -C1 (3)	14 (2)
C1 (10) -C1 (9) -C1 (3)	48 (5)
C1 (10) -C1 (9) -C1 (7)	66 (7)
C1 (3) -C1 (9) -C1 (7)	114 (9)
C1 (10) -C1 (9) -C1 (4)	27 (5)
C1 (3) -C1 (9) -C1 (4)	27 (5)
C1 (7) -C1 (9) -C1 (4)	89 (6)
C1 (10) -C1 (9) -C (61)	78 (3)
C1 (3) -C1 (9) -C (61)	82 (3)
C1 (7) -C1 (9) -C (61)	82 (2)
C1 (4) -C1 (9) -C (61)	67 (2)
C1 (9) -C1 (10) -C1 (7)	70 (6)
C1 (9) -C1 (10) -C1 (4)	138 (7)
C1 (7) -C1 (10) -C1 (4)	142 (5)
C1 (9) -C1 (10) -C (61)	87 (3)

Cl (7) -Cl (10) -C (61)	85 (2)
Cl (4) -Cl (10) -C (61)	75 (2)
Cl (9) -Cl (10) -Cl (5)	91 (6)
Cl (7) -Cl (10) -Cl (5)	46 (3)
Cl (4) -Cl (10) -Cl (5)	101 (4)
C (61) -Cl (10) -Cl (5)	44 (2)
Cl (13) -Cl (11) -Cl (1)	61 (4)
Cl (13) -Cl (11) -Cl (5)	83 (6)
Cl (1) -Cl (11) -Cl (5)	23 (3)
Cl (13) -Cl (11) -C (61)	87 (2)
Cl (1) -Cl (11) -C (61)	81 (2)
Cl (5) -Cl (11) -C (61)	73 (2)
Cl (8) -Cl (12) -Cl (6)	122 (7)
Cl (8) -Cl (12) -C (61)	79 (2)
Cl (6) -Cl (12) -C (61)	85 (2)
Cl (8) -Cl (12) -Cl (4)	46 (4)
Cl (6) -Cl (12) -Cl (4)	135 (3)
C (61) -Cl (12) -Cl (4)	51.9 (13)
Cl (11) -Cl (13) -Cl (1)	64 (6)
Cl (11) -Cl (13) -Cl (5)	67 (6)
Cl (1) -Cl (13) -Cl (5)	9 (2)
Cl (11) -Cl (13) -C (61)	76 (2)
Cl (1) -Cl (13) -C (61)	77 (2)
Cl (5) -Cl (13) -C (61)	69 (2)
Cl (11) -Cl (13) -Cl (6)	102 (4)
Cl (1) -Cl (13) -Cl (6)	126 (2)
Cl (5) -Cl (13) -Cl (6)	118 (2)
C (61) -Cl (13) -Cl (6)	49.5 (9)
Cl (20) -C (71) -Cl (18)	117.1 (13)
Cl (20) -C (71) -Cl (21)	26.2 (9)
Cl (18) -C (71) -Cl (21)	134.7 (11)
Cl (20) -C (71) -Cl (17)	77 (2)
Cl (18) -C (71) -Cl (17)	120 (2)
Cl (21) -C (71) -Cl (17)	53 (2)
Cl (20) -C (71) -Cl (16)	97 (2)
Cl (18) -C (71) -Cl (16)	100.3 (14)
Cl (21) -C (71) -Cl (16)	75 (2)
Cl (17) -C (71) -Cl (16)	23.3 (10)
Cl (20) -C (71) -Cl (24)	110 (2)
Cl (18) -C (71) -Cl (24)	101.5 (13)
Cl (21) -C (71) -Cl (24)	86 (2)
Cl (17) -C (71) -Cl (24)	33 (2)
Cl (16) -C (71) -Cl (24)	15.8 (9)
Cl (20) -C (71) -Cl (15)	21.4 (7)
Cl (18) -C (71) -Cl (15)	137.7 (12)
Cl (21) -C (71) -Cl (15)	22.0 (7)
Cl (17) -C (71) -Cl (15)	73 (2)
Cl (16) -C (71) -Cl (15)	96 (2)
Cl (24) -C (71) -Cl (15)	104.5 (13)
Cl (20) -C (71) -Cl (14)	97.9 (12)
Cl (18) -C (71) -Cl (14)	20.7 (6)
Cl (21) -C (71) -Cl (14)	119.2 (11)
Cl (17) -C (71) -Cl (14)	125.3 (11)
Cl (16) -C (71) -Cl (14)	112.0 (12)
Cl (24) -C (71) -Cl (14)	117.5 (12)
Cl (15) -C (71) -Cl (14)	117.5 (11)
Cl (20) -C (71) -Cl (23)	118.5 (11)
Cl (18) -C (71) -Cl (23)	82.2 (10)
Cl (21) -C (71) -Cl (23)	98.2 (11)
Cl (17) -C (71) -Cl (23)	46.5 (14)
Cl (16) -C (71) -Cl (23)	23.3 (13)
Cl (24) -C (71) -Cl (23)	19.4 (8)
Cl (15) -C (71) -Cl (23)	119.3 (10)
Cl (14) -C (71) -Cl (23)	98.4 (8)
Cl (20) -C (71) -Cl (22)	77.8 (13)
Cl (18) -C (71) -Cl (22)	40.6 (10)

Cl (21) -C (71) -Cl (22)	100.4 (12)
Cl (17) -C (71) -Cl (22)	121.4 (10)
Cl (16) -C (71) -Cl (22)	116.6 (11)
Cl (24) -C (71) -Cl (22)	127.2 (13)
Cl (15) -C (71) -Cl (22)	97.3 (12)
Cl (14) -C (71) -Cl (22)	20.2 (5)
Cl (23) -C (71) -Cl (22)	110.0 (8)
Cl (20) -C (71) -Cl (19)	20.8 (8)
Cl (18) -C (71) -Cl (19)	119.4 (12)
Cl (21) -C (71) -Cl (19)	40.5 (11)
Cl (17) -C (71) -Cl (19)	93 (2)
Cl (16) -C (71) -Cl (19)	115 (2)
Cl (24) -C (71) -Cl (19)	125.8 (13)
Cl (15) -C (71) -Cl (19)	22.1 (6)
Cl (14) -C (71) -Cl (19)	98.6 (10)
Cl (23) -C (71) -Cl (19)	138.1 (9)
Cl (22) -C (71) -Cl (19)	79.1 (11)
Cl (22) -Cl (14) -Cl (18)	152 (3)
Cl (22) -Cl (14) -C (71)	86 (2)
Cl (18) -Cl (14) -C (71)	69.2 (13)
Cl (21) -Cl (15) -Cl (20)	70 (3)
Cl (21) -Cl (15) -Cl (19)	129 (3)
Cl (20) -Cl (15) -Cl (19)	60 (2)
Cl (21) -Cl (15) -C (71)	69 (2)
Cl (20) -Cl (15) -C (71)	68 (2)
Cl (19) -Cl (15) -C (71)	88 (2)
Cl (21) -Cl (15) -Cl (17)	25 (2)
Cl (20) -Cl (15) -Cl (17)	82 (3)
Cl (19) -Cl (15) -Cl (17)	134 (2)
C (71) -Cl (15) -Cl (17)	52.6 (10)
Cl (17) -Cl (16) -Cl (23)	165 (4)
Cl (17) -Cl (16) -C (71)	81 (2)
Cl (23) -Cl (16) -C (71)	86 (2)
Cl (17) -Cl (16) -Cl (21)	32 (2)
Cl (23) -Cl (16) -Cl (21)	137 (2)
C (71) -Cl (16) -Cl (21)	51.6 (10)
Cl (16) -Cl (17) -Cl (24)	26 (3)
Cl (16) -Cl (17) -Cl (23)	8 (2)
Cl (24) -Cl (17) -Cl (23)	23 (2)
Cl (16) -Cl (17) -Cl (21)	134 (3)
Cl (24) -Cl (17) -Cl (21)	137 (2)
Cl (23) -Cl (17) -Cl (21)	129 (2)
Cl (16) -Cl (17) -C (71)	76 (2)
Cl (24) -Cl (17) -C (71)	77 (2)
Cl (23) -Cl (17) -C (71)	69.0 (12)
Cl (21) -Cl (17) -C (71)	61.3 (10)
Cl (16) -Cl (17) -Cl (15)	130 (3)
Cl (24) -Cl (17) -Cl (15)	128 (2)
Cl (23) -Cl (17) -Cl (15)	123.4 (12)
Cl (21) -Cl (17) -Cl (15)	10.7 (8)
C (71) -Cl (17) -Cl (15)	54.5 (9)
Cl (16) -Cl (17) -Cl (20)	119 (3)
Cl (24) -Cl (17) -Cl (20)	127 (2)
Cl (23) -Cl (17) -Cl (20)	114.5 (14)
Cl (21) -Cl (17) -Cl (20)	15.1 (8)
C (71) -Cl (17) -Cl (20)	49.8 (8)
Cl (15) -Cl (17) -Cl (20)	17.8 (6)
Cl (14) -Cl (18) -Cl (22)	14.1 (13)
Cl (14) -Cl (18) -C (71)	90 (2)
Cl (22) -Cl (18) -C (71)	78.0 (9)
Cl (14) -Cl (18) -Cl (23)	128 (2)
Cl (22) -Cl (18) -Cl (23)	113.7 (10)
C (71) -Cl (18) -Cl (23)	51.7 (7)
Cl (20) -Cl (19) -Cl (15)	56 (2)
Cl (20) -Cl (19) -Cl (21)	31 (2)
Cl (15) -Cl (19) -Cl (21)	25 (2)



Cl (20) -Cl (19) -C (71)	59 (2)
Cl (15) -Cl (19) -C (71)	70.4 (14)
Cl (21) -Cl (19) -C (71)	60.1 (9)
Cl (20) -Cl (19) -Cl (22)	67 (2)
Cl (15) -Cl (19) -Cl (22)	112 (2)
Cl (21) -Cl (19) -Cl (22)	90.8 (14)
C (71) -Cl (19) -Cl (22)	49.5 (7)
Cl (15) -Cl (20) -Cl (19)	65 (3)
Cl (15) -Cl (20) -Cl (21)	57 (2)
Cl (19) -Cl (20) -Cl (21)	121 (4)
Cl (15) -Cl (20) -C (71)	91 (2)
Cl (19) -Cl (20) -C (71)	100 (2)
Cl (21) -Cl (20) -C (71)	78 (2)
Cl (15) -Cl (20) -Cl (17)	81 (3)
Cl (19) -Cl (20) -Cl (17)	137 (3)
Cl (21) -Cl (20) -Cl (17)	32 (2)
C (71) -Cl (20) -Cl (17)	53.7 (11)
Cl (15) -Cl (20) -Cl (22)	139 (2)
Cl (19) -Cl (20) -Cl (22)	97 (3)
Cl (21) -Cl (20) -Cl (22)	125 (3)
C (71) -Cl (20) -Cl (22)	55.0 (9)
Cl (17) -Cl (20) -Cl (22)	93.2 (14)
Cl (15) -Cl (21) -Cl (20)	54 (2)
Cl (15) -Cl (21) -Cl (19)	26 (2)
Cl (20) -Cl (21) -Cl (19)	28 (2)
Cl (15) -Cl (21) -Cl (17)	145 (2)
Cl (20) -Cl (21) -Cl (17)	133 (3)
Cl (19) -Cl (21) -Cl (17)	146 (2)
Cl (15) -Cl (21) -C (71)	89 (2)
Cl (20) -Cl (21) -C (71)	76 (2)
Cl (19) -Cl (21) -C (71)	79.4 (11)
Cl (17) -Cl (21) -C (71)	66.1 (13)
Cl (15) -Cl (21) -Cl (16)	138 (2)
Cl (20) -Cl (21) -Cl (16)	120 (2)
Cl (19) -Cl (21) -Cl (16)	132.4 (13)
Cl (17) -Cl (21) -Cl (16)	14.0 (10)
C (71) -Cl (21) -Cl (16)	53.3 (10)
Cl (15) -Cl (21) -Cl (24)	130 (2)
Cl (20) -Cl (21) -Cl (24)	121 (2)
Cl (19) -Cl (21) -Cl (24)	128.7 (11)
Cl (17) -Cl (21) -Cl (24)	17.1 (12)
C (71) -Cl (21) -Cl (24)	49.6 (8)
Cl (16) -Cl (21) -Cl (24)	10.1 (6)
Cl (14) -Cl (22) -Cl (18)	13.9 (13)
Cl (14) -Cl (22) -C (71)	74 (2)
Cl (18) -Cl (22) -C (71)	61.4 (8)
Cl (14) -Cl (22) -Cl (20)	120 (2)
Cl (18) -Cl (22) -Cl (20)	107.4 (11)
C (71) -Cl (22) -Cl (20)	47.2 (7)
Cl (14) -Cl (22) -Cl (19)	123 (2)
Cl (18) -Cl (22) -Cl (19)	112.5 (10)
C (71) -Cl (22) -Cl (19)	51.4 (6)
Cl (20) -Cl (22) -Cl (19)	16.6 (6)
Cl (24) -Cl (23) -Cl (16)	43 (2)
Cl (24) -Cl (23) -Cl (17)	41 (4)
Cl (16) -Cl (23) -Cl (17)	8 (2)
Cl (24) -Cl (23) -C (71)	81 (2)
Cl (16) -Cl (23) -C (71)	71.2 (13)
Cl (17) -Cl (23) -C (71)	64.5 (8)
Cl (24) -Cl (23) -Cl (18)	127 (2)
Cl (16) -Cl (23) -Cl (18)	108 (2)
Cl (17) -Cl (23) -Cl (18)	103.5 (10)
C (71) -Cl (23) -Cl (18)	46.1 (5)
Cl (23) -Cl (24) -Cl (17)	117 (6)
Cl (23) -Cl (24) -C (71)	80 (2)
Cl (17) -Cl (24) -C (71)	70 (2)

C1 (23) -C1 (24) -C1 (21)	109 (4)
C1 (17) -C1 (24) -C1 (21)	25.9 (13)
C (71) -C1 (24) -C1 (21)	44.8 (8)
C1 (28) -C (81) -C1 (26)	139 (2)
C1 (28) -C (81) -C1 (33)	123 (2)
C1 (26) -C (81) -C1 (33)	25.9 (8)
C1 (28) -C (81) -C1 (34)	34.8 (13)
C1 (26) -C (81) -C1 (34)	163 (2)
C1 (33) -C (81) -C1 (34)	138 (2)
C1 (28) -C (81) -C1 (35)	86 (2)
C1 (26) -C (81) -C1 (35)	110 (2)
C1 (33) -C (81) -C1 (35)	91 (2)
C1 (34) -C (81) -C1 (35)	60 (2)
C1 (28) -C (81) -C1 (30)	117.7 (13)
C1 (26) -C (81) -C1 (30)	66.1 (14)
C1 (33) -C (81) -C1 (30)	48.8 (9)
C1 (34) -C (81) -C1 (30)	102 (2)
C1 (35) -C (81) -C1 (30)	44 (2)
C1 (28) -C (81) -C1 (29)	72 (2)
C1 (26) -C (81) -C1 (29)	137 (2)
C1 (33) -C (81) -C1 (29)	121 (2)
C1 (34) -C (81) -C1 (29)	38 (2)
C1 (35) -C (81) -C1 (29)	29.7 (12)
C1 (30) -C (81) -C1 (29)	73 (2)
C1 (28) -C (81) -C1 (31)	114 (2)
C1 (26) -C (81) -C1 (31)	32.6 (10)
C1 (33) -C (81) -C1 (31)	48.5 (14)
C1 (34) -C (81) -C1 (31)	149 (2)
C1 (35) -C (81) -C1 (31)	140 (2)
C1 (30) -C (81) -C1 (31)	96.4 (14)
C1 (29) -C (81) -C1 (31)	169 (2)
C1 (28) -C (81) -C1 (32)	93 (3)
C1 (26) -C (81) -C1 (32)	46 (2)
C1 (33) -C (81) -C1 (32)	43 (2)
C1 (34) -C (81) -C1 (32)	125 (3)
C1 (35) -C (81) -C1 (32)	122 (3)
C1 (30) -C (81) -C1 (32)	89 (2)
C1 (29) -C (81) -C1 (32)	145 (3)
C1 (31) -C (81) -C1 (32)	30 (2)
C1 (28) -C (81) -C1 (25)	27.7 (10)
C1 (26) -C (81) -C1 (25)	111.8 (12)
C1 (33) -C (81) -C1 (25)	101.5 (10)
C1 (34) -C (81) -C1 (25)	62 (2)
C1 (35) -C (81) -C1 (25)	104 (2)
C1 (30) -C (81) -C1 (25)	119.1 (11)
C1 (29) -C (81) -C1 (25)	97.8 (13)
C1 (31) -C (81) -C1 (25)	87.0 (13)
C1 (32) -C (81) -C1 (25)	65 (2)
C1 (28) -C (81) -C1 (27)	110 (2)
C1 (26) -C (81) -C1 (27)	94.6 (14)
C1 (33) -C (81) -C1 (27)	83.6 (11)
C1 (34) -C (81) -C1 (27)	80 (2)
C1 (35) -C (81) -C1 (27)	25.1 (11)
C1 (30) -C (81) -C1 (27)	35.8 (8)
C1 (29) -C (81) -C1 (27)	43 (2)
C1 (31) -C (81) -C1 (27)	127 (2)
C1 (32) -C (81) -C1 (27)	125 (2)
C1 (25) -C (81) -C1 (27)	129.2 (13)
C1 (28) -C1 (25) -C1 (32)	111 (2)
C1 (28) -C1 (25) -C (81)	57.7 (11)
C1 (32) -C1 (25) -C (81)	54.4 (12)
C1 (28) -C1 (25) -C1 (34)	7 (2)
C1 (32) -C1 (25) -C1 (34)	105.4 (14)
C (81) -C1 (25) -C1 (34)	52.8 (8)
C1 (28) -C1 (25) -C1 (31)	101.5 (13)
C1 (32) -C1 (25) -C1 (31)	19 (2)

C(81)-Cl(25)-Cl(31)	44.3(7)
Cl(34)-Cl(25)-Cl(31)	97.0(10)
Cl(33)-Cl(26)-Cl(31)	111(4)
Cl(33)-Cl(26)-C(81)	79(2)
Cl(31)-Cl(26)-C(81)	79(2)
Cl(33)-Cl(26)-Cl(30)	44(2)
Cl(31)-Cl(26)-Cl(30)	132(3)
C(81)-Cl(26)-Cl(30)	57.6(10)
Cl(33)-Cl(26)-Cl(32)	68(4)
Cl(31)-Cl(26)-Cl(32)	43(3)
C(81)-Cl(26)-Cl(32)	71(2)
Cl(30)-Cl(26)-Cl(32)	98(3)
Cl(35)-Cl(27)-Cl(30)	80(3)
Cl(35)-Cl(27)-Cl(29)	39(3)
Cl(30)-Cl(27)-Cl(29)	111(2)
Cl(35)-Cl(27)-C(81)	62(2)
Cl(30)-Cl(27)-C(81)	61.9(12)
Cl(29)-Cl(27)-C(81)	61.3(12)
Cl(35)-Cl(27)-Cl(34)	32(3)
Cl(30)-Cl(27)-Cl(34)	93(2)
Cl(29)-Cl(27)-Cl(34)	17.9(13)
C(81)-Cl(27)-Cl(34)	45.5(10)
Cl(35)-Cl(27)-Cl(33)	81(3)
Cl(30)-Cl(27)-Cl(33)	20.2(11)
Cl(29)-Cl(27)-Cl(33)	101(2)
C(81)-Cl(27)-Cl(33)	44.4(7)
Cl(34)-Cl(27)-Cl(33)	83.4(12)
Cl(25)-Cl(28)-Cl(34)	167(3)
Cl(25)-Cl(28)-C(81)	95(2)
Cl(34)-Cl(28)-C(81)	76(2)
Cl(25)-Cl(28)-Cl(32)	49(2)
Cl(34)-Cl(28)-Cl(32)	120(2)
C(81)-Cl(28)-Cl(32)	46.4(14)
Cl(25)-Cl(28)-Cl(29)	145(2)
Cl(34)-Cl(28)-Cl(29)	22(2)
C(81)-Cl(28)-Cl(29)	56.7(11)
Cl(32)-Cl(28)-Cl(29)	98(2)
Cl(25)-Cl(28)-Cl(35)	124(2)
Cl(34)-Cl(28)-Cl(35)	43(2)
C(81)-Cl(28)-Cl(35)	48.4(11)
Cl(32)-Cl(28)-Cl(35)	80(2)
Cl(29)-Cl(28)-Cl(35)	22.7(9)
Cl(35)-Cl(29)-Cl(34)	114(4)
Cl(35)-Cl(29)-Cl(27)	36(3)
Cl(34)-Cl(29)-Cl(27)	141(3)
Cl(35)-Cl(29)-C(81)	73(2)
Cl(34)-Cl(29)-C(81)	68(2)
Cl(27)-Cl(29)-C(81)	76(2)
Cl(35)-Cl(29)-Cl(28)	97(3)
Cl(34)-Cl(29)-Cl(28)	19(2)
Cl(27)-Cl(29)-Cl(28)	121(2)
C(81)-Cl(29)-Cl(28)	51.4(9)
Cl(35)-Cl(29)-Cl(30)	23(2)
Cl(34)-Cl(29)-Cl(30)	110(2)
Cl(27)-Cl(29)-Cl(30)	31.3(12)
C(81)-Cl(29)-Cl(30)	53.0(10)
Cl(28)-Cl(29)-Cl(30)	90.5(13)
Cl(27)-Cl(30)-Cl(35)	39.0(14)
Cl(27)-Cl(30)-Cl(33)	144(2)
Cl(35)-Cl(30)-Cl(33)	129(2)
Cl(27)-Cl(30)-C(81)	82.3(13)
Cl(35)-Cl(30)-C(81)	67.4(13)
Cl(33)-Cl(30)-C(81)	65.4(10)
Cl(27)-Cl(30)-Cl(26)	124(2)
Cl(35)-Cl(30)-Cl(26)	124(2)
Cl(33)-Cl(30)-Cl(26)	22.1(9)

C(81)-Cl(30)-Cl(26)	56.3(9)
Cl(27)-Cl(30)-Cl(29)	38(2)
Cl(35)-Cl(30)-Cl(29)	15.4(13)
Cl(33)-Cl(30)-Cl(29)	118.8(13)
C(81)-Cl(30)-Cl(29)	54.3(9)
Cl(26)-Cl(30)-Cl(29)	109.6(12)
Cl(26)-Cl(31)-Cl(33)	30(2)
Cl(26)-Cl(31)-Cl(32)	92(5)
Cl(33)-Cl(31)-Cl(32)	62(4)
Cl(26)-Cl(31)-C(81)	68(2)
Cl(33)-Cl(31)-C(81)	62.8(11)
Cl(32)-Cl(31)-C(81)	76(2)
Cl(26)-Cl(31)-Cl(25)	107(3)
Cl(33)-Cl(31)-Cl(25)	85(2)
Cl(32)-Cl(31)-Cl(25)	45(3)
C(81)-Cl(31)-Cl(25)	48.6(9)
Cl(25)-Cl(32)-Cl(31)	115(4)
Cl(25)-Cl(32)-Cl(33)	115(3)
Cl(31)-Cl(32)-Cl(33)	78(5)
Cl(25)-Cl(32)-C(81)	60(2)
Cl(31)-Cl(32)-C(81)	74(2)
Cl(33)-Cl(32)-C(81)	65(2)
Cl(25)-Cl(32)-Cl(28)	19.6(6)
Cl(31)-Cl(32)-Cl(28)	105(3)
Cl(33)-Cl(32)-Cl(28)	97(2)
C(81)-Cl(32)-Cl(28)	41.0(13)
Cl(25)-Cl(32)-Cl(26)	123(2)
Cl(31)-Cl(32)-Cl(26)	45(3)
Cl(33)-Cl(32)-Cl(26)	33(2)
C(81)-Cl(32)-Cl(26)	63(2)
Cl(28)-Cl(32)-Cl(26)	103(2)
Cl(26)-Cl(33)-Cl(30)	114(3)
Cl(26)-Cl(33)-Cl(31)	40(3)
Cl(30)-Cl(33)-Cl(31)	132(2)
Cl(26)-Cl(33)-C(81)	75(2)
Cl(30)-Cl(33)-C(81)	65.7(9)
Cl(31)-Cl(33)-C(81)	68.6(11)
Cl(26)-Cl(33)-Cl(32)	79(4)
Cl(30)-Cl(33)-Cl(32)	130(3)
Cl(31)-Cl(33)-Cl(32)	40(3)
C(81)-Cl(33)-Cl(32)	72(2)
Cl(26)-Cl(33)-Cl(35)	109(2)
Cl(30)-Cl(33)-Cl(35)	24.2(11)
Cl(31)-Cl(33)-Cl(35)	113.0(14)
C(81)-Cl(33)-Cl(35)	44.4(10)
Cl(32)-Cl(33)-Cl(35)	106(3)
Cl(26)-Cl(33)-Cl(27)	99(2)
Cl(30)-Cl(33)-Cl(27)	16.1(8)
Cl(31)-Cl(33)-Cl(27)	116.5(14)
C(81)-Cl(33)-Cl(27)	52.0(7)
Cl(32)-Cl(33)-Cl(27)	122(2)
Cl(35)-Cl(33)-Cl(27)	19.4(7)
Cl(28)-Cl(34)-Cl(29)	139(3)
Cl(28)-Cl(34)-C(81)	69(2)
Cl(29)-Cl(34)-C(81)	74(2)
Cl(28)-Cl(34)-Cl(35)	113(3)
Cl(29)-Cl(34)-Cl(35)	28(2)
C(81)-Cl(34)-Cl(35)	60.5(14)
Cl(28)-Cl(34)-Cl(25)	6.2(13)
Cl(29)-Cl(34)-Cl(25)	133(3)
C(81)-Cl(34)-Cl(25)	65.0(13)
Cl(35)-Cl(34)-Cl(25)	107(2)
Cl(28)-Cl(34)-Cl(27)	117(2)
Cl(29)-Cl(34)-Cl(27)	22(2)
C(81)-Cl(34)-Cl(27)	54.5(12)
Cl(35)-Cl(34)-Cl(27)	14.8(13)

Cl (25) -Cl (34) -Cl (27)	110.9 (12)
Cl (27) -Cl (35) -Cl (29)	105 (5)
Cl (27) -Cl (35) -Cl (30)	61 (3)
Cl (29) -Cl (35) -Cl (30)	142 (3)
Cl (27) -Cl (35) -C (81)	93 (2)
Cl (29) -Cl (35) -C (81)	78 (2)
Cl (30) -Cl (35) -C (81)	68.5 (13)
Cl (27) -Cl (35) -Cl (34)	133 (4)
Cl (29) -Cl (35) -Cl (34)	37 (3)
Cl (30) -Cl (35) -Cl (34)	126 (2)
C (81) -Cl (35) -Cl (34)	60 (2)
Cl (27) -Cl (35) -Cl (28)	137 (3)
Cl (29) -Cl (35) -Cl (28)	60 (3)
Cl (30) -Cl (35) -Cl (28)	104 (2)
C (81) -Cl (35) -Cl (28)	45.8 (10)
Cl (34) -Cl (35) -Cl (28)	23.8 (12)
Cl (27) -Cl (35) -Cl (33)	80 (3)
Cl (29) -Cl (35) -Cl (33)	122 (2)
Cl (30) -Cl (35) -Cl (33)	26.9 (10)
C (81) -Cl (35) -Cl (33)	44.6 (10)
Cl (34) -Cl (35) -Cl (33)	99 (2)
Cl (28) -Cl (35) -Cl (33)	77.1 (11)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

**Table S5.** Anisotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for Ni(sal-3,4-toluen).

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni (1)	51 (1)	67 (1)	63 (1)	40 (1)	30 (1)	21 (1)
O (1)	74 (3)	63 (3)	58 (3)	32 (3)	22 (2)	17 (2)
O (2)	75 (3)	67 (3)	59 (3)	36 (3)	34 (3)	24 (2)
N (1)	48 (3)	83 (4)	76 (4)	57 (4)	36 (3)	24 (3)
N (2)	50 (3)	71 (4)	61 (4)	42 (3)	26 (3)	18 (3)
C (1)	67 (5)	63 (5)	74 (5)	38 (4)	34 (4)	15 (4)
C (2)	105 (7)	76 (6)	67 (6)	32 (5)	24 (5)	19 (5)
C (3)	146 (9)	87 (7)	73 (6)	35 (6)	28 (6)	10 (6)
C (4)	142 (9)	64 (6)	97 (8)	29 (5)	64 (7)	13 (6)
C (5)	105 (7)	64 (5)	90 (7)	34 (5)	55 (6)	17 (5)
C (6)	69 (5)	66 (5)	76 (5)	35 (4)	45 (4)	16 (4)
C (7)	65 (5)	67 (5)	87 (6)	43 (5)	47 (4)	19 (4)
C (8)	51 (4)	82 (5)	72 (5)	53 (5)	36 (4)	24 (4)
C (9)	65 (5)	102 (6)	81 (6)	57 (5)	35 (4)	26 (4)
C (10)	76 (5)	129 (8)	105 (7)	92 (7)	46 (5)	41 (6)
C (11)	72 (5)	115 (7)	112 (7)	89 (7)	49 (5)	40 (5)
C (12)	60 (5)	102 (6)	113 (7)	77 (6)	47 (5)	36 (4)
C (13)	47 (4)	93 (6)	90 (6)	67 (5)	40 (4)	27 (4)
C (14)	58 (4)	78 (5)	57 (4)	37 (4)	27 (4)	13 (4)
C (15)	62 (4)	67 (5)	65 (5)	34 (4)	34 (4)	18 (4)
C (16)	93 (6)	80 (6)	69 (5)	33 (5)	36 (5)	18 (5)
C (17)	118 (8)	71 (6)	101 (7)	31 (5)	67 (7)	21 (5)
C (18)	108 (7)	83 (6)	106 (7)	53 (6)	59 (6)	42 (5)
C (19)	102 (6)	62 (5)	71 (5)	35 (4)	46 (5)	38 (4)
C (20)	61 (4)	64 (5)	58 (5)	31 (4)	34 (4)	13 (4)
Ni (2)	54 (1)	69 (1)	70 (1)	43 (1)	35 (1)	22 (1)
O (3)	71 (3)	69 (3)	65 (3)	39 (3)	29 (3)	29 (2)
O (4)	77 (3)	73 (3)	70 (3)	41 (3)	33 (3)	25 (3)
N (3)	57 (3)	59 (4)	82 (4)	43 (3)	44 (3)	21 (3)

N(4)	56(3)	79(4)	85(5)	58(4)	42(3)	24(3)
C(31)	64(5)	80(5)	71(5)	44(5)	38(4)	25(4)
C(32)	78(5)	84(5)	77(5)	47(5)	27(4)	38(4)
C(33)	105(7)	119(8)	104(7)	83(7)	42(6)	55(6)
C(34)	98(7)	96(7)	72(6)	45(6)	23(5)	26(5)
C(35)	83(6)	83(6)	69(5)	34(5)	28(5)	15(5)
C(36)	60(4)	67(5)	63(5)	36(4)	28(4)	15(4)
C(37)	61(5)	73(5)	64(5)	31(4)	30(4)	8(4)
C(38)	60(4)	70(5)	109(7)	59(5)	58(5)	27(4)
C(39)	79(5)	94(6)	123(7)	80(6)	64(5)	42(5)
C(40)	102(7)	96(8)	155(10)	84(8)	88(8)	47(6)
C(41)	98(7)	61(5)	154(10)	49(6)	86(7)	25(5)
C(42)	80(5)	68(5)	106(7)	45(5)	52(5)	26(4)
C(43)	60(5)	72(6)	93(6)	46(5)	45(5)	16(4)
C(44)	61(5)	108(7)	119(8)	92(7)	53(5)	37(5)
C(45)	62(5)	85(6)	77(5)	54(5)	31(4)	16(4)
C(46)	91(6)	110(7)	84(6)	65(6)	37(5)	25(5)
C(47)	119(8)	132(9)	78(7)	65(7)	34(6)	20(7)
C(48)	141(9)	103(7)	69(6)	46(5)	43(6)	15(6)
C(49)	92(6)	91(6)	73(6)	42(5)	36(5)	13(5)
C(50)	62(5)	91(6)	66(5)	43(5)	31(4)	11(4)

**Tabla S6.** Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for Ni(sal-3,4-toluen)

	x	y	z	U (eq)
H(2)	6423(8)	5965(7)	4035(7)	95(8)
H(3)	6900(9)	7672(8)	5418(8)	95(8)
H(4)	6213(9)	8948(7)	5032(9)	95(8)
H(5)	5017(8)	8481(6)	3184(8)	95(8)
H(7)	3988(6)	7237(6)	1267(7)	95(8)
H(9)	1917(6)	3606(7)	-3206(7)	95(8)
H(12)	2948(6)	7044(7)	-314(8)	95(8)
H(14)	2571(6)	2612(6)	-2616(6)	95(8)
H(16)	2726(7)	821(7)	-3198(7)	95(8)
H(17)	3461(8)	-420(7)	-2817(9)	95(8)
H(18)	4770(8)	52(7)	-976(8)	95(8)
H(19)	5259(7)	1724(6)	454(7)	95(8)
H(21A)	816(12)	5517(11)	-3940(12)	93(20)
H(21B)	298(12)	4363(11)	-4286(12)	93(20)
H(21C)	1311(12)	4592(11)	-4435(12)	93(20)
H(21D)	1160(16)	6375(15)	-3195(16)	93(20)
H(21E)	2237(16)	7296(15)	-2199(16)	93(20)
H(21F)	1198(16)	7145(15)	-2060(16)	93(20)
H(32)	-506(7)	8059(7)	-1012(7)	87(7)
H(33)	-1823(8)	7581(8)	-2809(8)	87(7)
H(34)	-2393(8)	5846(8)	-4273(8)	87(7)
H(35)	-1628(7)	4616(7)	-3920(7)	87(7)
H(37)	-434(6)	4082(6)	-2688(7)	87(7)
H(39)	2443(7)	3581(7)	1057(9)	87(7)
H(42)	-11(7)	2754(6)	-2572(8)	87(7)
H(44)	2770(6)	5156(7)	2205(8)	87(7)
H(46)	3647(7)	6407(8)	4188(8)	87(7)
H(47)	4146(9)	8067(9)	5638(9)	87(7)
H(48)	3510(9)	9419(8)	5322(8)	87(7)
H(49)	2433(7)	9061(7)	3491(7)	87(7)
H(51A)	2331(13)	1598(12)	247(13)	101(20)
H(51B)	2125(13)	1073(12)	-988(13)	101(20)
H(51C)	1132(13)	935(12)	-780(13)	101(20)

H(51D)	56(17)	936(15)	-3087(17)	101(20)
H(51E)	245(17)	723(15)	-2109(17)	101(20)
H(51F)	1240(17)	908(15)	-2299(17)	101(20)

---

**Tabla S7.** Parámetros térmicos del complejo Co<sub>2</sub>(sal-*m*-phen)<sub>2</sub>

THERMAL PARAMETERS, U(I,J)X10\*\*4

EXP(-2\*PI\*\*2(U11\*H\*\*2\*(A\*)\*\*2+...+2\*U12\*H\*K\*(A\*)\*(B\*)+...)

ATOM	U11	U22	U33	U23	U13	U12
CO1	190( 10)	395( 14)	294( 13)	123( 11)	-8( 9)	76( 9)
CO2	196( 10)	268( 12)	381( 14)	168( 10)	97( 10)	137( 9)
O1	258( 60)	543( 87)	487( 80)	189( 71)	-41( 60)	13( 59)
O2	401( 69)	597( 89)	485( 82)	241( 72)	120( 63)	340( 67)
N1	342( 76)	328( 79)	269( 74)	88( 65)	-99( 63)	100( 64)
N2	278( 69)	431( 89)	372( 83)	78( 74)	0( 64)	178( 65)
C1	254( 3)	308( 84)	247( 76)	72( 69)	68( 63)	174( 66)
C2	313( 86)	383( 103)	580( 122)	69( 95)	190( 90)	189( 79)
C3	256( 5)	427( 107)	579( 124)	202( 99)	75( 85)	102( 76)
C4	408( 108)	418( 118)	966( 202)	219( 128)	208( 125)	211( 94)
C5	313( 82)	370( 96)	411( 99)	175( 84)	158( 78)	128( 73)
C6	243( 74)	293( 86)	394( 98)	76( 78)	66( 72)	139( 67)
C7	192( 66)	267( 80)	310( 83)	82( 70)	90( 64)	77( 60)
C8	196( 66)	344( 86)	197( 71)	77( 67)	50( 58)	114( 63)
C9	209( 67)	358( 90)	254( 77)	96( 71)	78( 62)	96( 65)
C10	308( 83)	310( 91)	425( 103)	31( 82)	60( 79)	103( 71)
C11	342( 86)	334( 93)	365( 95)	99( 81)	58( 78)	116( 74)
C12	237( 76)	584( 126)	272( 87)	27( 88)	-36( 70)	156( 81)
C13	304( 82)	443( 106)	252( 84)	36( 79)	-82( 69)	191( 78)
C14	293( 86)	656( 137)	401( 106)	255( 104)	8( 80)	164( 90)
C15	463( 105)	508( 118)	219( 84)	106( 84)	-72( 77)	160( 91)
C16	377( 102)	732( 157)	535( 131)	446( 126)	-57( 97)	-102( 103)
C17	565( 128)	567( 133)	374( 108)	258( 103)	101( 100)	-86( 104)
C18	771( 164)	595( 148)	429( 120)	327( 116)	178( 118)	131( 126)
C19	505( 114)	330( 100)	452( 114)	88( 90)	-55( 96)	21( 86)
C20	225( 72)	413( 99)	227( 77)	137( 75)	33( 64)	-75( 69)
O3	416( 68)	514( 79)	359( 67)	199( 61)	219( 58)	333( 62)
O4	213( 51)	456( 72)	539( 79)	292( 64)	60( 54)	162( 51)
N3	202( 61)	123( 61)	606( 105)	-24( 67)	-20( 68)	5( 49)
N4	190( 56)	320( 72)	271( 68)	168( 60)	69( 52)	86( 52)
C21	150( 60)	192( 71)	402( 91)	97( 69)	58( 64)	84( 54)
C22	430( 99)	453( 109)	354( 94)	166( 87)	111( 82)	293( 88)
C23	292( 79)	258( 82)	329( 87)	82( 73)	50( 71)	64( 66)
C24	221( 75)	322( 93)	715( 143)	105( 97)	162( 88)	153( 69)
C25	324( 86)	336( 95)	490( 111)	51( 87)	-51( 82)	239( 76)
C26	197( 68)	264( 84)	460( 103)	114( 80)	74( 72)	80( 63)
C27	221( 7)	317( 85)	266( 81)	60( 70)	22( 63)	130( 63)
C28	154( 63)	333( 86)	296( 82)	39( 72)	-12( 61)	80( 61)
C29	200( 65)	208( 72)	279( 78)	91( 65)	44( 61)	67( 56)
C30	240( 74)	156( 73)	604( 117)	137( 78)	161( 81)	-25( 59)
C31	302( 83)	232( 86)	533( 116)	-56( 84)	195( 86)	13( 69)
C32	371( 85)	186( 75)	379( 93)	54( 72)	124( 76)	82( 66)
C33	209( 68)	367( 91)	323( 86)	107( 76)	41( 65)	124( 66)
C34	240( 71)	235( 80)	329( 88)	41( 71)	-59( 67)	51( 61)
C35	320( 80)	219( 78)	333( 87)	172( 72)	-20( 71)	25( 64)
C36	294( 80)	332( 94)	508( 110)	309( 89)	0( 80)	28( 71)
C37	401( 100)	275( 94)	677( 144)	205( 98)	-12( 101)	39( 78)
C38	689( 138)	261( 93)	408( 109)	201( 86)	92( 103)	-53( 89)
C39	460( 110)	495( 122)	387( 110)	53( 99)	127( 95)	-17( 94)
C40	181( 65)	404( 95)	373( 90)	168( 79)	75( 64)	266( 68)

**Tabla S8.** Distancias de enlace (Å) y ángulos (deg) para Co<sub>2</sub>(sal-*m*-phen)<sub>2</sub>

(CORRECTIONS FOLLOWING BUSING & LEVY, ACTA CRYST. (1964) .17,142)

	UNCORRECTED	LOWER	UPPER	RIDING	NON-CORRELATED
	DISTANCE	BOUND	BOUND	MOTION	MOTION
CO1 - O1	1.8981 ( 31)	1.8996	1.9810	1.9092	1.9403
CO1 - O2	1.9222 ( 37)	1.9236	1.9967	1.9322	1.9602
CO1 - N1	2.0028 ( 49)	2.0029	2.0701	2.0058	2.0365
CO1 - N2	2.0381 ( 40)	2.0383	2.1050	2.0413	2.0716
CO2 - O3	1.8955 ( 28)	1.8967	1.9693	1.9051	1.9330
CO2 - O4	1.8975 ( 62)	1.8980	1.9636	1.9033	1.9308
CO2 - N3	2.0340 ( 54)	2.0342	2.0774	2.0367	2.0558
CO2 - N4	2.0181 ( 45)	2.0182	2.0754	2.0197	2.0468
O1 - C1	1.2977 ( 72)	1.3008	1.3972	1.3152	1.3490
O2 - C20	1.3366 ( 50)	1.3366	1.4523	1.3379	1.3945
N1 - C7	1.2662 ( 62)	1.2662	1.3480	1.2666	1.3071
N2 - C13	1.4457 ( 67)	1.4457	1.5591	1.4465	1.5024
N2 - C14	1.2687 ( 64)	1.2696	1.3766	1.2786	1.3231
C1 - C2	1.4023 ( 78)	1.4043	1.4851	1.4153	1.4447
C1 - C6	1.4562 ( 68)	1.4562	1.5270	1.4563	1.4916
C2 - C3	1.3724 ( 120)	1.3725	1.4884	1.3753	1.4304
C3 - C4	1.3670 ( 86)	1.3671	1.4711	1.3697	1.4191
C4 - C5	1.4446 ( 71)	1.4475	1.5609	1.4630	1.5042
C5 - C6	1.3640 ( 81)	1.3647	1.4569	1.3720	1.4108
C6 - C7	1.4573 ( 54)	1.4575	1.5313	1.4609	1.4944
C8 - C9	1.3891 ( 76)	1.3892	1.4619	1.3904	1.4255
C8 - C10	1.3772 ( 58)	1.3794	1.4527	1.3902	1.4161
C9 - C13	1.4094 ( 47)	1.4102	1.5035	1.4179	1.4568
C10 - C11	1.4019 ( 52)	1.4020	1.5041	1.4042	1.4530
C11 - C12	1.4602 ( 49)	1.4602	1.5627	1.4603	1.5115
C12 - C13	1.3391 ( 49)	1.3391	1.4167	1.3396	1.3779
C14 - C15	1.4156 ( 52)	1.4156	1.5364	1.4166	1.4760
C15 - C16	1.4827 ( 77)	1.4873	1.6180	1.5075	1.5526
C15 - C20	1.3672 ( 52)	1.3678	1.4551	1.3746	1.4115
C16 - C17	1.2984 ( 55)	1.2985	1.4424	1.3024	1.3705
C17 - C18	1.4628 ( 76)	1.4631	1.5778	1.4687	1.5204
C18 - C19	1.3894 ( 84)	1.3911	1.5449	1.4057	1.4680
C19 - C20	1.4622 ( 53)	1.4663	1.5562	1.4818	1.5113
O3 - C21	1.3192 ( 44)	1.3206	1.4266	1.3314	1.3736
O4 - C40	1.3447 ( 67)	1.3451	1.4708	1.3516	1.4079
N3 - C27	1.3164 ( 73)	1.3171	1.4239	1.3250	1.3705
N4 - C33	1.4292 ( 64)	1.4292	1.5017	1.4302	1.4655
N4 - C34	1.2880 ( 64)	1.2883	1.3769	1.2928	1.3326
C21 - C22	1.4547 ( 87)	1.4563	1.5455	1.4670	1.5009
C21 - C26	1.3805 ( 59)	1.3809	1.4376	1.3851	1.4092
C22 - C23	1.3775 ( 105)	1.3786	1.4890	1.3887	1.4338
C23 - C24	1.3521 ( 99)	1.3522	1.4293	1.3544	1.3908
C24 - C25	1.3899 ( 107)	1.3900	1.5137	1.3938	1.4518
C25 - C26	1.4293 ( 95)	1.4306	1.5466	1.4416	1.4886
C26 - C27	1.4333 ( 65)	1.4333	1.5125	1.4341	1.4729
C28 - C29	1.4297 ( 56)	1.4297	1.4942	1.4302	1.4619
C28 - C30	1.3963 ( 66)	1.3971	1.4847	1.4048	1.4409
C29 - C33	1.3822 ( 58)	1.3828	1.4556	1.3887	1.4192
C30 - C31	1.3795 ( 95)	1.3803	1.4866	1.3885	1.4334
C31 - C32	1.3886 ( 85)	1.3891	1.4934	1.3956	1.4412
C32 - C33	1.3957 ( 75)	1.3964	1.4852	1.4035	1.4408
C34 - C35	1.4528 ( 70)	1.4530	1.5361	1.4568	1.4946
C35 - C36	1.4545 ( 93)	1.4550	1.5666	1.4616	1.5108
C35 - C40	1.3671 ( 59)	1.3673	1.4569	1.3712	1.4121
C36 - C37	1.3853 ( 72)	1.3856	1.5283	1.3920	1.4569
C37 - C38	1.3739 ( 39)	1.3750	1.4937	1.3852	1.4344
C38 - C39	1.3909 ( 37)	1.3913	1.5132	1.3981	1.4523
C39 - C40	1.3829 ( 31)	1.3878	1.4782	1.4044	1.4330

NUMBER OF INTERATOMIC CONTACTS: 58

OBOND ANGLES (DEGREES)



(E.S.D.FOLLOWING CRUICKSHANK, INTERNAT.TABLES,II,1959,P.331)

	ANGLE	E.S.D.
N1 - CO1 - N2	104.66	0.18
O2 - CO1 - N2	94.24	0.17
O2 - CO1 - N1	122.79	0.16
O1 - CO1 - N2	123.45	0.18
O1 - CO1 - N1	94.16	0.18
O1 - CO1 - O2	119.08	0.16
N3 - CO2 - N4	103.71	0.16
O4 - CO2 - N4	93.39	0.20
O4 - CO2 - N3	128.17	0.21
O3 - CO2 - N4	124.13	0.14
O3 - CO2 - N3	94.91	0.17
O3 - CO2 - O4	115.05	0.19
CO1 - O1 - C1	126.66	0.38
CO1 - O2 - C20	126.26	0.29
CO1 - N1 - C7	122.63	0.37
CO1 - N2 - C14	121.09	0.32
CO1 - N2 - C13	117.16	0.31
C13 - N2 - C14	120.27	0.40
O1 - C1 - C6	125.02	0.47
O1 - C1 - C2	121.30	0.54
C2 - C1 - C6	113.53	0.50
C1 - C2 - C3	125.45	0.68
C2 - C3 - C4	120.75	0.69
C3 - C4 - C5	116.89	0.50
C4 - C5 - C6	122.05	0.40
C1 - C6 - C5	121.03	0.42
C5 - C6 - C7	118.18	0.39
C1 - C6 - C7	120.79	0.38
N1 - C7 - C6	128.49	0.45
C9 - C8 - C10	122.74	0.42
C8 - C9 - C13	117.25	0.47
C8 - C10 - C11	120.07	0.34
C10 - C11 - C12	117.14	0.32
C11 - C12 - C13	120.45	0.32
C9 - C13 - C12	122.24	0.40
N2 - C13 - C12	119.75	0.36
N2 - C13 - C9	117.56	0.43
N2 - C14 - C15	127.33	0.37
C14 - C15 - C20	127.52	0.37
C14 - C15 - C16	116.86	0.34
C16 - C15 - C20	115.42	0.35
C15 - C16 - C17	122.97	0.43
C16 - C17 - C18	121.86	0.38
C17 - C18 - C19	117.73	0.37
C18 - C19 - C20	119.03	0.42
C15 - C20 - C19	122.83	0.37
O2 - C20 - C19	114.33	0.37
O2 - C20 - C15	122.81	0.35
CO2 - O3 - C21	124.93	0.26
CO2 - O4 - C40	128.67	0.40
CO2 - N3 - C27	120.25	0.30
CO2 - N4 - C34	123.15	0.37
CO2 - N4 - C33	117.98	0.30
C33 - N4 - C34	118.22	0.46
O3 - C21 - C26	126.20	0.37
O3 - C21 - C22	116.41	0.30
C22 - C21 - C26	117.37	0.38
C21 - C22 - C23	119.00	0.36
C22 - C23 - C24	122.37	0.54
C23 - C24 - C25	121.10	0.70
C24 - C25 - C26	117.84	0.58
C21 - C26 - C25	122.07	0.46
C25 - C26 - C27	113.65	0.43
C21 - C26 - C27	124.27	0.42

N3 - C27 - C26	126.91	0.33
C29 - C28 - C30	118.77	0.35
C28 - C29 - C33	120.14	0.34
C28 - C30 - C31	119.93	0.43
C30 - C31 - C32	121.43	0.54
C31 - C32 - C33	119.45	0.49
C29 - C33 - C32	120.17	0.38
N4 - C33 - C32	119.40	0.39
N4 - C33 - C29	120.17	0.45
N4 - C34 - C35	124.71	0.50
C34 - C35 - C40	127.60	0.42
C34 - C35 - C36	114.56	0.51
C36 - C35 - C40	117.80	0.45
C35 - C36 - C37	120.08	0.55
C36 - C37 - C38	119.44	0.34
C37 - C38 - C39	121.28	0.25
C38 - C39 - C40	119.56	0.25
C35 - C40 - C39	121.82	0.30
O4 - C40 - C39	116.98	0.33
O4 - C40 - C35	121.19	0.37

**Tabla S9.** Planos para  $\text{Co}_2(\text{sal-m-phen})_2$

WEIGHTED LEAST-SQUARES PLANES THROUGH THE STARRED ATOMS  
(NARDELLI, MUSATTI, DOMIANO & ANDREETTI, RIC.SCI.(1965),15(II-A),807)  
EQUATION OF THE PLANE:  $M1*X+M2*Y+M3*Z=D$

PLANE 1

M1 = 0.66367(0.00189)  
M2 = -0.72917(0.00163)  
M3 = -0.16690(0.00296)  
D = 0.89649(0.02008)

ATOM	D	S	D/S	(D/S)**2
C1 *	-0.0161	0.0052	-3.115	9.706
C2 *	0.0030	0.0085	0.359	0.129
C3 *	0.0182	0.0083	2.207	4.870
C4 *	0.0003	0.0055	0.046	0.002
C5 *	-0.0316	0.0071	-4.459	19.885
C6 *	0.0286	0.0056	5.108	26.094
CO1	-0.2413	0.0015	-158.578	25147.107

=====  
SUM((D/S)\*\*2) FOR STARRED ATOMS 60.687  
CHI-SQUARED AT 95% FOR 3 DEGREES OF FREEDOM: 7.81  
THE GROUP OF ATOMS DEVIATES SIGNIFICANTLY FROM PLANARITY

PLANE 2

M1 = 0.51195(0.00129)  
M2 = -0.06984(0.00167)  
M3 = -0.85617(0.00079)  
D = -2.27012(0.01263)

ATOM	D	S	D/S	(D/S)**2
C8 *	0.0004	0.0045	0.096	0.009
C9 *	-0.0067	0.0037	-1.829	3.346
C10 *	0.0225	0.0050	4.473	20.008
C11 *	-0.0204	0.0040	-5.130	26.316
C12 *	0.0079	0.0031	2.580	6.657
C13 *	0.0009	0.0050	0.187	0.035

=====  
SUM((D/S)\*\*2) FOR STARRED ATOMS 56.371  
CHI-SQUARED AT 95% FOR 3 DEGREES OF FREEDOM: 7.81  
THE GROUP OF ATOMS DEVIATES SIGNIFICANTLY FROM PLANARITY

PLANE 3

M1 = -0.32239(0.00200)  
M2 = -0.25289(0.00223)  
M3 = -0.91220(0.00092)  
D = -5.39861(0.00392)

ATOM	D	S	D/S	(D/S)**2
C15 *	-0.0028	0.0034	-0.829	0.688
C16 *	0.0191	0.0083	2.300	5.289
C17 *	-0.0124	0.0064	-1.949	3.797
C18 *	0.0180	0.0078	2.328	5.417
C19 *	-0.0087	0.0055	-1.589	2.526
C20 *	0.0028	0.0032	0.859	0.738
CO1	0.0493	0.0009	57.499	3306.141

=====  
SUM((D/S)\*\*2) FOR STARRED ATOMS 18.455  
CHI-SQUARED AT 95% FOR 3 DEGREES OF FREEDOM: 7.81  
THE GROUP OF ATOMS DEVIATES SIGNIFICANTLY FROM PLANARITY

PLANE 4

M1 = -0.64662(0.00158)  
M2 = -0.69679(0.00143)  
M3 = -0.31043(0.00264)  
D = -9.08227(0.00463)

ATOM	D	S	D/S	(D/S)**2
C21 *	0.0031	0.0034	0.915	0.837
C22 *	0.0292	0.0086	3.406	11.598
C23 *	-0.0219	0.0055	-3.980	15.838
C24 *	0.0198	0.0074	2.689	7.230
C25 *	0.0161	0.0073	2.210	4.884
C26 *	-0.0182	0.0055	-3.334	11.114
CO2	0.3676	0.0015	250.369	62684.645

=====  
SUM((D/S)\*\*2) FOR STARRED ATOMS 51.499  
CHI-SQUARED AT 95% FOR 3 DEGREES OF FREEDOM: 7.81  
THE GROUP OF ATOMS DEVIATES SIGNIFICANTLY FROM PLANARITY

PLANE 5

M1 = 0.30196(0.00147)  
M2 = -0.25660(0.00141)  
M3 = -0.91814(0.00046)  
D = -0.18168(0.01348)

ATOM	D	S	D/S	(D/S)**2
C35 *	0.0106	0.0056	1.914	3.663
C36 *	0.0120	0.0060	1.994	3.976
C37 *	-0.0043	0.0026	-1.683	2.833
C38 *	0.0039	0.0035	1.108	1.228
C39 *	0.0018	0.0022	0.818	0.669
C40 *	-0.0065	0.0030	-2.130	4.539
CO2	-0.2490	0.0008	-324.850	105527.242

=====  
SUM((D/S)\*\*2) FOR STARRED ATOMS 16.908  
CHI-SQUARED AT 95% FOR 3 DEGREES OF FREEDOM: 7.81  
THE GROUP OF ATOMS DEVIATES SIGNIFICANTLY FROM PLANARITY

PLANE 6

M1 = -0.56348(0.00137)  
M2 = 0.23201(0.00201)  
M3 = -0.79288(0.00104)  
D = -6.22313(0.02143)

ATOM	D	S	D/S	(D/S)**2
C28 *	0.0008	0.0029	0.277	0.077
C29 *	-0.0027	0.0040	-0.661	0.437
C30 *	0.0087	0.0058	1.498	2.244
C31 *	-0.0249	0.0067	-3.696	13.662

C32 *	0.0122	0.0051	2.398	5.750
C33 *	-0.0016	0.0037	-0.421	0.177

=====  
SUM((D/S)\*\*2) FOR STARRED ATOMS 22.349  
CHI-SQUARED AT 95% FOR 3 DEGREES OF FREEDOM: 7.81  
THE GROUP OF ATOMS DEVIATES SIGNIFICANTLY FROM PLANARITY

PLANE 7  
M1 = 0.71553(0.00100)  
M2 = -0.65492(0.00094)  
M3 = -0.24309(0.00148)  
D = 0.27161(0.00940)

ATOM	D	S	D/S	(D/S)**2
CO1 *	-0.0187	0.0016	-11.803	139.317
N1 *	0.0870	0.0042	20.897	436.704
C7 *	0.0151	0.0046	3.286	10.799
C6 *	-0.1271	0.0055	-23.017	529.768
C1 *	-0.0517	0.0052	-10.017	100.337
O1 *	0.1273	0.0040	31.537	994.588

=====  
SUM((D/S)\*\*2) FOR STARRED ATOMS 2211.513  
CHI-SQUARED AT 95% FOR 3 DEGREES OF FREEDOM: 7.81  
THE GROUP OF ATOMS DEVIATES SIGNIFICANTLY FROM PLANARITY

PLANE 8  
M1 = -0.46420(0.00112)  
M2 = -0.23726(0.00114)  
M3 = -0.85336(0.00034)  
D = -5.29195(0.00124)

ATOM	D	S	D/S	(D/S)**2
CO1 *	0.0416	0.0011	38.700	1497.683
N3 *	0.3084	0.0046	66.500	4422.239
C14 *	-0.5287	0.0051	-104.125	10842.091
C15 *	-0.2971	0.0034	-87.896	7725.681
C20 *	-0.0840	0.0034	-24.652	607.731
O2 *	0.0327	0.0031	10.502	110.295

=====  
SUM((D/S)\*\*2) FOR STARRED ATOMS 25205.717  
CHI-SQUARED AT 95% FOR 3 DEGREES OF FREEDOM: 7.81  
THE GROUP OF ATOMS DEVIATES SIGNIFICANTLY FROM PLANARITY

PLANE 9  
M1 = 0.23555(0.00121)  
M2 = -0.18291(0.00101)  
M3 = -0.95449(0.00027)  
D = -0.65280(0.01239)

ATOM	D	S	D/S	(D/S)**2
CO2 *	-0.0015	0.0007	-2.300	5.288
N4 *	0.0133	0.0030	4.394	19.309
C34 *	0.0296	0.0043	6.948	48.272
C35 *	-0.0806	0.0055	-14.562	212.059
C40 *	-0.0124	0.0031	-4.030	16.245
O4 *	0.1153	0.0051	22.466	504.704

=====  
SUM((D/S)\*\*2) FOR STARRED ATOMS 805.876  
CHI-SQUARED AT 95% FOR 3 DEGREES OF FREEDOM: 7.81  
THE GROUP OF ATOMS DEVIATES SIGNIFICANTLY FROM PLANARITY

PLANE 10  
M1 = -0.73063(0.00075)  
M2 = -0.57870(0.00086)  
M3 = -0.36234(0.00141)

D = -8.91615(0.00300)

ATOM	D	S	D/S	(D/S)**2
CO2 *	0.0249	0.0016	15.805	249.806
N3 *	-0.1209	0.0045	-26.597	707.392
C27 *	-0.0363	0.0047	-7.679	58.973
C26 *	0.1401	0.0053	26.194	686.129
C21 *	0.0516	0.0034	15.228	231.888
O3 *	-0.1154	0.0031	-37.123	1378.131

=====  
SUM((D/S)\*\*2) FOR STARRED ATOMS 3312.319  
CHI-SQUARED AT 95% FOR 3 DEGREES OF FREEDOM: 7.81  
THE GROUP OF ATOMS DEVIATES SIGNIFICANTLY FROM PLANARITY

DIHEDRAL ANGLES FORMED BY LSQ-PLANES

PLANE - PLANE	ANGLE (E. S. D.)
1 2	57.75 ( 0.19)
1 3	82.95 ( 0.20)
1 4	82.49 ( 0.14)
1 5	57.27 ( 0.18)
1 6	114.26 ( 0.19)
1 7	6.78 ( 0.14)
1 8	89.58 ( 0.18)
1 9	63.32 ( 0.18)
1 10	90.14 ( 0.12)
2 3	50.68 ( 0.13)
2 4	90.95 ( 0.16)
2 5	16.55 ( 0.12)
2 6	68.03 ( 0.10)
2 7	51.67 ( 0.11)
2 8	59.37 ( 0.10)
2 9	18.09 ( 0.11)
2 10	91.34 ( 0.11)
3 4	48.10 ( 0.19)
3 5	36.38 ( 0.13)
3 6	32.19 ( 0.16)
3 7	80.99 ( 0.14)
3 8	8.85 ( 0.13)
3 9	32.75 ( 0.13)
3 10	44.57 ( 0.14)
4 5	74.42 ( 0.16)
4 6	63.33 ( 0.16)
4 7	86.04 ( 0.10)
4 8	43.08 ( 0.15)
4 9	74.25 ( 0.15)
4 10	8.83 ( 0.11)
5 6	60.11 ( 0.11)
5 7	52.61 ( 0.11)
5 8	45.23 ( 0.10)
5 9	6.06 ( 0.10)
5 10	74.90 ( 0.10)
6 7	111.25 ( 0.13)
6 8	27.98 ( 0.13)
6 9	54.43 ( 0.10)
6 10	55.62 ( 0.12)
7 8	88.24 ( 0.10)
7 9	58.64 ( 0.10)
7 10	93.19 ( 0.08)
8 9	41.53 ( 0.09)
8 10	38.22 ( 0.09)
9 10	73.76 ( 0.10)

**Tabla S10.** Parámetros térmicos para el complejo [Fe(3-EtO-sal-3,4-toluen)imd<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>

THERMAL PARAMETERS, U(I,J)X10\*\*4  
 $EXP(-2*PI**2(U11*H**2*(A*)**2+...+2*U12*H*K*(A*)*(B*)+...))$

ATOM	U11	U22	U33	U23	U13	U12
FE	418( 0)	395( 0)	247( 0)	37( 0)	44( 0)	230( 0)
CL	776( 0)	859( 0)	2083( 0)	659( 0)	-78( 0)	398( 0)
O1	600( 0)	438( 0)	416( 0)	119( 0)	185( 0)	248( 0)
O2	446( 0)	537( 0)	376( 0)	107( 0)	87( 0)	261( 0)
O3	671( 0)	790( 0)	534( 0)	221( 0)	157( 0)	282( 0)
O19	549( 0)	798( 0)	750( 0)	84( 0)	84( 0)	454( 0)
N1	450( 0)	455( 0)	381( 0)	66( 0)	105( 0)	244( 0)
N2	432( 0)	448( 0)	282( 0)	0( 0)	34( 0)	219( 0)
N3	435( 0)	514( 0)	279( 0)	27( 0)	-11( 0)	223( 0)
N4	650( 0)	491( 0)	516( 0)	13( 0)	-83( 0)	209( 0)
C1	615( 0)	509( 0)	230( 0)	37( 0)	-25( 0)	233( 0)
C2	630( 0)	436( 0)	368( 0)	54( 0)	20( 0)	185( 0)
C3	836( 0)	520( 0)	415( 0)	96( 0)	24( 0)	137( 0)
C4	944( 0)	532( 0)	563( 0)	218( 0)	-55( 0)	284( 0)
C5	910( 0)	528( 0)	449( 0)	91( 0)	-46( 0)	379( 0)
C6	673( 0)	414( 0)	333( 0)	113( 0)	25( 0)	253( 0)
C7	649( 0)	385( 0)	351( 0)	49( 0)	67( 0)	285( 0)
C8	459( 0)	574( 0)	310( 0)	-44( 0)	-18( 0)	220( 0)
C9	508( 0)	613( 0)	520( 0)	-6( 0)	44( 0)	301( 0)
C10	461( 0)	776( 0)	598( 0)	-5( 0)	8( 0)	259( 0)
C11	542( 0)	683( 0)	563( 0)	-12( 0)	158( 0)	145( 0)
C12	546( 0)	552( 0)	410( 0)	31( 0)	123( 0)	94( 0)
C13	399( 0)	474( 0)	353( 0)	-8( 0)	61( 0)	169( 0)
C14	591( 0)	497( 0)	303( 0)	73( 0)	46( 0)	144( 0)
C15	637( 0)	521( 0)	332( 0)	146( 0)	77( 0)	198( 0)
C16	861( 0)	728( 0)	457( 0)	243( 0)	39( 0)	371( 0)
C17	1254( 0)	694( 0)	588( 0)	213( 0)	-8( 0)	500( 0)
C18	816( 0)	709( 0)	632( 0)	179( 0)	-62( 0)	481( 0)
C19	470( 0)	528( 0)	483( 0)	25( 0)	-107( 0)	305( 0)
C192	501( 0)	621( 0)	966( 0)	-38( 0)	-114( 0)	364( 0)
C193	736( 0)	1540( 0)	1127( 0)	291( 0)	354( 0)	758( 0)
C20	455( 0)	512( 0)	313( 0)	58( 0)	0( 0)	244( 0)
C21	850( 0)	1324( 0)	1011( 0)	371( 0)	-145( 0)	270( 0)
C22	987( 0)	1456( 0)	2558( 0)	329( 0)	353( 0)	528( 0)
C23	942( 0)	1699( 0)	1605( 0)	483( 0)	518( 0)	769( 0)
C31	523( 0)	506( 0)	484( 0)	-11( 0)	-6( 0)	232( 0)
N32	582( 0)	706( 0)	468( 0)	-142( 0)	18( 0)	268( 0)
C33	568( 0)	870( 0)	428( 0)	26( 0)	10( 0)	206( 0)
C34	617( 0)	762( 0)	281( 0)	63( 0)	-4( 0)	192( 0)
C35	871( 0)	1085( 0)	307( 0)	142( 0)	-27( 0)	243( 0)
C36	1036( 0)	621( 0)	408( 0)	-24( 0)	-387( 0)	143( 0)
N37	2139( 0)	1005( 0)	877( 0)	-131( 0)	-731( 0)	258( 0)
C38	1797( 0)	743( 0)	903( 0)	120( 0)	-628( 0)	151( 0)

**Tabla S11.** Distancias de enlaces (Å) para el complejo [Fe(3-EtO-sal-3,4-toluen)imd<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>

UNCORRECTED	LOWER	UPPER	RIDING	NON-CORRELATED		
	DISTANCE		BOUND	BOUND	MOTION	MOTION
FE - O1	1.9061( 25)		1.9073	1.9861	1.9159	1.9467
FE - O2	1.8932( 27)		1.8935	1.9859	1.8985	1.9397
FE - N1	2.0981( 31)		2.0984	2.1819	2.1025	2.1401
FE - N2	2.1116( 27)		2.1117	2.1714	2.1133	2.1416
FE - N3	2.1270( 23)		2.1273	2.1980	2.1317	2.1627
FE - N4	2.1691( 28)		2.1711	2.2572	2.1824	2.2141
O1 - C1	1.3125( 46)		1.3126	1.4558	1.3168	1.3842
O2 - C20	1.2795( 45)		1.2795	1.4065	1.2812	1.3430
O3 - C2	1.3771( 52)		1.3786	1.5454	1.3927	1.4620
O3 - C21	1.4716( 72)		1.4790	1.7117	1.5137	1.5953
O19 - C19	1.3407( 48)		1.3432	1.4808	1.3596	1.4120
O19 - C192	1.4248( 57)		1.4248	1.6801	1.4281	1.5525

N1	-	C7	1.3105 ( 47)	1.3108	1.4415	1.3168	1.3761
N1	-	C8	1.4195 ( 43)	1.4195	1.5316	1.4195	1.4755
N2	-	C13	1.3998 ( 45)	1.3999	1.5289	1.4026	1.4644
N2	-	C14	1.3297 ( 51)	1.3301	1.4520	1.3369	1.3911
N3	-	C31	1.3371 ( 46)	1.3382	1.4605	1.3489	1.3994
N3	-	C34	1.3559 ( 48)	1.3572	1.5150	1.3707	1.4361
N4	-	C35	1.3150 ( 59)	1.3184	1.5387	1.3424	1.4285
N4	-	C38	1.3392 ( 69)	1.3524	1.6106	1.3991	1.4815
C1	-	C2	1.4198 ( 49)	1.4200	1.5300	1.4242	1.4750
C1	-	C6	1.4098 ( 53)	1.4098	1.5360	1.4101	1.4729
C2	-	C3	1.3742 ( 59)	1.3747	1.5366	1.3835	1.4557
C3	-	C4	1.4263 ( 71)	1.4264	1.5821	1.4309	1.5042
C4	-	C5	1.3016 ( 63)	1.3020	1.4573	1.3095	1.3797
C5	-	C6	1.4555 ( 58)	1.4564	1.6187	1.4675	1.5376
C6	-	C7	1.4367 ( 49)	1.4367	1.5410	1.4376	1.4888
C8	-	C9	1.3840 ( 56)	1.3846	1.5517	1.3944	1.4682
C8	-	C13	1.4207 ( 54)	1.4207	1.5231	1.4228	1.4719
C9	-	C10	1.3949 ( 57)	1.3952	1.5438	1.4015	1.4695
C10	-	C11	1.4003 ( 73)	1.4003	1.5418	1.4018	1.4711
C10	-	C23	1.4866 ( 96)	1.4993	1.8027	1.5501	1.6510
C11	-	C12	1.3698 ( 63)	1.3706	1.5396	1.3818	1.4551
C12	-	C13	1.4071 ( 49)	1.4081	1.5428	1.4187	1.4754
C14	-	C15	1.4017 ( 58)	1.4017	1.5287	1.4035	1.4652
C15	-	C16	1.4119 ( 65)	1.4133	1.5883	1.4272	1.5008
C15	-	C20	1.4677 ( 48)	1.4682	1.5845	1.4754	1.5264
C16	-	C17	1.3681 ( 84)	1.3687	1.5831	1.3795	1.4759
C17	-	C18	1.3579 ( 73)	1.3583	1.5303	1.3666	1.4443
C18	-	C19	1.3841 ( 65)	1.3866	1.5531	1.4047	1.4699
C19	-	C20	1.4192 ( 53)	1.4198	1.5707	1.4288	1.4953
C192	-	C193	1.5235 ( 87)	1.5314	1.7093	1.5619	1.6204
C21	-	C22	1.4836 ( 128)	1.4962	1.8798	1.5541	1.6880
C31	-	N32	1.3361 ( 44)	1.3370	1.5257	1.3491	1.4314
N32	-	C33	1.3798 ( 68)	1.3800	1.5197	1.3849	1.4498
C33	-	C34	1.3808 ( 52)	1.3810	1.5598	1.3872	1.4704
C35	-	C36	1.3391 ( 56)	1.3396	1.5884	1.3503	1.4640
C36	-	N37	1.2663 ( 86)	1.2760	1.5980	1.3230	1.4370
N37	-	C38	1.3544 ( 88)	1.3561	1.8532	1.3833	1.6047

**Tabla S12.** Angulos de enlaces (deg) para [Fe(3-EtO-sal-3,4-toluen)imd<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>

	ANGLE	E. S. D.
N3 - FE - N4	173.19	0.13
N2 - FE - N4	87.15	0.11
N2 - FE - N3	87.77	0.11
N1 - FE - N4	86.38	0.12
N1 - FE - N3	88.08	0.11
N1 - FE - N2	77.39	0.11
O2 - FE - N4	92.57	0.12
O2 - FE - N3	91.92	0.11
O2 - FE - N2	89.49	0.11
O2 - FE - N1	166.87	0.11
O1 - FE - N4	92.03	0.12
O1 - FE - N3	91.89	0.10
O1 - FE - N2	166.94	0.13
O1 - FE - N1	89.55	0.12
O1 - FE - O2	103.57	0.12
FE - O1 - C1	131.34	0.22
FE - O2 - C20	133.34	0.22
C2 - O3 - C21	112.66	0.36
C19 - O19 - C192	118.39	0.34
FE - N1 - C8	115.36	0.23
FE - N1 - C7	124.24	0.25
C7 - N1 - C8	120.36	0.31
FE - N2 - C14	123.60	0.24
FE - N2 - C13	115.70	0.21

C13 - N2 - C14	120.66	0.29
FE - N3 - C34	125.30	0.27
FE - N3 - C31	126.59	0.22
C31 - N3 - C34	106.96	0.29
FE - N4 - C38	129.43	0.34
FE - N4 - C35	124.71	0.33
C35 - N4 - C38	105.57	0.43
O1 - C1 - C6	123.73	0.31
O1 - C1 - C2	118.37	0.33
C2 - C1 - C6	117.84	0.32
O3 - C2 - C1	116.87	0.34
C1 - C2 - C3	122.24	0.37
O3 - C2 - C3	120.88	0.35
C2 - C3 - C4	119.55	0.38
C3 - C4 - C5	118.96	0.43
C4 - C5 - C6	124.24	0.42
C1 - C6 - C5	117.08	0.33
C5 - C6 - C7	118.66	0.34
C1 - C6 - C7	124.26	0.33
N1 - C7 - C6	125.39	0.34
N1 - C8 - C13	115.28	0.30
N1 - C8 - C9	125.09	0.33
C9 - C8 - C13	119.60	0.33
C8 - C9 - C10	119.91	0.37
C9 - C10 - C23	119.36	0.50
C9 - C10 - C11	120.33	0.39
C11 - C10 - C23	120.00	0.49
C10 - C11 - C12	120.45	0.40
C11 - C12 - C13	120.01	0.38
C8 - C13 - C12	119.52	0.33
N2 - C13 - C12	124.92	0.32
N2 - C13 - C8	115.55	0.29
N2 - C14 - C15	126.78	0.32
C14 - C15 - C20	122.88	0.33
C14 - C15 - C16	117.89	0.35
C16 - C15 - C20	119.23	0.36
C15 - C16 - C17	120.84	0.41
C16 - C17 - C18	120.58	0.49
C17 - C18 - C19	122.12	0.46
O19 - C19 - C18	126.75	0.37
C18 - C19 - C20	120.68	0.35
O19 - C19 - C20	112.57	0.32
O19 - C192- C193	107.76	0.42
C15 - C20 - C19	116.46	0.30
O2 - C20 - C19	119.87	0.29
O2 - C20 - C15	123.60	0.32
O3 - C21 - C22	102.41	0.63
N3 - C31 - N32	109.16	0.33
C31 - N32 - C33	109.86	0.35
N32 - C33 - C34	103.78	0.35
N3 - C34 - C33	110.19	0.36
N4 - C35 - C36	111.44	0.41
C35 - C36 - N37	105.27	0.44
C36 - N37 - C38	111.39	0.59
N4 - C38 - N37	106.15	0.54

**Tabla S13.** Planos para [Fe(3-EtO-sal-3,4-toluen)imd<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>

WEIGHTED LEAST-SQUARES PLANES THROUGH THE STARRED ATOMS  
 (NARDELLI, MUSATTI, DOMIANO & ANDREETTI, RIC.SCI.(1965),15(II-A),807)  
 EQUATION OF THE PLANE:  $M1 * X + M2 * Y + M3 * Z = D$

PLANE 1  
 M1 = -0.43030(0.00137)  
 M2 = -0.27612(0.00145)



M3 = -0.85942(0.00077)  
D = -2.73648(0.00683)

ATOM	D	S	D/S	(D/S)**2
C1 *	0.0067	0.0030	2.267	5.139
C2 *	-0.0043	0.0033	-1.279	1.636
C3 *	-0.0082	0.0040	-2.066	4.268
C4 *	0.0204	0.0043	4.755	22.609
C5 *	-0.0116	0.0040	-2.914	8.489
C6 *	-0.0024	0.0032	-0.758	0.575
O3	0.0204	0.0030	6.903	47.651
FE	-0.3501	0.0007	-481.755	232087.484
C21	-1.3272	0.0068	-195.973	38405.281
C22	-1.0419	0.0118	-87.982	7740.838

=====  
SUM((D/S)\*\*2) FOR STARRED ATOMS 42.717  
CHI-SQUARED AT 95% FOR 3 DEGREES OF FREEDOM: 7.81  
THE GROUP OF ATOMS DEVIATES SIGNIFICANTLY FROM PLANARITY

PLANE 2

M1 = -0.26280(0.00140)  
M2 = -0.50678(0.00134)  
M3 = -0.82104(0.00087)  
D = -3.49464(0.00788)

ATOM	D	S	D/S	(D/S)**2
C8 *	-0.0229	0.0032	-7.039	49.551
C9 *	0.0224	0.0038	5.967	35.607
C10 *	-0.0012	0.0043	-0.272	0.074
C11 *	-0.0157	0.0043	-3.678	13.530
C12 *	0.0034	0.0036	0.925	0.855
C13 *	0.0121	0.0031	3.887	15.110
C23	0.1342	0.0089	15.127	228.823
FE	0.2176	0.0007	304.678	92828.836

=====  
SUM((D/S)\*\*2) FOR STARRED ATOMS 114.727  
CHI-SQUARED AT 95% FOR 3 DEGREES OF FREEDOM: 7.81  
THE GROUP OF ATOMS DEVIATES SIGNIFICANTLY FROM PLANARITY

PLANE 3

M1 = -0.39335(0.00076)  
M2 = -0.51864(0.00046)  
M3 = -0.75914(0.00062)  
D = -3.03476(0.00203)

ATOM	D	S	D/S	(D/S)**2
C15 *	0.0397	0.0035	11.378	129.464
C16 *	0.0148	0.0043	3.424	11.724
C17 *	-0.0357	0.0051	-7.014	49.202
C18 *	-0.0599	0.0045	-13.329	177.649
C19 *	-0.0065	0.0035	-1.842	3.395
C20 *	0.0064	0.0031	2.043	4.174
O19 *	0.0265	0.0032	8.318	69.184
FE *	-0.0016	0.0008	-1.956	3.824
C192	-0.0395	0.0049	-8.021	64.333
C193	0.0294	0.0068	4.293	18.432

=====  
SUM((D/S)\*\*2) FOR STARRED ATOMS 448.616  
CHI-SQUARED AT 95% FOR 5 DEGREES OF FREEDOM: 11.10  
THE GROUP OF ATOMS DEVIATES SIGNIFICANTLY FROM PLANARITY

PLANE 4

M1 = -0.39047(0.00078)  
M2 = -0.47211(0.00072)  
M3 = -0.79034(0.00053)  
D = -3.09502(0.00204)

ATOM	D	S	D/S	(D/S)**2
O1 *	0.0028	0.0024	1.163	1.352
O2 *	-0.0025	0.0023	-1.109	1.230
N1 *	-0.0040	0.0027	-1.484	2.201
N2 *	0.0037	0.0026	1.427	2.036
FE	0.0051	0.0008	6.587	43.383

=====  
SUM((D/S)\*\*2) FOR STARRED ATOMS 6.819  
CHI-SQUARED AT 95% FOR 1 DEGREES OF FREEDOM: 3.84  
THE GROUP OF ATOMS DEVIATES SIGNIFICANTLY FROM PLANARITY

PLANE 5

M1 = 0.94976(0.00060)  
M2 = 0.03267(0.00211)  
M3 = -0.31128(0.00178)  
D = -1.74958(0.00211)

ATOM	D	S	D/S	(D/S)**2
N3 *	0.0075	0.0029	2.563	6.571
C31 *	-0.0129	0.0040	-3.199	10.235
N32 *	0.0055	0.0037	1.480	2.191
C33 *	0.0031	0.0046	0.682	0.464
C34 *	-0.0117	0.0043	-2.719	7.392
FE	0.4089	0.0012	342.031	116985.039

=====  
SUM((D/S)\*\*2) FOR STARRED ATOMS 26.852  
CHI-SQUARED AT 95% FOR 2 DEGREES OF FREEDOM: 5.99  
THE GROUP OF ATOMS DEVIATES SIGNIFICANTLY FROM PLANARITY

PLANE 6

M1 = 0.92924(0.00109)  
M2 = -0.14870(0.00389)  
M3 = -0.33824(0.00277)  
D = -1.72081(0.01833)

ATOM	D	S	D/S	(D/S)**2
N4 *	-0.0067	0.0036	-1.858	3.453
C35 *	0.0109	0.0054	2.015	4.059
C36 *	-0.0019	0.0055	-0.342	0.117
N37 *	-0.0181	0.0083	-2.188	4.789
C38 *	0.0341	0.0085	4.013	16.106
FE	0.0881	0.0012	74.626	5568.967

=====  
SUM((D/S)\*\*2) FOR STARRED ATOMS 28.524  
CHI-SQUARED AT 95% FOR 2 DEGREES OF FREEDOM: 5.99  
THE GROUP OF ATOMS DEVIATES SIGNIFICANTLY FROM PLANARITY

**Tabla S14.** Angulos diédricos entre planos [Fe(3-EtO-sal-3,4-toluen)imd<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>

PLANE -	PLANE	ANGLE (E. S. D. )
1	2	16.54 ( 0.11)
1	3	15.23 ( 0.08)
1	4	12.15 ( 0.09)
1	5	98.64 ( 0.13)
1	6	93.91 ( 0.17)
2	3	8.31 ( 0.09)
2	4	7.79 ( 0.09)
2	5	90.61 ( 0.13)
2	6	83.75 ( 0.19)
3	4	3.21 ( 0.05)
3	5	98.87 ( 0.11)
3	6	91.81 ( 0.16)
4	5	98.06 ( 0.11)
4	6	91.45 ( 0.17)
5	6	10.59 ( 0.23)

**Tabla S15.** Angulos de enlace [Å] y ángulos [deg] para [Fe(3-MeO-sal-4-Cl-o-phen)imd<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (4 Å)

---

Fe(1)-O(1)#1	1.865(4)
Fe(1)-O(1)	1.865(4)
Fe(1)-N(1)	1.902(5)
Fe(1)-N(1)#1	1.902(5)
Fe(1)-N(3)	1.984(5)
Fe(1)-N(3)#1	1.984(5)
Cl(1)-O(3')	1.30(2)
Cl(1)-O(5)	1.388(8)
Cl(1)-O(4)	1.390(13)
Cl(1)-O(3)	1.40(2)
Cl(1)-O(6)	1.400(6)
Cl(1)-O(4')	1.42(2)
O(1)-C(4)	1.305(8)
O(8)-C(5)	1.339(9)
O(8)-C(14)	1.435(8)
O(3)-O(3')	0.63(4)
O(4)-O(4')	1.03(4)
O(4)-O(3')	1.80(4)
O(5)-O(4')	1.79(3)
N(3)-C(1)	1.299(8)
N(3)-C(3)	1.375(8)
N(5)-C(2)	1.324(10)
N(5)-C(1)	1.347(9)
N(5)-HN5	0.86
N(3)-C(10)	1.304(10)
N(3)-C(11)	1.414(8)
C(1)-H(1)	0.93
C(2)-C(3)	1.341(9)
C(2)-H(2)	0.93
C(3)-H(3)	0.93
C(4)-C(9)	1.409(10)
C(4)-C(5)	1.425(10)
C(5)-C(6)	1.365(11)
C(6)-C(7)	1.41(2)
C(6)-H(6)	0.93
C(7)-C(8)	1.29(2)
C(7)-H(7)	0.93
C(8)-C(9)	1.419(12)
C(8)-H(8)	0.93
C(9)-C(10)	1.428(11)
C(10)-H(10)	0.93
C(11)-C(11)#1	1.37(2)
C(11)-C(12)	1.417(10)
C(12)-C(13)	1.391(14)
C(12)-H(12)	0.93
C(13)-C(13)#1	1.32(3)
C(13)-Cl(2)	1.634(8)
C(14)-H(14)	0.96
C(14)-H(14A)	0.96
C(14)-H(14B)	0.96
Cl(2)-Cl(2)#1	2.35(2)
O(1)#1-Fe(1)-O(1)	82.9(2)
O(1)#1-Fe(1)-N(1)	178.0(2)
O(1)-Fe(1)-N(1)	95.3(2)
O(1)#1-Fe(1)-N(1)#1	95.3(2)
O(1)-Fe(1)-N(1)#1	178.0(2)
N(1)-Fe(1)-N(1)#1	86.6(4)
O(1)#1-Fe(1)-N(3)	89.5(2)
O(1)-Fe(1)-N(3)	89.8(2)

N(1)-Fe(1)-N(3)	91.4(2)
N(1)#1-Fe(1)-N(3)	89.3(2)
O(1)#1-Fe(1)-N(3)#1	89.8(2)
O(1)-Fe(1)-N(3)#1	89.5(2)
N(1)-Fe(1)-N(3)#1	89.3(2)
N(1)#1-Fe(1)-N(3)#1	91.4(2)
N(3)-Fe(1)-N(3)#1	179.1(3)
O(3')-Cl(1)-O(5)	124(2)
O(3')-Cl(1)-O(4)	84(2)
O(5)-Cl(1)-O(4)	117.8(8)
O(3')-Cl(1)-O(3)	27(2)
O(5)-Cl(1)-O(3)	97.6(12)
O(4)-Cl(1)-O(3)	100.7(13)
O(3')-Cl(1)-O(6)	106(2)
O(5)-Cl(1)-O(6)	113.9(4)
O(4)-Cl(1)-O(6)	107.4(8)
O(3)-Cl(1)-O(6)	119.1(11)
O(3')-Cl(1)-O(4')	122(2)
O(5)-Cl(1)-O(4')	79(2)
O(4)-Cl(1)-O(4')	43(2)
O(3)-Cl(1)-O(4')	126.9(14)
O(6)-Cl(1)-O(4')	110.0(8)
C(4)-O(1)-Fe(1)	127.1(4)
C(5)-O(2)-C(14)	117.4(7)
O(3')-O(3)-Cl(1)	68(3)
O(4')-O(4)-Cl(1)	70(2)
O(4')-O(4)-O(3')	112(2)
Cl(1)-O(4)-O(3')	45.9(11)
Cl(1)-O(5)-O(4')	51.1(10)
C(1)-N(1)-C(3)	105.7(5)
C(1)-N(1)-Fe(1)	124.5(5)
C(3)-N(1)-Fe(1)	129.8(4)
C(2)-N(5)-C(1)	108.9(6)
C(2)-N(5)-HN5	125.6(4)
C(1)-N(5)-HN5	125.6(4)
C(10)-N(1)-C(11)	125.3(6)
C(10)-N(1)-Fe(1)	124.0(5)
C(11)-N(1)-Fe(1)	110.7(5)
N(3)-C(1)-N(5)	109.9(7)
N(3)-C(1)-H(1)	125.1(4)
N(5)-C(1)-H(1)	125.1(4)
N(5)-C(2)-C(3)	106.1(6)
N(5)-C(2)-H(2)	127.0(4)
C(3)-C(2)-H(2)	127.0(5)
C(2)-C(3)-N(1)	109.5(6)
C(2)-C(3)-H(3)	125.3(5)
N(3)-C(3)-H(3)	125.3(3)
O(1)-C(4)-C(9)	124.7(6)
O(1)-C(4)-C(5)	117.5(6)
C(9)-C(4)-C(5)	117.8(7)
O(2)-C(5)-C(6)	127.0(8)
O(2)-C(5)-C(4)	113.0(6)
C(6)-C(5)-C(4)	120.0(9)
C(5)-C(6)-C(7)	120.7(10)
C(5)-C(6)-H(6)	119.7(7)
C(7)-C(6)-H(6)	119.7(7)
C(8)-C(7)-C(6)	120.2(9)
C(8)-C(7)-H(7)	119.9(7)
C(6)-C(7)-H(7)	119.9(7)
C(7)-C(8)-C(9)	122.9(10)
C(7)-C(8)-H(8)	118.6(7)
C(9)-C(8)-H(8)	118.6(6)
C(4)-C(9)-C(8)	118.5(8)
C(4)-C(9)-C(10)	121.8(7)
C(8)-C(9)-C(10)	119.7(8)
N(1)-C(10)-C(9)	126.8(6)

N(1)-C(10)-H(10)	116.6(4)
C(9)-C(10)-H(10)	116.6(4)
C(11)#1-C(11)-C(12)	120.5(6)
C(11)#1-C(11)-N(1)	116.0(4)
C(12)-C(11)-N(1)	123.5(8)
C(13)-C(12)-C(11)	117.1(11)
C(13)-C(12)-H(12)	121.4(7)
C(11)-C(12)-H(12)	121.5(6)
C(13)#1-C(13)-C(12)	122.2(7)
C(13)#1-C(13)-Cl(2)	108.3(6)
C(12)-C(13)-Cl(2)	129.4(12)
O(8)-C(14)-H(14)	109.5(5)
O(8)-C(14)-H(14A)	109.5(4)
H(14)-C(14)-H(14A)	109.5
O(8)-C(14)-H(14B)	109.5(5)
H(14)-C(14)-H(14B)	109.5
H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5
C(13)-Cl(2)-Cl(2)#1	71.7(6)
O(3)-O(3')-Cl(1)	86(4)
O(3)-O(3')-O(4)	116(5)
Cl(1)-O(3')-O(4)	50.3(13)
O(4)-O(4')-Cl(1)	67(2)
O(4)-O(4')-O(5)	112(2)
Cl(1)-O(4')-O(5)	49.5(10)

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:  
#1 -x,y,-z+1/2

**Table S16.** Anisotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for (4A).

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  
 $-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Fe (1)	45 (1)	33 (1)	62 (1)	0	20 (1)	0
Cl (1)	59 (1)	60 (1)	88 (1)	14 (1)	21 (1)	-7 (1)
O (1)	53 (2)	46 (2)	48 (2)	1 (2)	3 (2)	-2 (2)
O (3)	163 (19)	69 (8)	166 (21)	8 (10)	83 (17)	-44 (9)
O (4)	128 (12)	60 (10)	105 (11)	29 (8)	57 (9)	45 (10)
O (5)	103 (5)	227 (11)	138 (7)	66 (7)	28 (5)	4 (6)
O (6)	97 (4)	142 (6)	104 (4)	13 (4)	57 (4)	-5 (4)
O (7)	32 (2)	8 (2)	28 (2)	0	12 (2)	0
O (8)	65 (3)	63 (3)	97 (4)	27 (3)	14 (3)	8 (3)
N (1)	52 (3)	46 (3)	83 (4)	-18 (3)	37 (3)	-9 (2)
N (3)	53 (3)	40 (3)	62 (3)	-5 (2)	25 (2)	-6 (2)
N (5)	73 (4)	77 (4)	113 (5)	8 (4)	52 (4)	-14 (4)
C (1)	61 (4)	73 (5)	86 (5)	15 (4)	33 (4)	-5 (4)
C (2)	58 (4)	61 (4)	107 (6)	-2 (4)	40 (4)	1 (3)
C (3)	68 (4)	49 (4)	93 (5)	2 (4)	39 (4)	4 (3)
C (4)	38 (3)	76 (5)	62 (4)	-2 (3)	20 (3)	-5 (3)
C (5)	44 (4)	90 (6)	68 (5)	28 (4)	14 (3)	7 (4)
C (6)	52 (4)	176 (11)	67 (5)	42 (6)	17 (4)	18 (6)
C (7)	67 (6)	212 (15)	59 (6)	-4 (8)	5 (4)	-23 (8)
C (8)	63 (5)	144 (10)	69 (6)	-27 (6)	20 (4)	-23 (6)
C (9)	52 (4)	90 (6)	66 (4)	-22 (4)	22 (3)	-14 (4)
C (10)	57 (4)	74 (5)	86 (5)	-44 (4)	33 (4)	-18 (4)
C (11)	51 (5)	35 (3)	151 (8)	-16 (3)	54 (5)	-4 (3)
C (12)	75 (5)	48 (5)	210 (11)	-41 (5)	78 (6)	-18 (4)
C (13)	66 (8)	34 (4)	332 (25)	-21 (6)	102 (10)	-7 (3)
C (14)	88 (6)	84 (6)	145 (8)	65 (6)	20 (6)	27 (5)
Cl (2)	103 (3)	50 (2)	248 (7)	-54 (3)	93 (4)	-31 (2)
O (3')	140 (18)	339 (46)	144 (19)	13 (23)	-29 (14)	-165 (25)
O (4')	413 (46)	77 (12)	247 (31)	-42 (18)	252 (32)	-101 (23)

**Table S17.** Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for (4A).

	x	y	z	U (eq)
HN5	2550 (4)	1784 (4)	835 (5)	121 (10)
H (1)	1065 (5)	2096 (5)	1115 (6)	121 (10)
H (2)	3158 (5)	695 (4)	1848 (6)	121 (10)
H (3)	1957 (5)	271 (4)	2746 (6)	121 (10)
H (6)	-1856 (5)	3053 (8)	-1225 (7)	121 (10)
H (7)	-2301 (6)	1878 (10)	-2029 (7)	121 (10)
H (8)	-1871 (6)	785 (7)	-1234 (7)	121 (10)
H (10)	-1101 (5)	49 (5)	204 (7)	121 (10)
H (12)	-820 (6)	-1083 (4)	792 (10)	121 (10)
H (14)	-866 (6)	4385 (5)	665 (8)	121 (10)
H (14A)	-1749 (6)	4040 (5)	-21 (8)	121 (10)
H (14B)	-825 (6)	4013 (5)	-420 (8)	121 (10)

**Datos estructura del complejo [Fe(3-MeO-sal-1,2-propen)imd<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>**

Table of Bond Distances in Angstroms

Atom 1 =====	Atom 2 =====	Distance =====	Atom 1 =====	Atom 2 =====	Distance =====
FE	O1	1.95(1)	N41	C42	1.32(3)
FE	O16	1.93(2)	N41	H410	0.96(2)
FE	N1	2.08(2)	C1	C2	1.38(3)
FE	N2	2.19(1)	C1	C6	1.40(4)
FE	N30	2.12(1)	C2	C3	1.39(4)
FE	N40	2.13(1)	C3	C4	1.44(4)
O1	C1	1.27(2)	C3	H3	0.98(3)
O2	C2	1.30(3)	C4	C5	1.33(4)
O2	C20	1.41(3)	C4	H4	1.01(3)
O15	C15	1.31(2)	C5	C6	1.45(4)
O15	C150	1.43(3)	C5	H5	0.98(3)
O16	C16	1.31(3)	C6	C7	1.36(3)
N1	C7	1.28(3)	C7	H7	0.98(2)
N1	C8	1.53(3)	C8	C9	1.51(3)
N2	C9	1.42(3)	C8	H81	1.02(3)
N2	C10	1.27(3)	C8	H82	0.94(3)
N30	C31	1.37(3)	C9	C90	1.35(6)
N30	C33	1.21(2)	C9	H9	1.02(2)
N31	C31	1.48(3)	C10	C11	1.39(3)
N31	C32	1.30(4)	C10	H10	0.97(2)
N31	H310	1.11(2)	C11	C12	1.46(3)
N40	C41	1.34(2)	C11	C16	1.44(3)
N40	C43	1.30(2)	C12	C13	1.30(4)
N41	C41	1.33(2)	C12	H12	1.01(2)

Bond Distances (cont.)

Atom 1 =====	Atom 2 =====	Distance =====	Atom 1 =====	Atom 2 =====	Distance =====
C13	C14	1.35(4)	C42	H42	0.99(2)
C13	H13	0.98(3)	C43	H43	0.98(2)
C14	C15	1.43(3)	C90	H91	1.00(6)
C14	H14	0.98(3)	C90	H92	0.94(6)
C15	C16	1.37(3)	C90	H93	0.93(6)
C20	H21	0.96(4)	C150	H151	0.96(3)
C20	H22	0.95(3)	C150	H152	1.02(3)
C20	H23	0.98(3)	C150	H153	0.95(3)
C31	H31	1.03(2)	CL	O10	1.42(3)
C32	C33	0.98(4)	CL	O11	1.40(4)
C32	H32	1.22(3)	CL	O12	1.51(4)
C33	H33	1.10(3)	CL	O13	1.36(2)
C41	H41	1.01(3)	CL	O14	1.41(3)
C42	C43	1.37(3)			

-----  
 Numbers in parentheses are estimated standard deviations in the least significant digits.



Table of Bond Angles in Degrees

Atom 1 =====	Atom 2 =====	Atom 3 =====	Angle =====	Atom 1 =====	Atom 2 =====	Atom 3 =====	Angle =====
O1	FE	O16	103.7(5)	C41	N41	C42	107(2)
O1	FE	N1	88.4(5)	C41	N41	H410	128(3)
O1	FE	N2	168.7(7)	C42	N41	H410	124(2)
O1	FE	N30	93.1(6)	O1	C1	C2	116(2)
O1	FE	N40	92.1(5)	O1	C1	C6	122(2)
O16	FE	N1	167.8(5)	C2	C1	C6	122(2)
O16	FE	N2	87.5(6)	O2	C2	C1	120(2)
O16	FE	N30	90.1(5)	O2	C2	C3	119(3)
O16	FE	N40	90.2(6)	C1	C2	C3	121(3)
N1	FE	N2	80.4(6)	C2	C3	C4	116(3)
N1	FE	N30	87.8(6)	C2	C3	H3	126(3)
N1	FE	N40	90.9(6)	C4	C3	H3	119(3)
N2	FE	N30	87.5(6)	C3	C4	C5	127(3)
N2	FE	N40	87.1(6)	C3	C4	H4	118(4)
N30	FE	N40	174.7(5)	C5	C4	H4	115(4)
C2	O2	C20	123(2)	C4	C5	C6	115(2)
C15	O15	C150	119(2)	C4	C5	H5	123(3)
C7	N1	C8	125(2)	C6	C5	H5	122(3)
C9	N2	C10	124(2)	C1	C6	C5	120(3)
C31	N30	C33	98(2)	C1	C6	C7	127(2)
C31	N31	C32	105(2)	C5	C6	C7	113(2)
C31	N31	H310	102(2)	N1	C7	C6	126(2)
C32	N31	H310	155(2)	N1	C7	H7	116(3)
C41	N40	C43	102(2)	C6	C7	H7	117(2)

Bond Angles (cont.)

Atom 1 =====	Atom 2 =====	Atom 3 =====	Angle =====	Atom 1 =====	Atom 2 =====	Atom 3 =====	Angle =====
N1	C8	C9	112(2)	C13	C14	C15	119(2)
N1	C8	H81	108(3)	C13	C14	H14	119(2)
N1	C8	H82	113(2)	C15	C14	H14	121(2)
C9	C8	H81	110(2)	O15	C15	C14	123(2)
C9	C8	H82	111(2)	O15	C15	C16	116(2)
H81	C8	H82	105(2)	C14	C15	C16	121(2)
N2	C9	C8	111(2)	O16	C16	C11	120(2)
N2	C9	C90	115(3)	O16	C16	C15	119(2)
N2	C9	H9	107(2)	C11	C16	C15	120(2)
C8	C9	C90	114(3)	O2	C20	H21	113(2)
C8	C9	H9	97(2)	O2	C20	H22	112(2)
C90	C9	H9	111(3)	O2	C20	H23	110(2)
N2	C10	C11	125(2)	H21	C20	H22	109(3)
N2	C10	H10	118(3)	H21	C20	H23	106(3)
C11	C10	H10	118(2)	H22	C20	H23	107(3)
C10	C11	C12	117(2)	N30	C31	N31	99(2)
C10	C11	C16	128(2)	N30	C31	H31	120(2)
C12	C11	C16	114(2)	N31	C31	H31	141(2)
C11	C12	C13	123(2)	N31	C32	C33	102(2)
C11	C12	H12	118(3)	N31	C32	H32	91(2)
C13	C12	H12	119(2)	C33	C32	H32	159(3)
C12	C13	C14	122(3)	N30	C33	C32	133(3)
C12	C13	H13	120(3)	N30	C33	H33	119(2)
C14	C13	H13	118(3)	C32	C33	H33	106(2)

Bond Angles (cont.)

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Angle	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Angle
=====	=====	=====	=====	=====	=====	=====	=====
N40	C41	N41	113(2)	O15	C150	H152	109(2)
N40	C41	H41	127(2)	O15	C150	H153	114(2)
N41	C41	H41	121(2)	H151	C150	H152	104(3)
N41	C42	C43	104(2)	H151	C150	H153	110(3)
N41	C42	H42	130(2)	H152	C150	H153	105(3)
C43	C42	H42	126(3)	O10	CL	O11	91(2)
N40	C43	C42	114(2)	O10	CL	O12	65(2)
N40	C43	H43	122(2)	O10	CL	O13	112(2)
C42	C43	H43	124(3)	O10	CL	O14	130(2)
C9	C90	H91	108(5)	O11	CL	O12	150(2)
C9	C90	H92	109(5)	O11	CL	O13	103(2)
C9	C90	H93	115(5)	O11	CL	O14	93(2)
H91	C90	H92	107(5)	O12	CL	O13	102(2)
H91	C90	H93	108(5)	O12	CL	O14	91(2)
H92	C90	H93	112(6)	O13	CL	O14	116(1)
O15	C150	H151	115(2)				

Numbers in parentheses are estimated standard deviations in the least significant digits.

Table of General Displacement Parameter Expressions - U's

Name	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(1,2)	U(1,3)	U(2,3)
EE	0.045(1)	0.049(1)	0.046(1)	0.006(2)	0.005(2)	0.008(2)
CL	0.142(6)	0.084(4)	0.112(5)	-0.001(5)	-0.007(5)	0.027(4)
O1	0.068(8)	0.061(9)	0.065(7)	-0.007(7)	-0.032(7)	0.028(7)
O16	0.031(5)	0.054(7)	0.070(7)	-0.013(6)	0.025(7)	0.009(6)
N1	0.06(1)	0.11(1)	0.060(9)	0.042(9)	-0.01(1)	-0.02(1)
N2	0.037(7)	0.09(1)	0.09(1)	0.040(8)	0.013(8)	0.02(1)
N30	0.048(8)	0.06(1)	0.057(8)	0.00(1)	-0.015(8)	0.003(8)
N31	0.21(2)	0.28(2)	0.018(7)	0.19(1)	-0.027(9)	-0.01(1)
N40	0.034(8)	0.041(8)	0.08(1)	-0.006(7)	0.007(7)	0.019(8)
N41	0.12(2)	0.13(2)	0.028(7)	0.03(2)	-0.001(9)	-0.02(1)
C31	0.08(2)	0.05(1)	0.18(2)	-0.04(1)	0.03(2)	0.06(1)
C32	0.064(4)	0.19(1)	0.47(2)	-0.114(5)	-0.212(5)	-0.02(1)
C33	0.048(4)	0.28(2)	0.201(9)	-0.106(7)	-0.168(4)	0.04(1)
C41	0.12(2)	0.03(1)	0.07(1)	-0.01(1)	-0.03(1)	-0.00(1)
C42	0.04(1)	0.12(2)	0.09(1)	0.02(1)	-0.03(1)	-0.07(1)
C43	0.05(1)	0.11(2)	0.07(1)	-0.05(1)	-0.01(1)	-0.02(1)

The form of the anisotropic displacement parameter is:  
 $\exp[-2\pi i(h2a2U(1,1) + k2b2U(2,2) + l2c2U(3,3) + 2hkabU(1,2) + 2h1acU(1,3) + 2klbcU(2,3))]$  where a, b, and c are reciprocal lattice constants.

Table of Torsion Angles in Degrees

Atom 1 =====	Atom 2 =====	Atom 3 =====	Atom 4 =====	Angle =====
016	FE	01	C1	168.91 ( 1.45)
N1	FE	01	C1	-12.56 ( 1.54)
N2	FE	01	C1	-7.38 ( 3.83)
N30	FE	01	C1	-100.24 ( 1.52)
N40	FE	01	C1	78.30 ( 1.52)
01	FE	016	C16	168.00 ( 1.42)
N1	FE	016	C16	-5.03 ( 3.67)
N2	FE	016	C16	-12.73 ( 1.49)
N30	FE	016	C16	74.80 ( 1.49)
N40	FE	016	C16	-99.86 ( 1.47)
01	FE	N1	C7	12.87 ( 1.73)
01	FE	N1	C8	-170.97 ( 1.43)
016	FE	N1	C7	-173.91 ( 2.29)
016	FE	N1	C8	2.26 ( 3.75)
N2	FE	N1	C7	-166.10 ( 1.82)
N2	FE	N1	C8	10.06 ( 1.40)
N30	FE	N1	C7	106.03 ( 1.76)
N30	FE	N1	C8	-77.81 ( 1.44)
N40	FE	N1	C7	-79.15 ( 1.74)
N40	FE	N1	C8	97.01 ( 1.41)
01	FE	N2	C9	-8.33 ( 3.82)
01	FE	N2	C10	-178.07 ( 2.42)
016	FE	N2	C9	-168.06 ( 1.44)
016	FE	N2	C10	5.54 ( 1.64)
N1	FE	N2	C9	13.58 ( 1.43)
N1	FE	N2	C10	-172.82 ( 1.74)
N30	FE	N2	C9	101.74 ( 1.45)
N30	FE	N2	C10	-84.66 ( 1.67)
N40	FE	N2	C9	-77.83 ( 1.43)
N40	FE	N2	C10	95.77 ( 1.66)
01	FE	N30	C31	-130.96 ( 1.69)
01	FE	N30	C33	35.71 ( 1.84)
016	FE	N30	C31	-27.21 ( 1.70)
016	FE	N30	C33	139.47 ( 1.81)
N1	FE	N30	C31	140.81 ( 1.72)
N1	FE	N30	C33	-52.52 ( 1.82)
N2	FE	N30	C31	60.32 ( 1.73)
N2	FE	N30	C33	-133.01 ( 1.85)
N40	FE	N30	C31	64.87 ( 6.69)
N40	FE	N30	C33	-128.46 ( 5.77)
01	FE	N40	C41	-17.61 ( 1.44)
01	FE	N40	C43	151.11 ( 1.66)
016	FE	N40	C41	-121.35 ( 1.42)
016	FE	N40	C43	47.36 ( 1.67)
N1	FE	N40	C41	70.78 ( 1.44)
N1	FE	N40	C43	-120.51 ( 1.68)
N2	FE	N40	C41	151.13 ( 1.47)
N2	FE	N40	C43	-40.16 ( 1.70)
N30	FE	N40	C41	146.58 ( 5.73)
N30	FE	N40	C43	-44.71 ( 6.83)
FE	01	C1	C2	-170.64 ( 1.27)

Table of Torsion Angles in Degrees (continued)

Atom 1 =====	Atom 2 =====	Atom 3 =====	Atom 4 =====	Angle =====
FE	O1	C1	C6	9.84 ( 2.62)
C20	O2	C2	C1	172.13 ( 1.88)
C20	O2	C2	C3	-10.73 ( 3.03)
C150	O15	C15	C14	1.90 ( 2.88)
C150	O15	C15	C16	-179.73 ( 1.86)
FE	O16	C16	C11	12.57 ( 2.42)
FE	O16	C16	C15	-169.81 ( 1.27)
FE	N1	C7	C6	-11.72 ( 3.16)
C8	N1	C7	C6	172.63 ( 2.15)
FE	N1	C8	C9	-31.70 ( 2.27)
C7	N1	C8	C9	144.43 ( 2.17)
FE	N2	C9	C8	-34.63 ( 2.20)
FE	N2	C9	C90	-165.72 ( 2.88)
C10	N2	C9	C8	151.75 ( 2.05)
C10	N2	C9	C90	20.66 ( 3.93)
FE	N2	C10	C11	0.97 ( 2.86)
C9	N2	C10	C11	173.78 ( 1.99)
FE	N30	C31	N31	165.33 ( 1.36)
C33	N30	C31	N31	-4.55 ( 1.89)
FE	N30	C33	N31	-165.98 ( 1.41)
FE	N30	C33	C32	-150.40 ( 1.98)
C31	N30	C33	N31	3.72 ( 1.53)
C31	N30	C33	C32	19.30 ( 2.92)
C32	N31	C31	N30	-3.60 ( 2.13)
C33	N31	C31	N30	3.18 ( 1.32)
C31	N31	C32	C33	12.13 ( 2.53)
C31	N31	C33	N30	-3.56 ( 1.46)
C31	N31	C33	C32	-167.64 ( 2.58)
C32	N31	C33	N30	164.08 ( 2.61)
FE	N40	C41	N41	169.94 ( 1.33)
C43	N40	C41	N41	-1.39 ( 2.19)
FE	N40	C43	C42	-167.62 ( 1.40)
C41	N40	C43	C42	3.02 ( 2.30)
C42	N41	C41	N40	-0.70 ( 2.47)
C41	N41	C42	C43	2.38 ( 2.43)
O1	C1	C2	O2	-1.65 ( 2.67)
O1	C1	C2	C3	-178.76 ( 2.04)
C6	C1	C2	O2	177.87 ( 1.79)
C6	C1	C2	C3	0.77 ( 3.15)
O1	C1	C6	C5	-177.24 ( 1.92)
O1	C1	C6	C7	-2.65 ( 3.31)
C2	C1	C6	C5	3.26 ( 3.08)
C2	C1	C6	C7	177.86 ( 2.09)
O2	C2	C3	C4	179.79 ( 2.27)
C1	C2	C3	C4	-3.10 ( 3.63)
C2	C3	C4	C5	1.57 ( 4.74)
C3	C4	C5	C6	2.21 ( 4.57)
C4	C5	C6	C1	-4.55 ( 3.48)
C4	C5	C6	C7	-179.84 ( 2.37)
C1	C6	C7	N1	4.47 ( 3.74)
C5	C6	C7	N1	179.37 ( 2.17)
N1	C8	C9	N2	43.86 ( 2.58)

Table of Torsion Angles in Degrees

Atom 1 =====	Atom 2 =====	Atom 3 =====	Atom 4 =====	Angle =====
016	FE	01	C1	168.91 ( 1.45)
N1	FE	01	C1	-12.56 ( 1.54)
N2	FE	01	C1	-7.38 ( 3.83)
N30	FE	01	C1	-100.24 ( 1.52)
N40	FE	01	C1	78.30 ( 1.52)
01	FE	016	C16	168.00 ( 1.42)
N1	FE	016	C16	-5.03 ( 3.67)
N2	FE	016	C16	-12.73 ( 1.49)
N30	FE	016	C16	74.80 ( 1.49)
N40	FE	016	C16	-99.86 ( 1.47)
01	FE	N1	C7	12.87 ( 1.73)
01	FE	N1	C8	-170.97 ( 1.43)
016	FE	N1	C7	-173.91 ( 2.29)
016	FE	N1	C8	2.26 ( 3.75)
N2	FE	N1	C7	-166.10 ( 1.82)
N2	FE	N1	C8	10.06 ( 1.40)
N30	FE	N1	C7	106.03 ( 1.76)
N30	FE	N1	C8	-77.81 ( 1.44)
N40	FE	N1	C7	-79.15 ( 1.74)
N40	FE	N1	C8	97.01 ( 1.41)
01	FE	N2	C9	-8.33 ( 3.82)
01	FE	N2	C10	-178.07 ( 2.42)
016	FE	N2	C9	-168.06 ( 1.44)
016	FE	N2	C10	5.54 ( 1.64)
N1	FE	N2	C9	13.58 ( 1.43)
N1	FE	N2	C10	-172.82 ( 1.74)
N30	FE	N2	C9	101.74 ( 1.45)
N30	FE	N2	C10	-84.66 ( 1.67)
N40	FE	N2	C9	-77.83 ( 1.43)
N40	FE	N2	C10	95.77 ( 1.66)
01	FE	N30	C31	-130.96 ( 1.69)
01	FE	N30	C33	35.71 ( 1.84)
016	FE	N30	C31	-27.21 ( 1.70)
016	FE	N30	C33	139.47 ( 1.81)
N1	FE	N30	C31	140.81 ( 1.72)
N1	FE	N30	C33	-52.52 ( 1.82)
N2	FE	N30	C31	60.32 ( 1.73)
N2	FE	N30	C33	-133.01 ( 1.85)
N40	FE	N30	C31	64.87 ( 6.69)
N40	FE	N30	C33	-128.46 ( 5.77)
01	FE	N40	C41	-17.61 ( 1.44)
01	FE	N40	C43	151.11 ( 1.66)
016	FE	N40	C41	-121.35 ( 1.42)
016	FE	N40	C43	47.36 ( 1.67)
N1	FE	N40	C41	70.78 ( 1.44)
N1	FE	N40	C43	-120.51 ( 1.68)
N2	FE	N40	C41	151.13 ( 1.47)
N2	FE	N40	C43	-40.16 ( 1.70)
N30	FE	N40	C41	146.58 ( 5.73)
N30	FE	N40	C43	-44.71 ( 6.83)
FE	01	C1	C2	-170.64 ( 1.27)

Table of Torsion Angles in Degrees (continued)

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Atom 4	Angle
=====	=====	=====	=====	=====
N1	C8	C9	C90	175.31 ( 3.08)
N2	C10	C11	C12	175.05 ( 1.96)
N2	C10	C11	C16	-5.19 ( 3.37)
C10	C11	C12	C13	-178.81 ( 2.25)
C16	C11	C12	C13	1.39 ( 3.16)
C10	C11	C16	O16	-1.09 ( 2.97)
C10	C11	C16	C15	-178.69 ( 1.94)
C12	C11	C16	O16	178.68 ( 1.64)
C12	C11	C16	C15	1.09 ( 2.60)
C11	C12	C13	C14	-1.52 ( 3.93)
C12	C13	C14	C15	-0.82 ( 3.82)
C13	C14	C15	O15	-178.40 ( 2.10)
C13	C14	C15	C16	3.29 ( 3.29)
O15	C15	C16	O16	0.61 ( 2.55)
O15	C15	C16	C11	178.23 ( 1.63)
C14	C15	C16	O16	179.03 ( 1.76)
C14	C15	C16	C11	-3.35 ( 2.83)
N31	C32	C33	N30	-22.20 ( 3.19)
N41	C42	C43	N40	-3.54 ( 2.59)



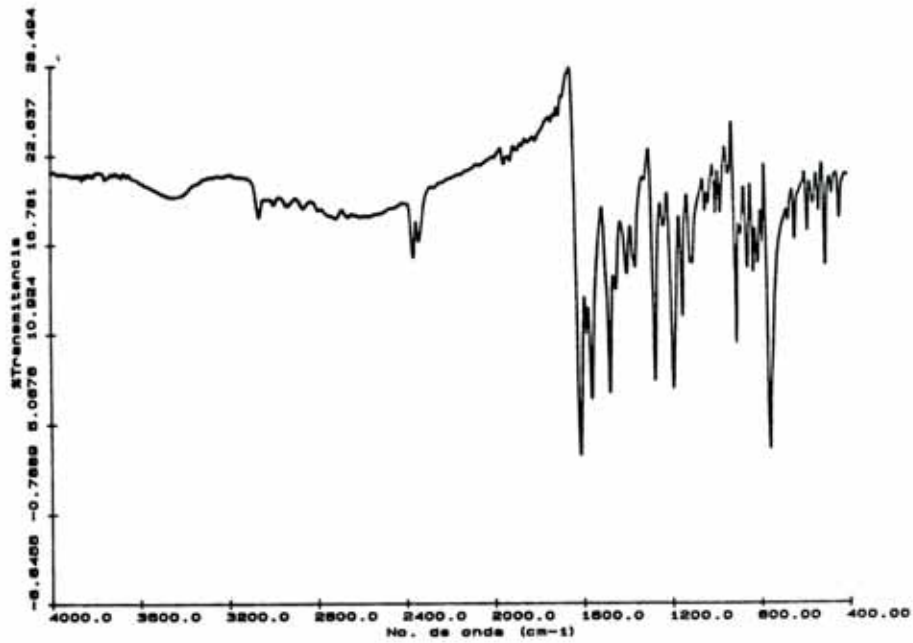


Figura S1. Espectro infrarrojo de la base de Schiff H<sub>2</sub>sal-*o*-phen

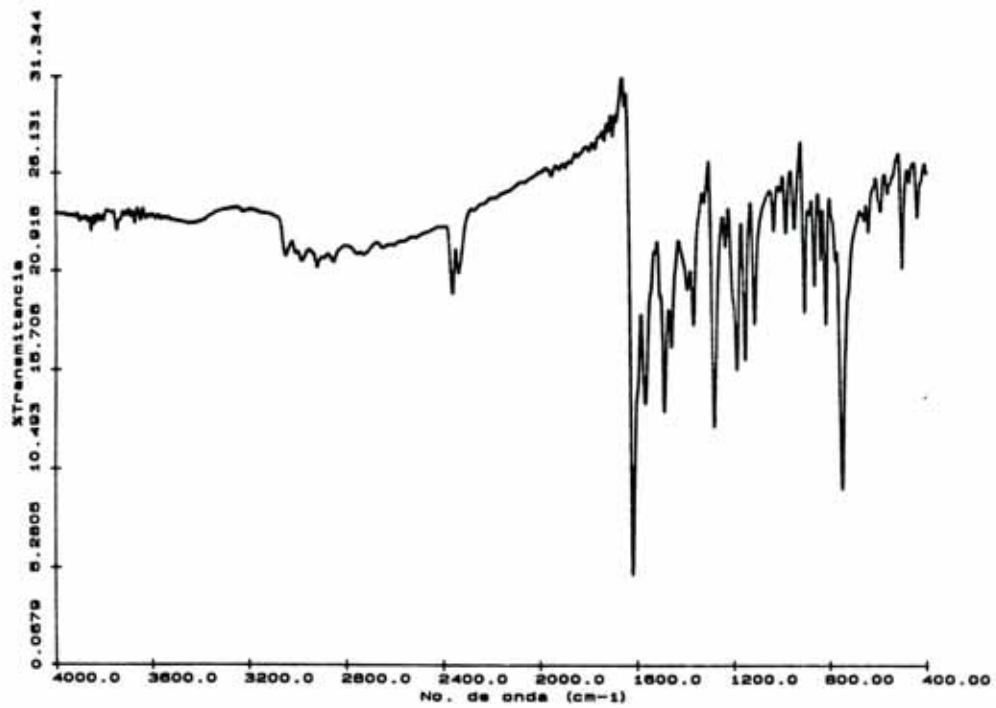


Figura S2. Espectro IR de la base H<sub>2</sub>sal-3,4-toluen

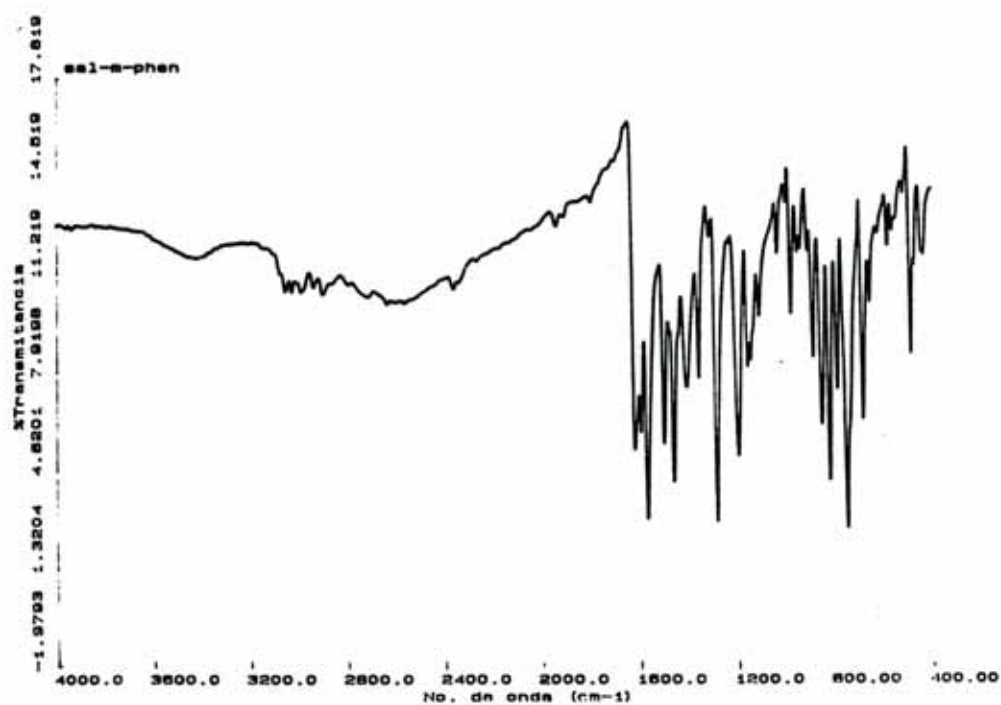


Figura S3. Espectro IR de la base  $H_2sal-m$ -phen

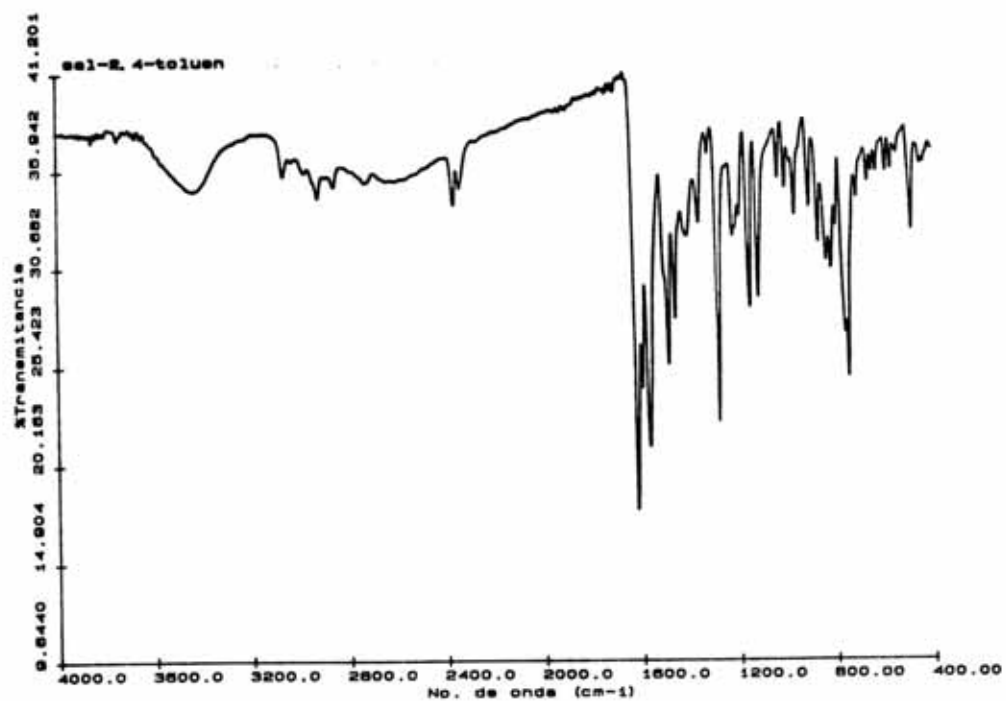


Figura S4. Espectro IR de la base  $H_2sal-2,4$ -toluen

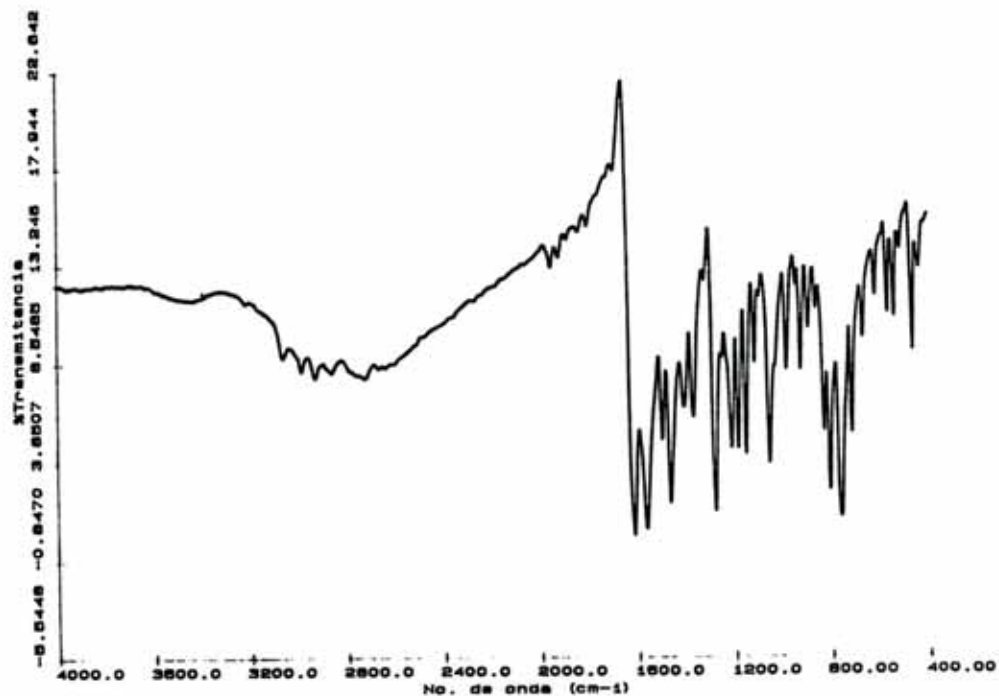


Figura S5. Espectro IR de la base H<sub>2</sub>sal-2,6-toluen

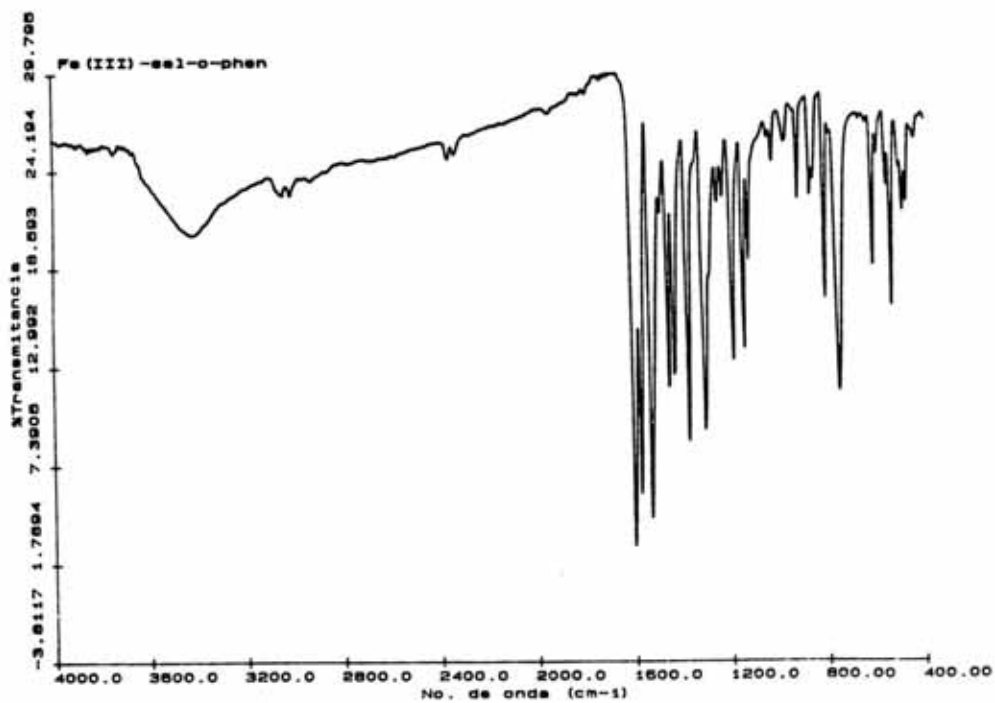


Figura S6. Espectro IR del complejo Fe(sal-*o*-phen)Cl

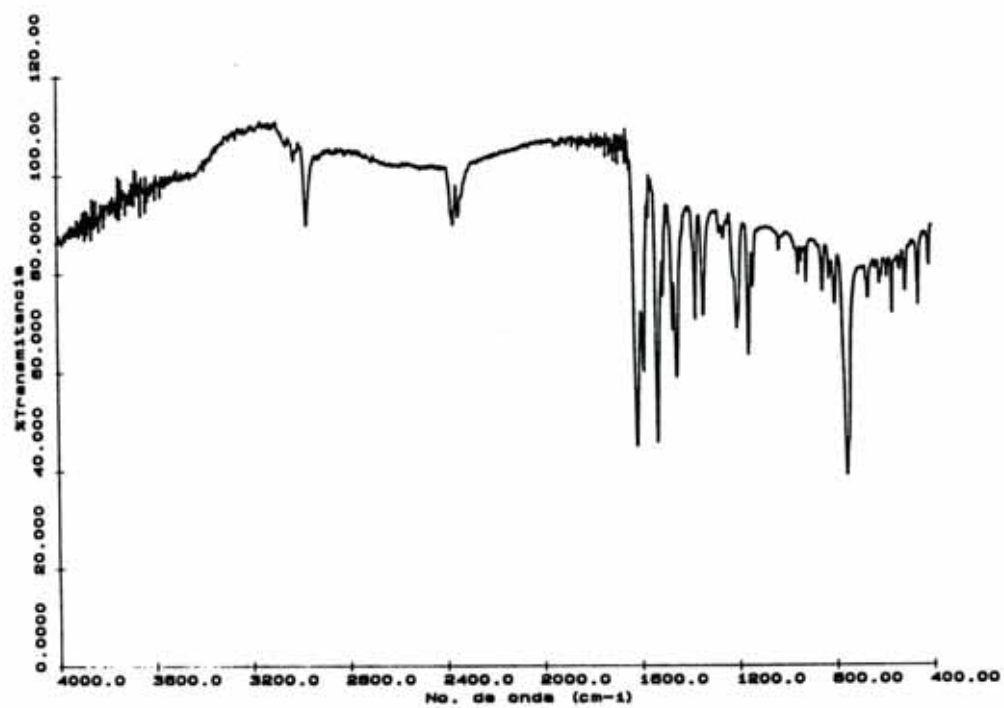


Figura S7. Espectro IR del complejo Ni(sal-3,4-toluen) · 1.5 CHCl<sub>3</sub>

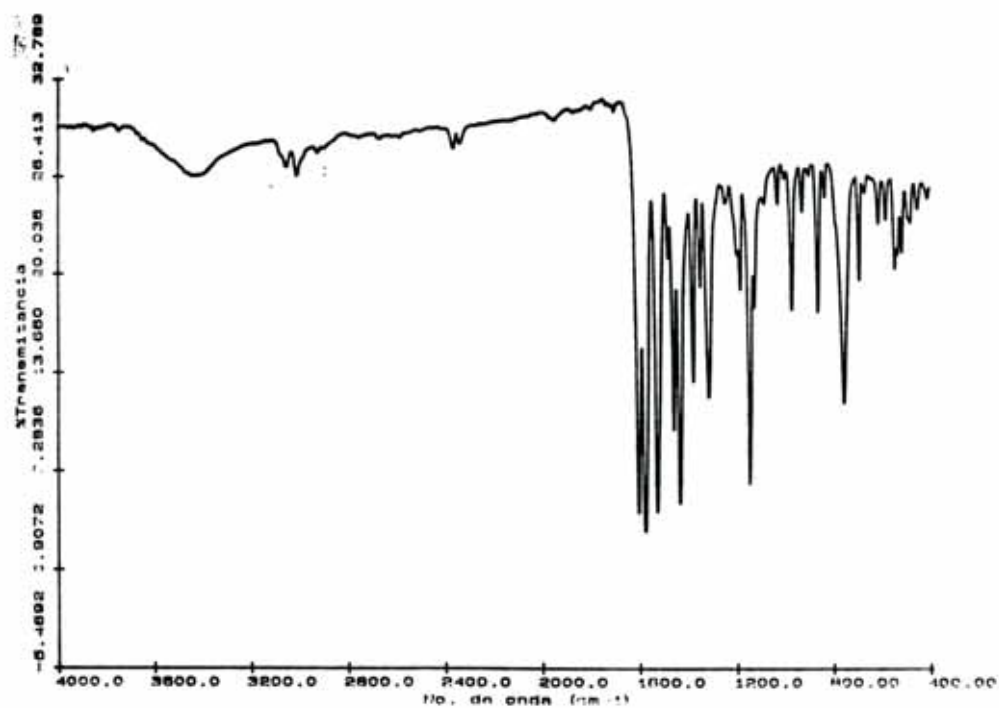


Figura S8. Espectro IR del complejo Co<sub>2</sub>(sal-*m*-phen)<sub>2</sub> · CHCl<sub>3</sub>

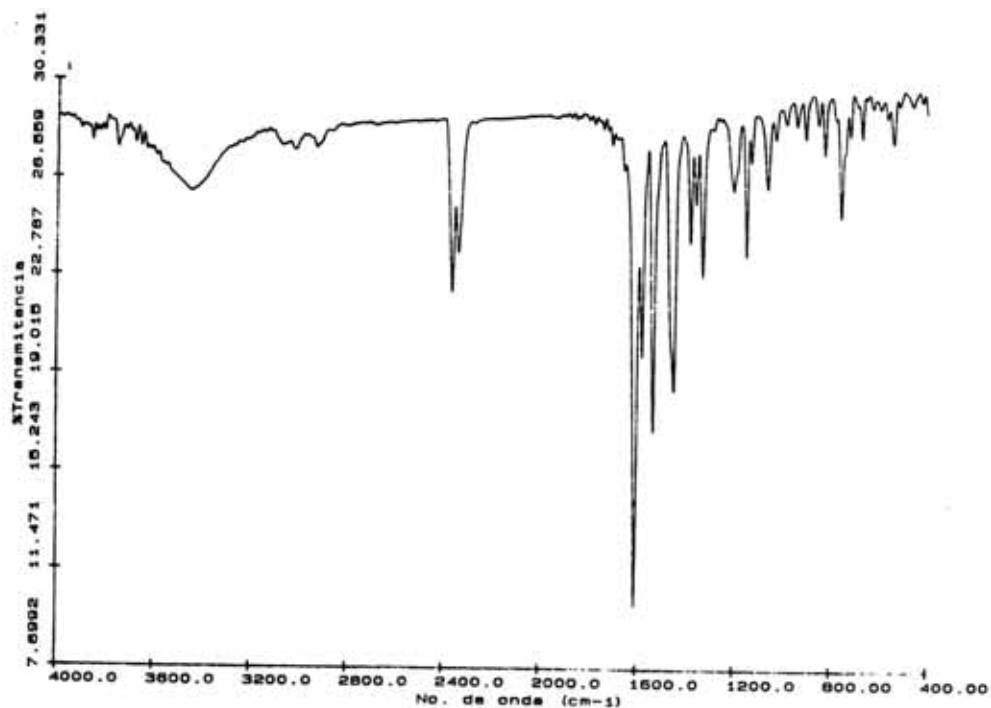


Figura S9. Espectro IR del complejo  $\text{Cu}_2(\text{sal-2,6-toluen})_2$

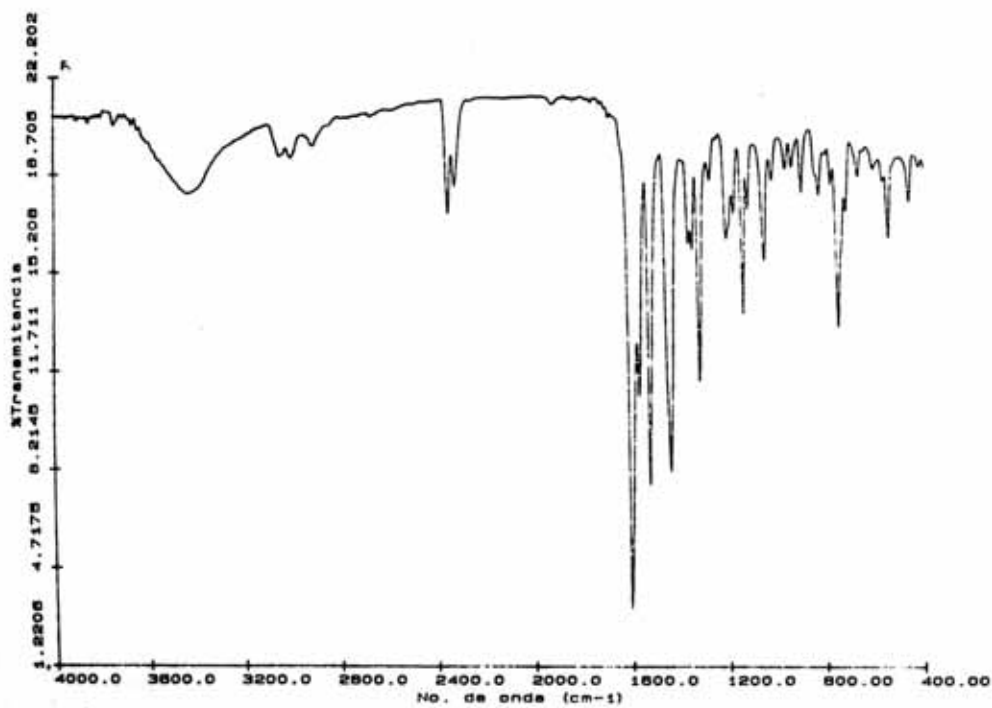


Figura S10. Espectro IR del complejo  $\text{Ni}_2(\text{sal-2,6-toluen})_2$

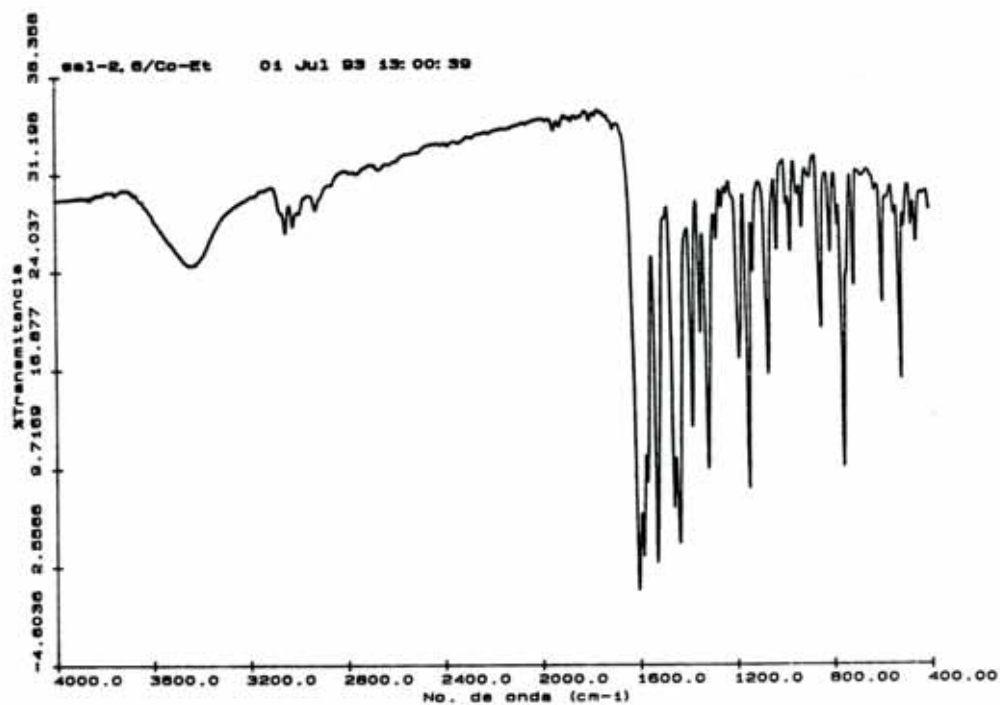


Figura S11.  $\text{Co}_2(\text{sal-2,6-toluen})_2$

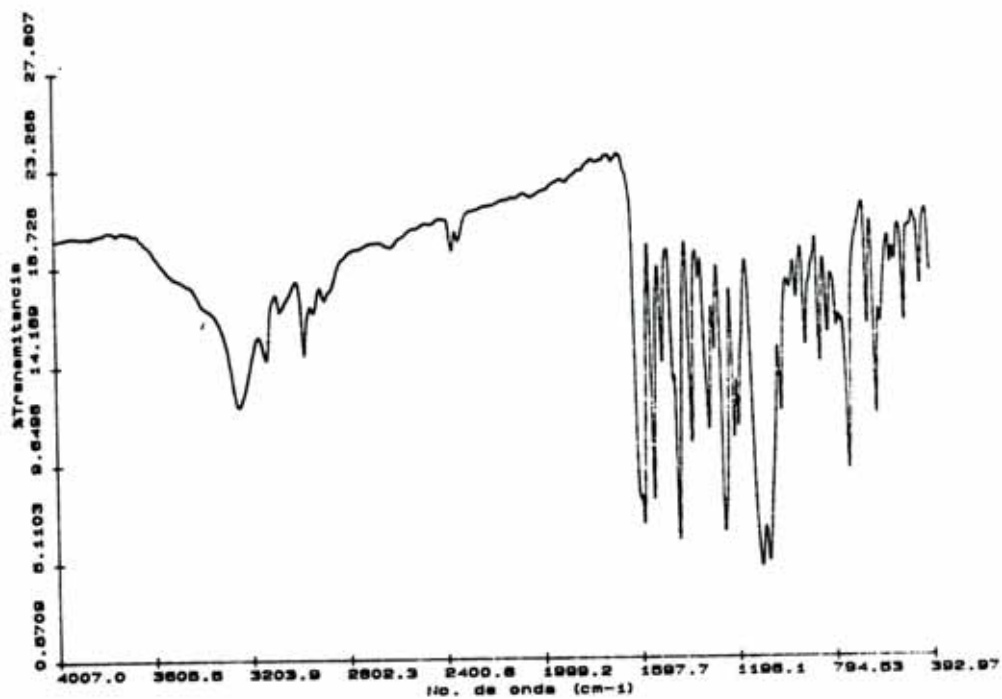


Figura S12. Espectro IR del complejo  $[\text{Fe}(\text{3-EtO-sal-3,4-toluen})\text{imd}_2]\text{ClO}_4$

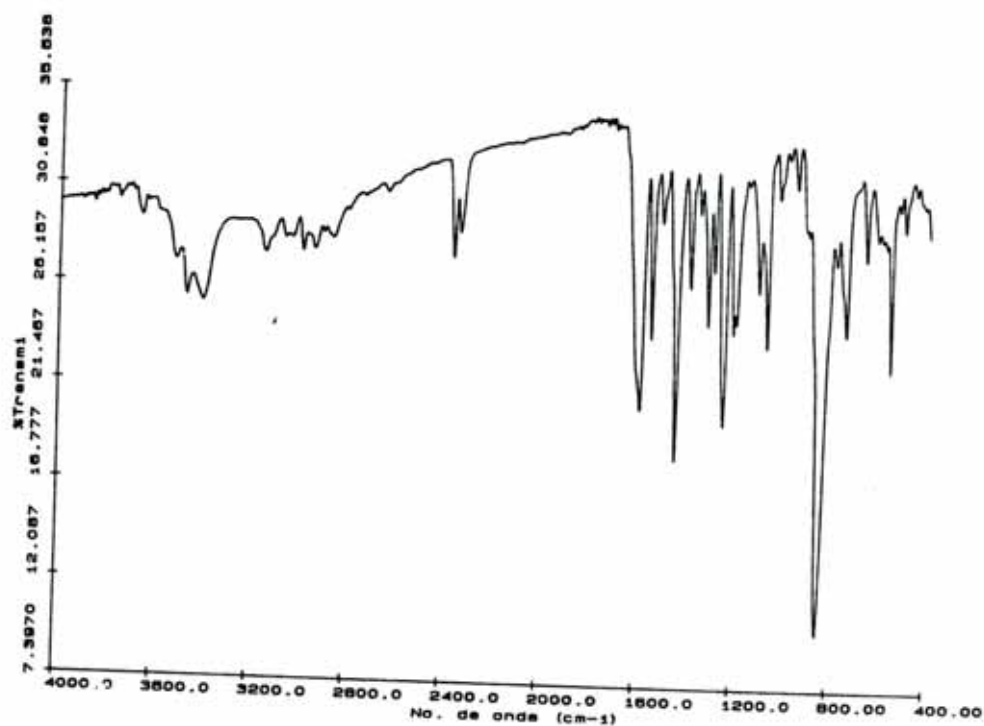


Figura S13. Espectro IR del complejo [Fe(3-EtO-sal-3,4-toluen)imd<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>

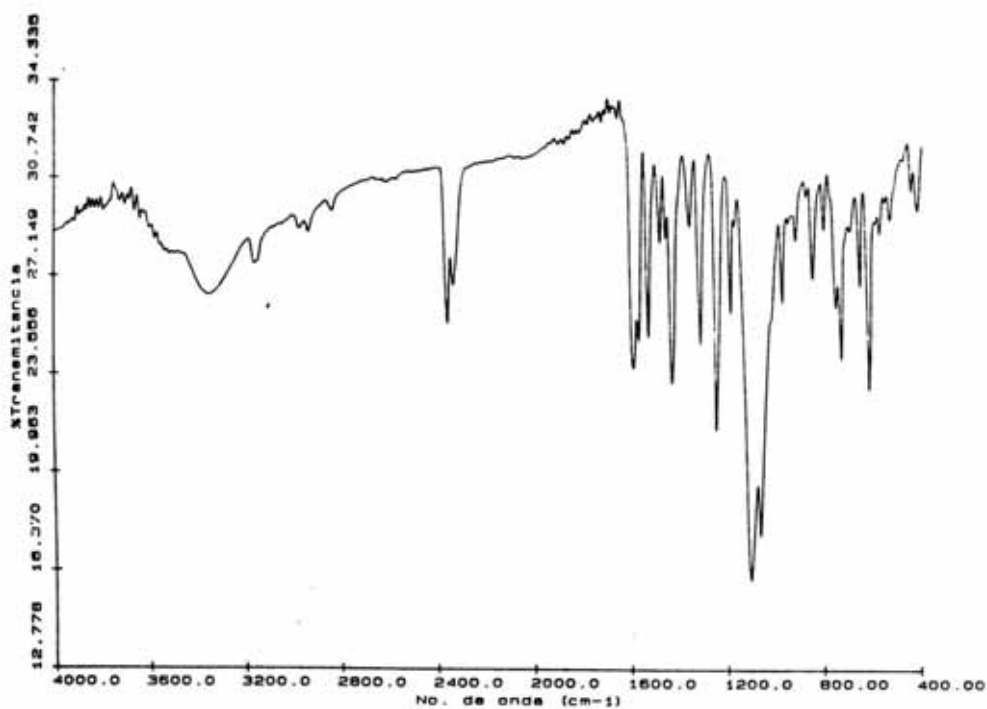


Figura S14. Espectro IR del complejo [Fe(3-MeO-sal-4-Cl-o-phen)imd<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>

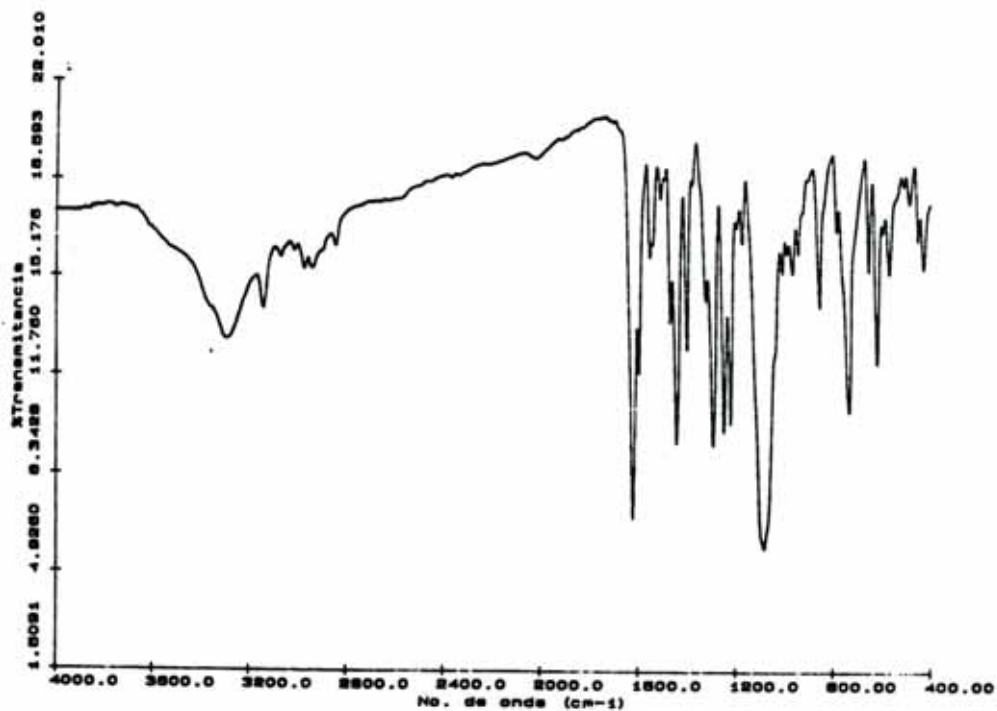


Figura S15. Espectro IR del complejo  $[\text{Fe}(3\text{-MeO-sal-1,2-propen})\text{imd}_2]\text{ClO}_4$

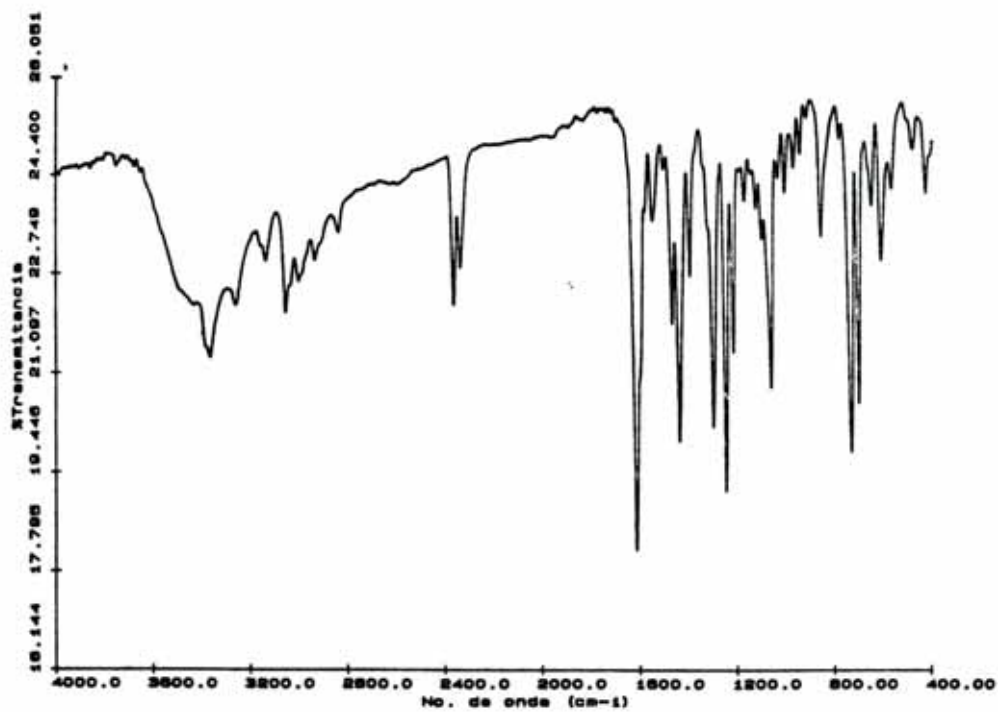


Figura S16. Espectro IR del complejo  $[\text{Fe}(3\text{-MeO-sal-1,2-propen})\text{imd}_2]\text{BPh}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



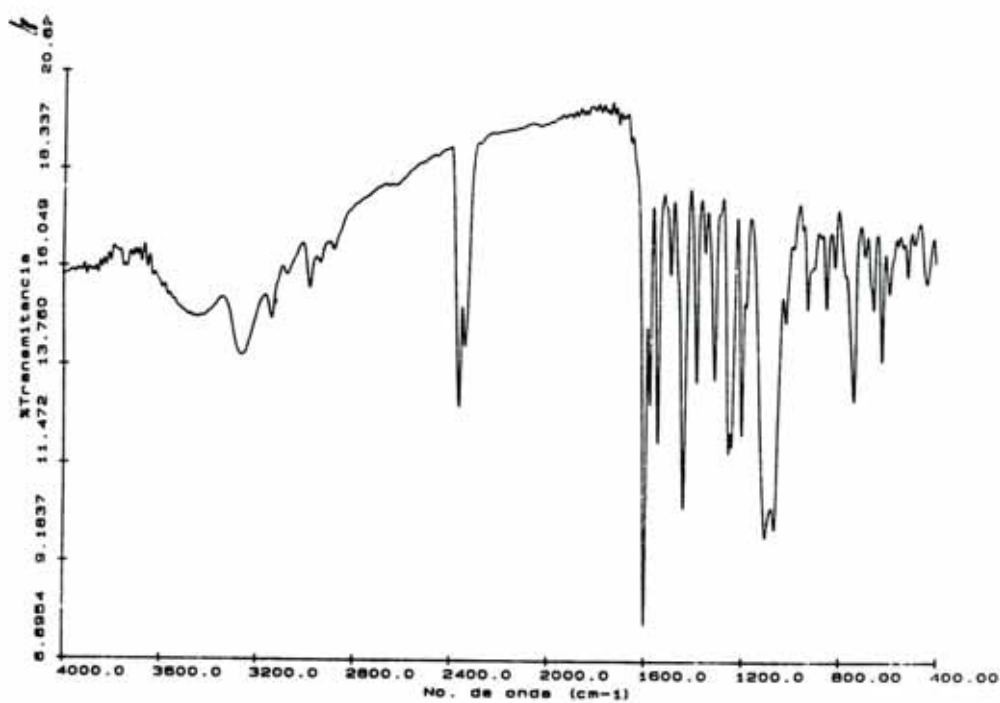


Figura S17. Espectro IR del complejo  $[\text{Fe}(3\text{-EtO-sal-4-Cl-}o\text{-phen})\text{imd}_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

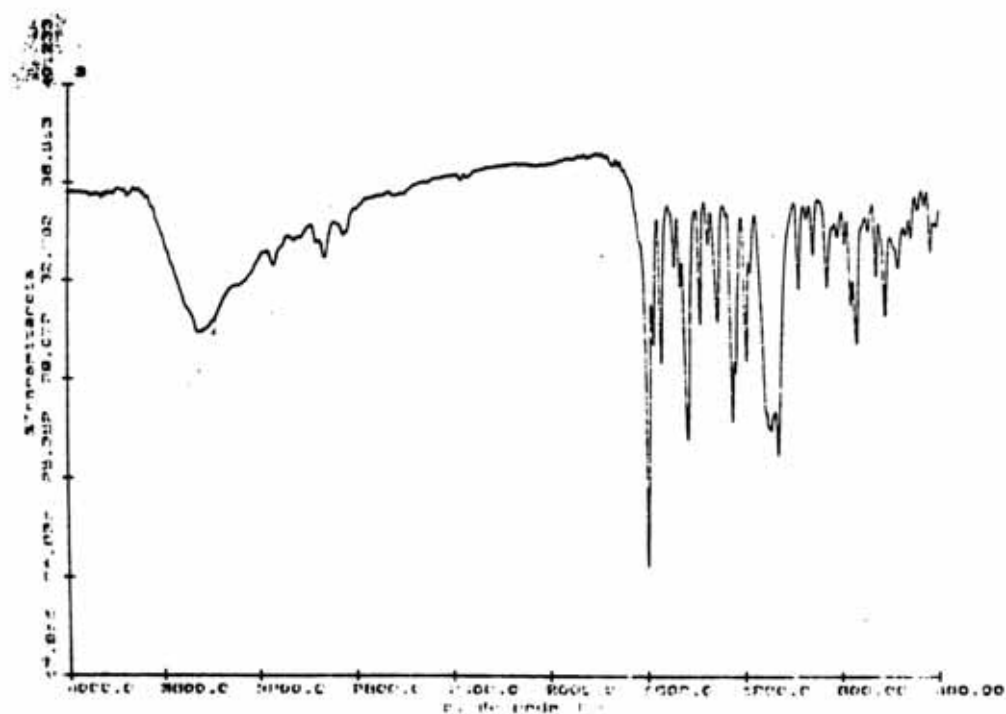


Figura S18. Espectro IR del complejo  $[\text{Fe}(3\text{-MeO-sal-3,4-toluen})\text{imd}_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

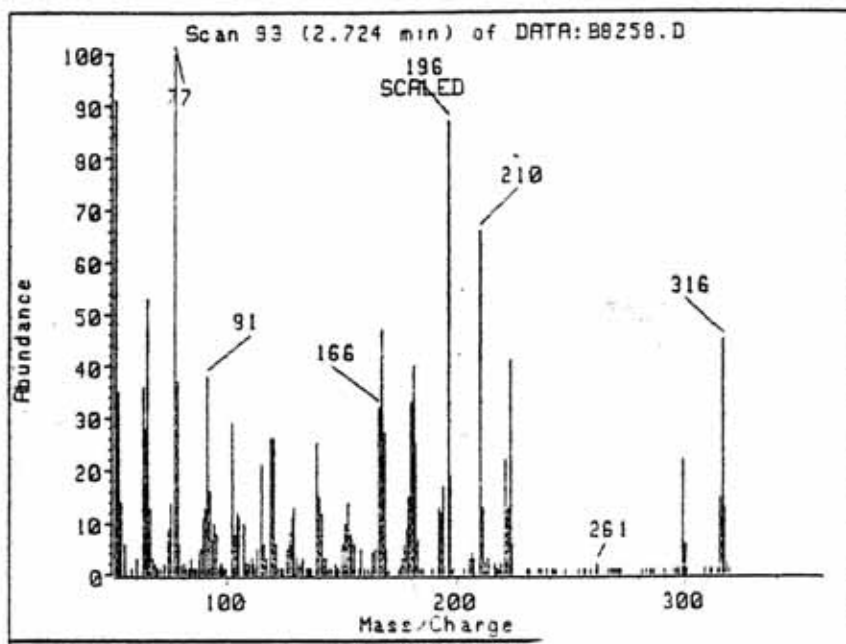


Figura S19. Espectro de masas de la base H<sub>2</sub>sal-*o*-phen

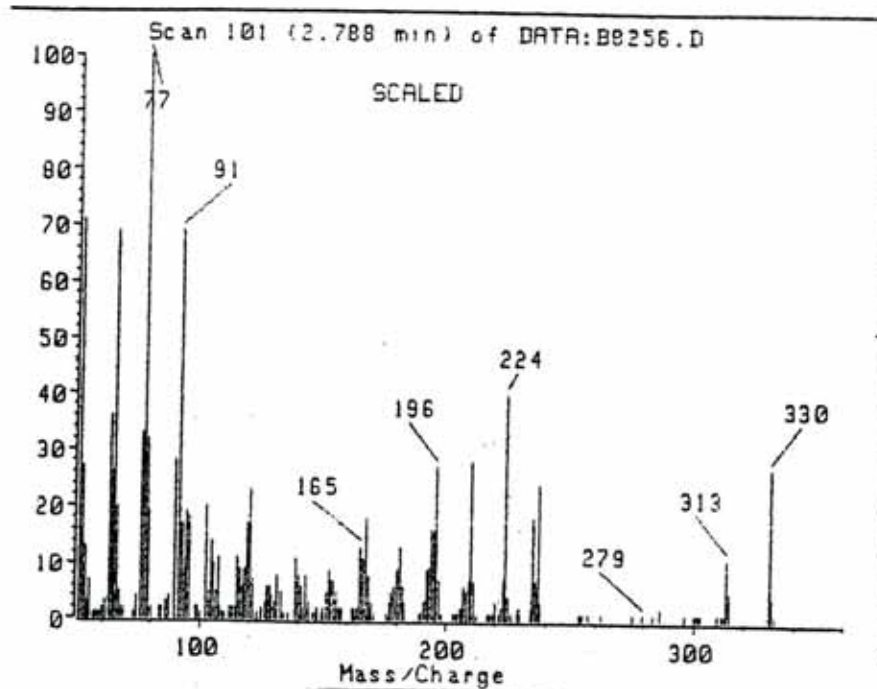


Figura S20. Espectro de masas de la base H<sub>2</sub>sal-3,4-toluen

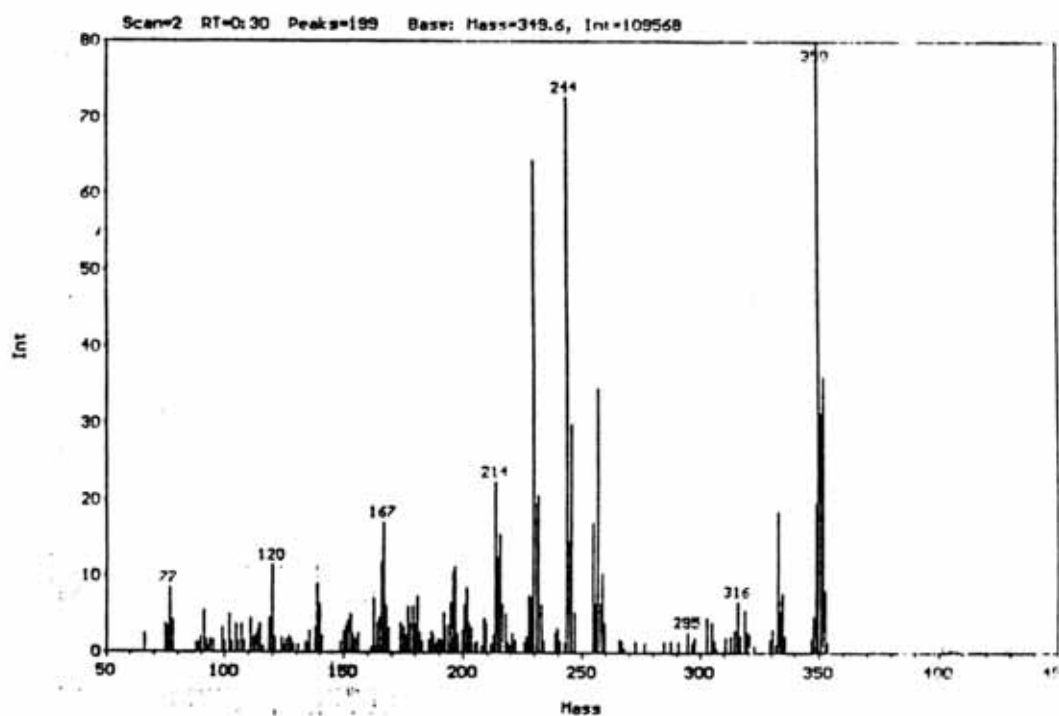


Figura S21. Espectro IR de la base H<sub>2</sub>sal-4-Cl-*o*-phen

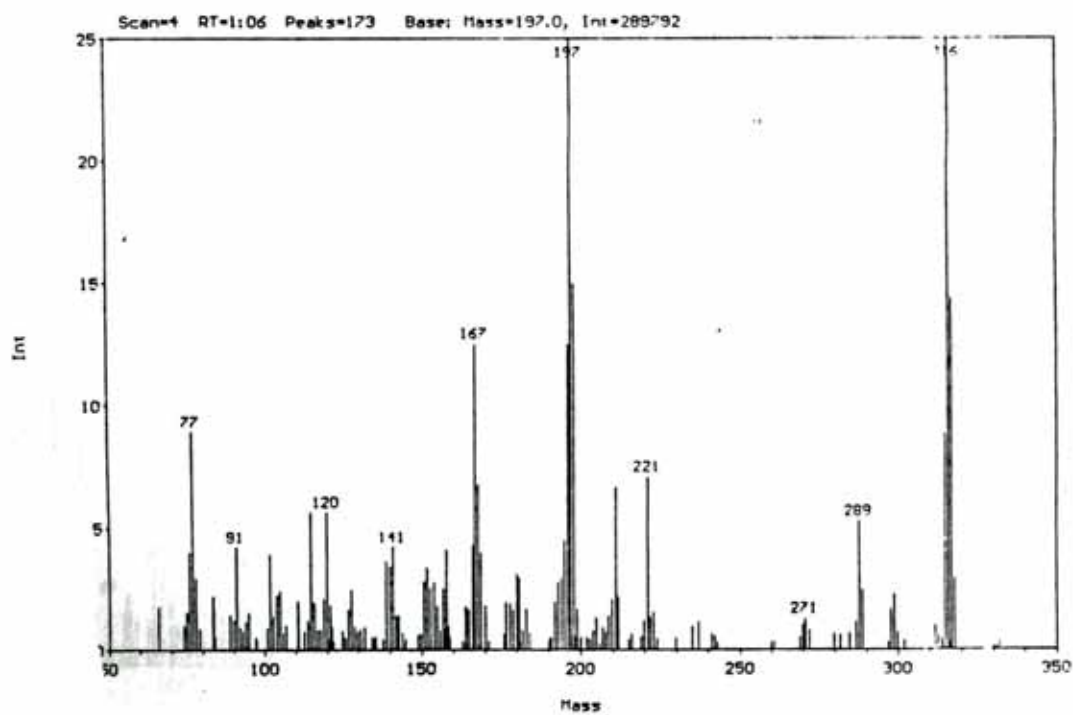


Figura S22. Espectro de masas de la base H<sub>2</sub>sal-*m*-phen

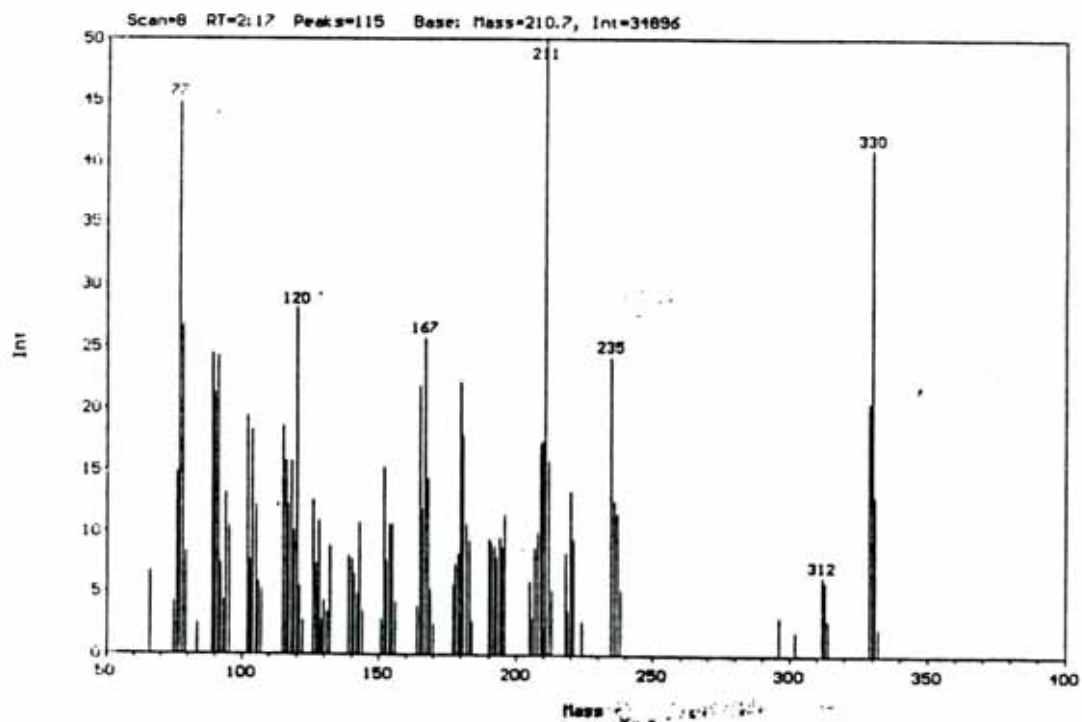


Figura S23. Espectro de masas de la base H<sub>2</sub>sal-2,4-toluen

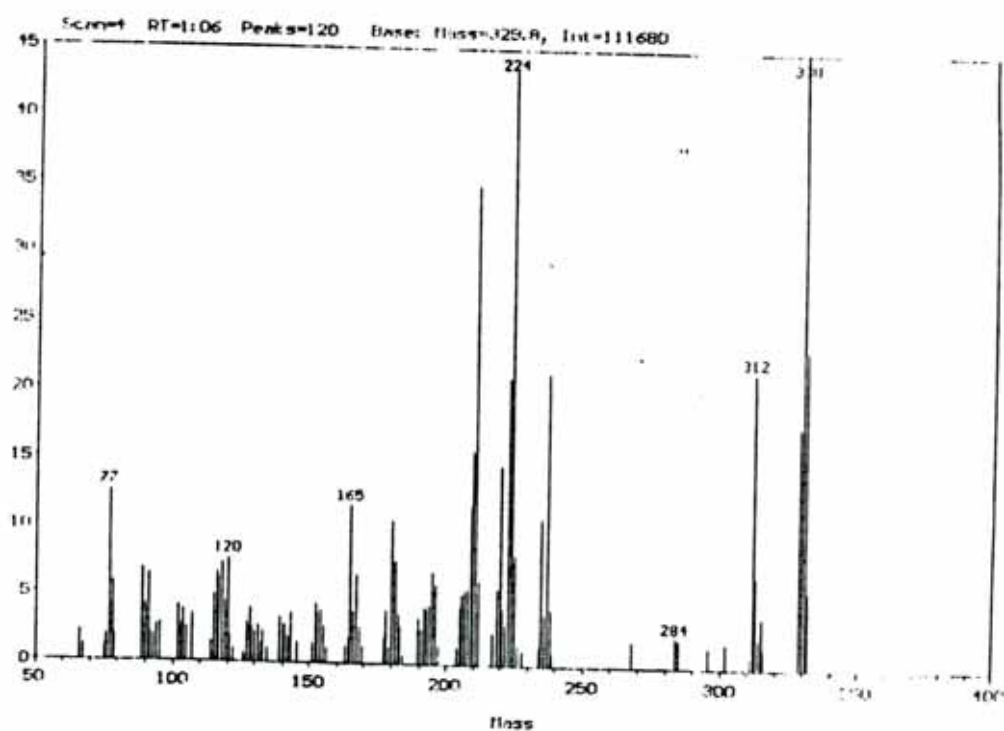


Figura S24. Espectro de masas de la base H<sub>2</sub>sal-2,6-toluen

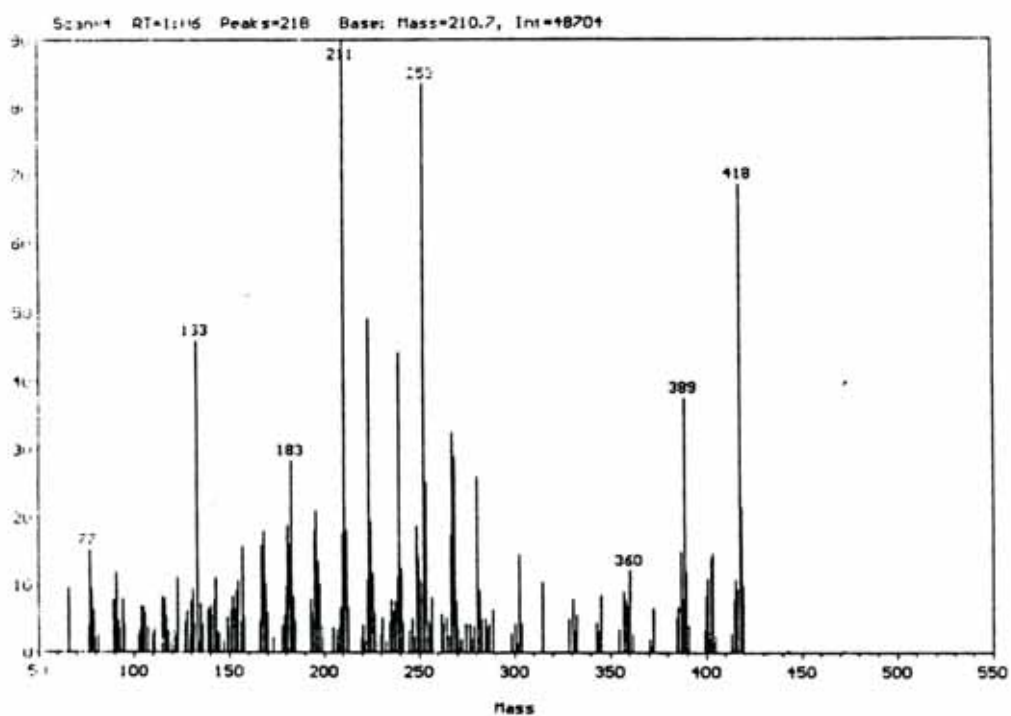


Figura S25. Espectro de masas de la base 3-EtO-H<sub>2</sub>sal-3,4-toluen

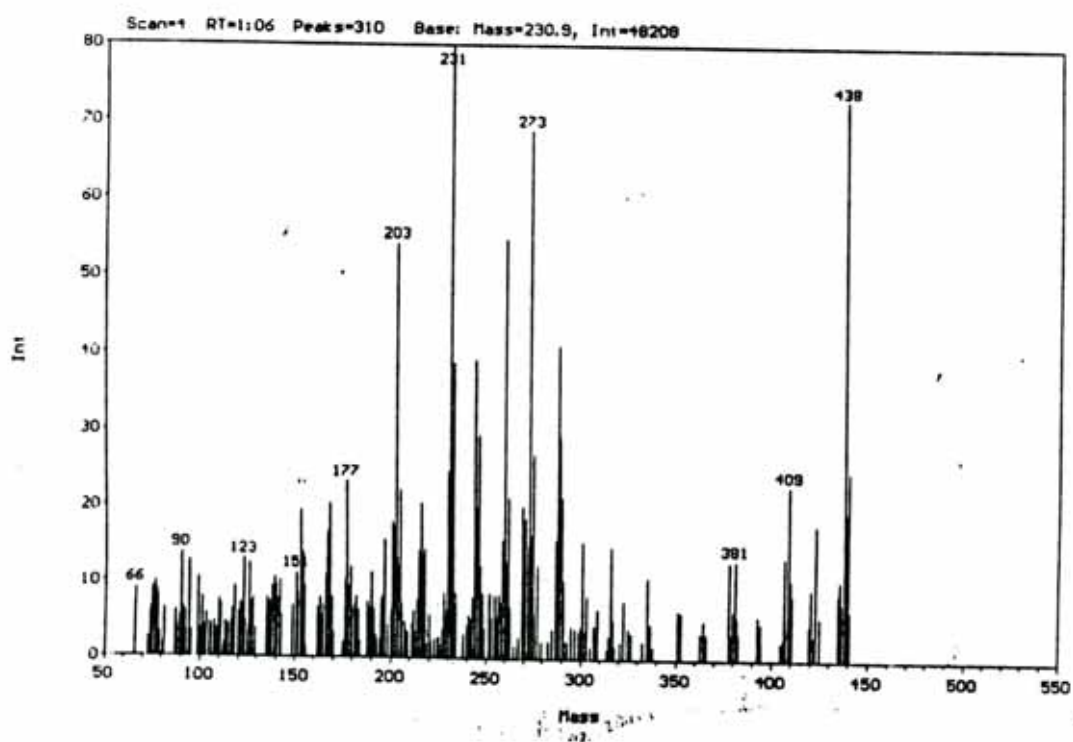


Figura S26. Espectro de masas de la base 3-EtO-H<sub>2</sub>sal-4-Cl-o-phen

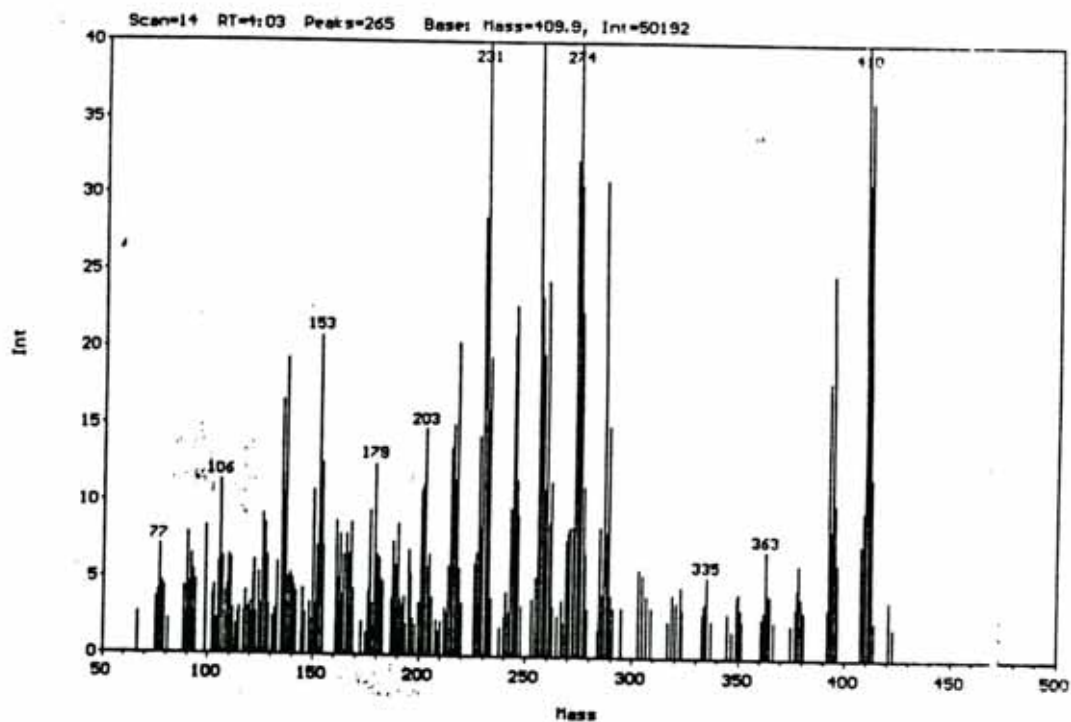


Figura S27. Espectro de masas de la base 3-MeO-H<sub>2</sub>sal-4-Cl-o-phen

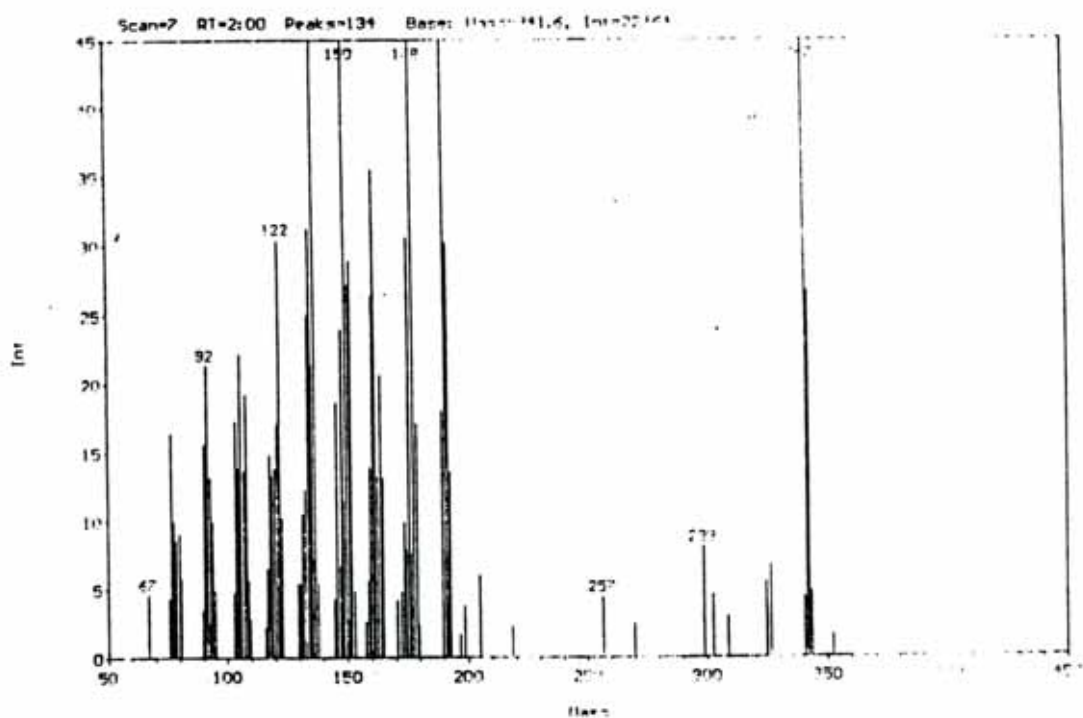


Figura S28. Espectro de masas de la base 3-MeO-H<sub>2</sub>sal-1,2-propen

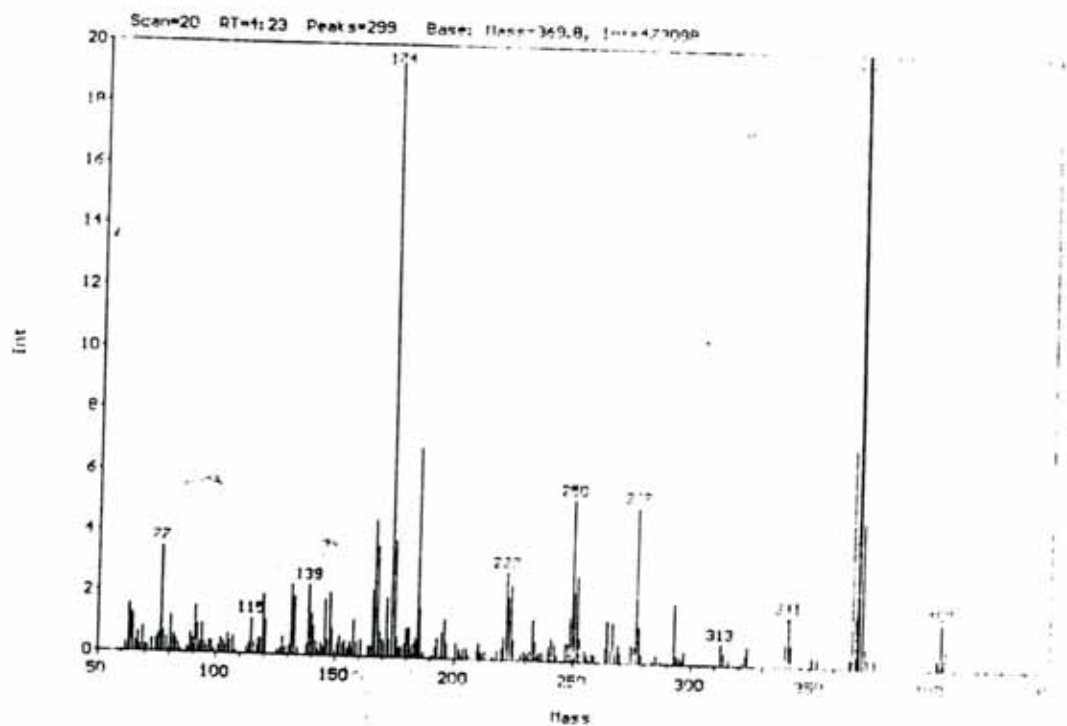


Figura S29. Espectro de masas del complejo Fe(sal-*o*-phen)Cl

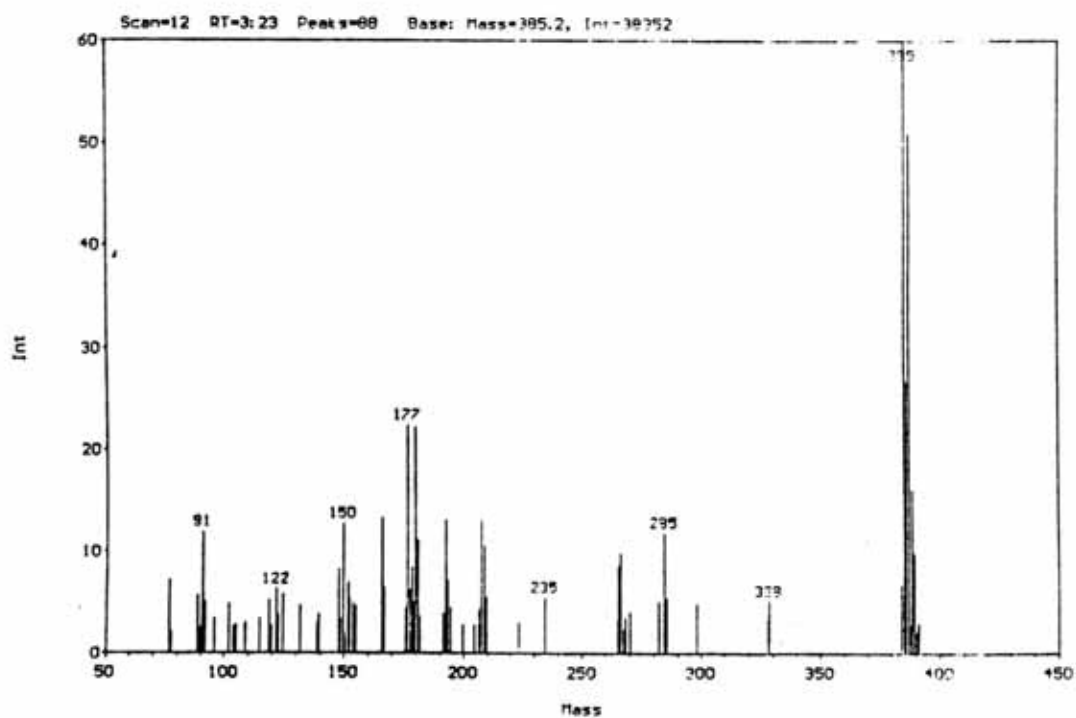


Figura S30. Espectro de masas del complejo Ni(sal-3,4-toluen)

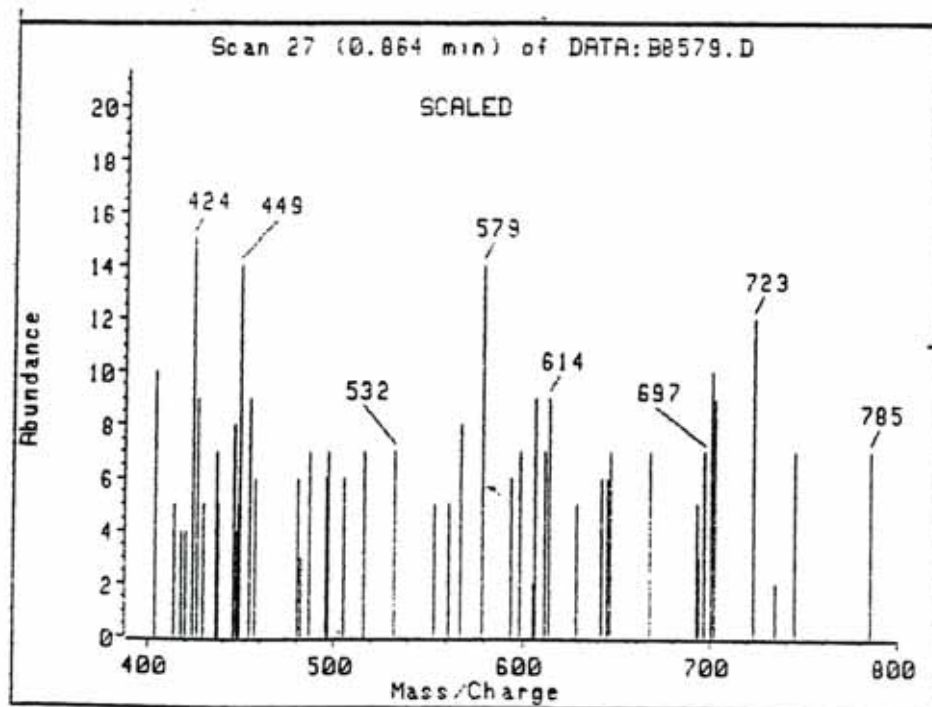


Figura S31. Espectro de masas del complejo  $\text{Co}_2(\text{sal-}m\text{-phen})_2 \cdot \text{CHCl}_3$

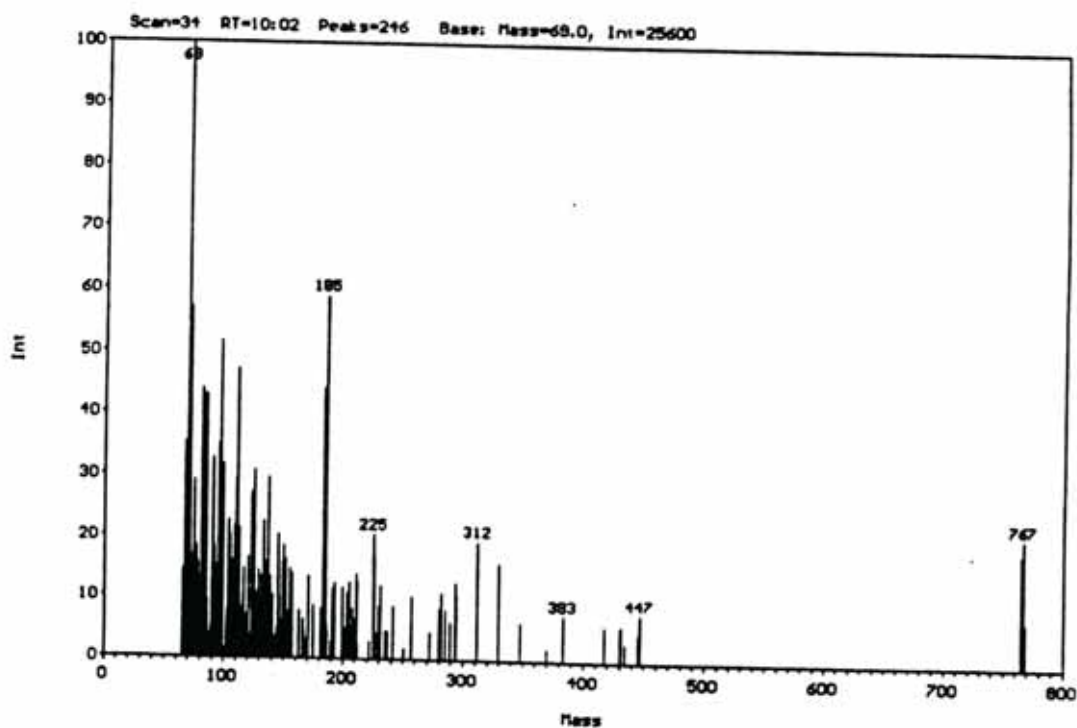


Figura S32. Espectro de masas del complejo  $\text{Cu}_2(\text{sal-}2,4\text{-toluen})_2$



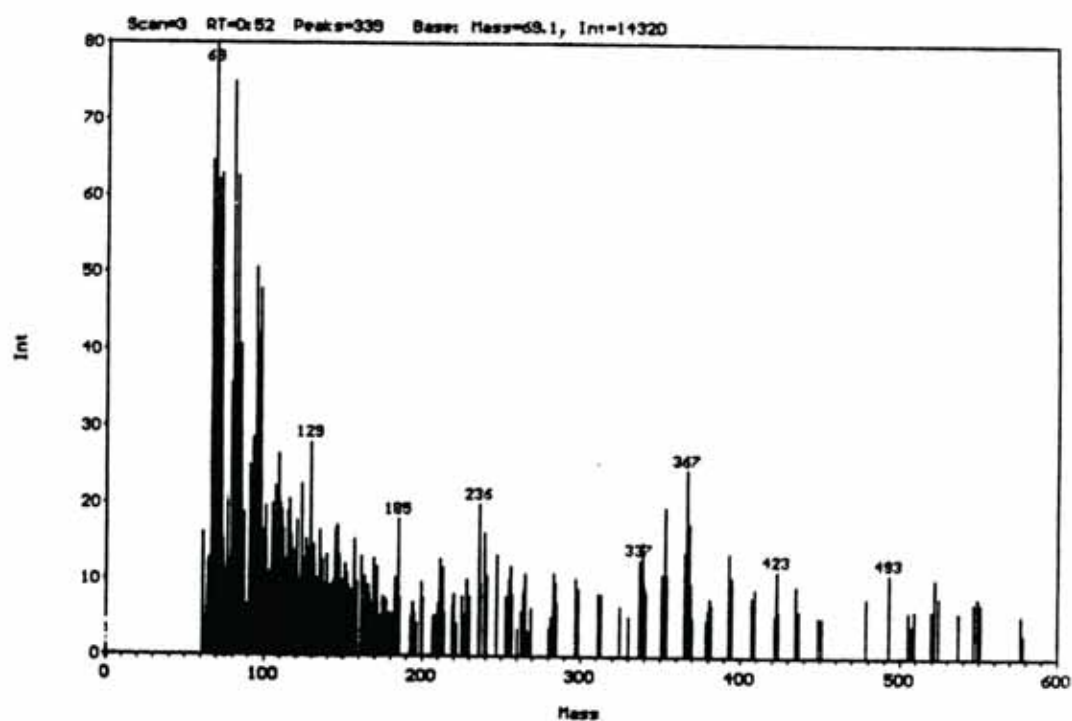


Figura S33. Espectro de masas del complejo  $\text{Co}_2(\text{sal-2,4-toluen})_2$

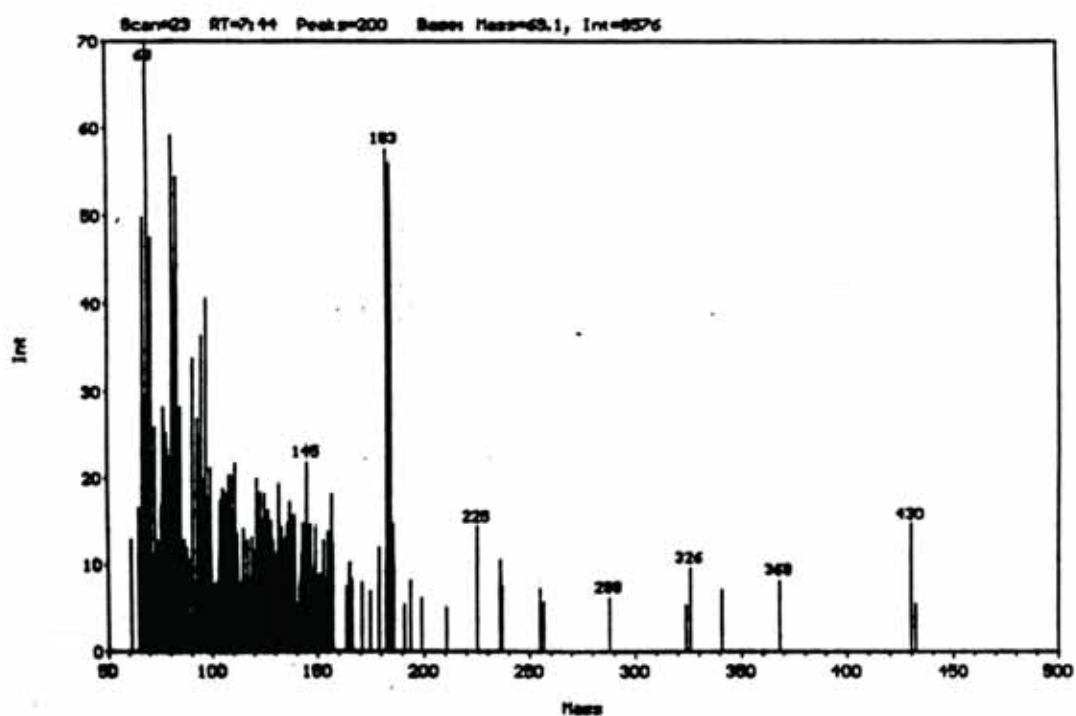


Figura S34. Espectro de masas del complejo  $\text{Cu}_2(\text{sal-2,6-toluen})_2$

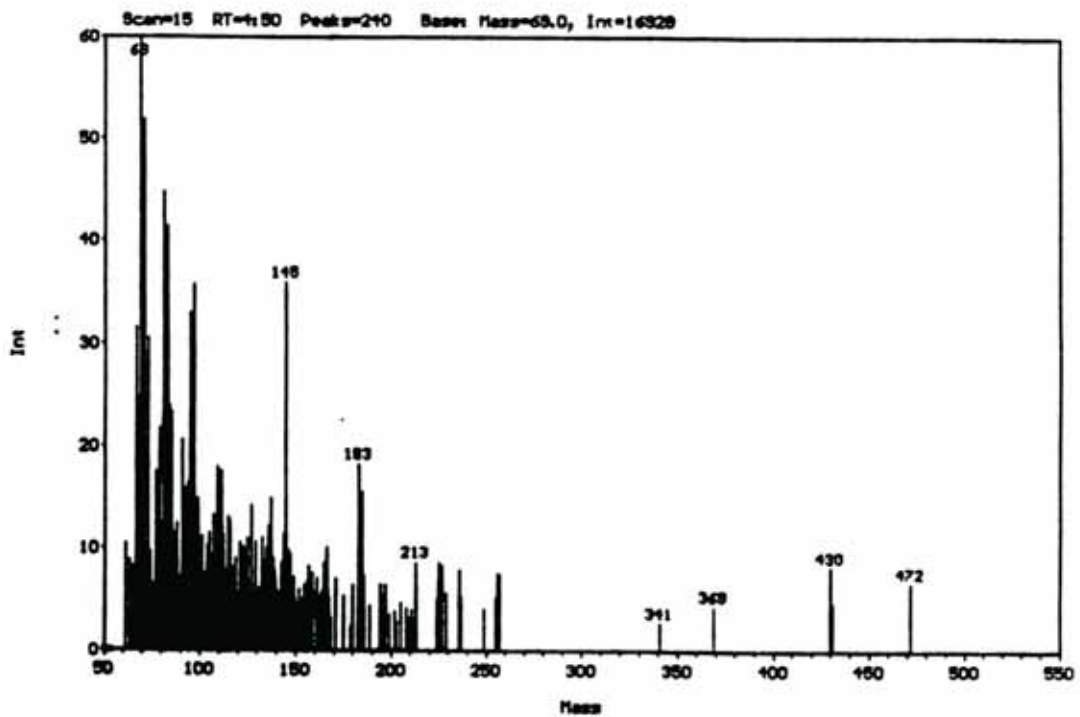


Figura S35. Espectro de masas del complejo  $\text{Ni}_2(\text{sal-2,6-toluen})_2$

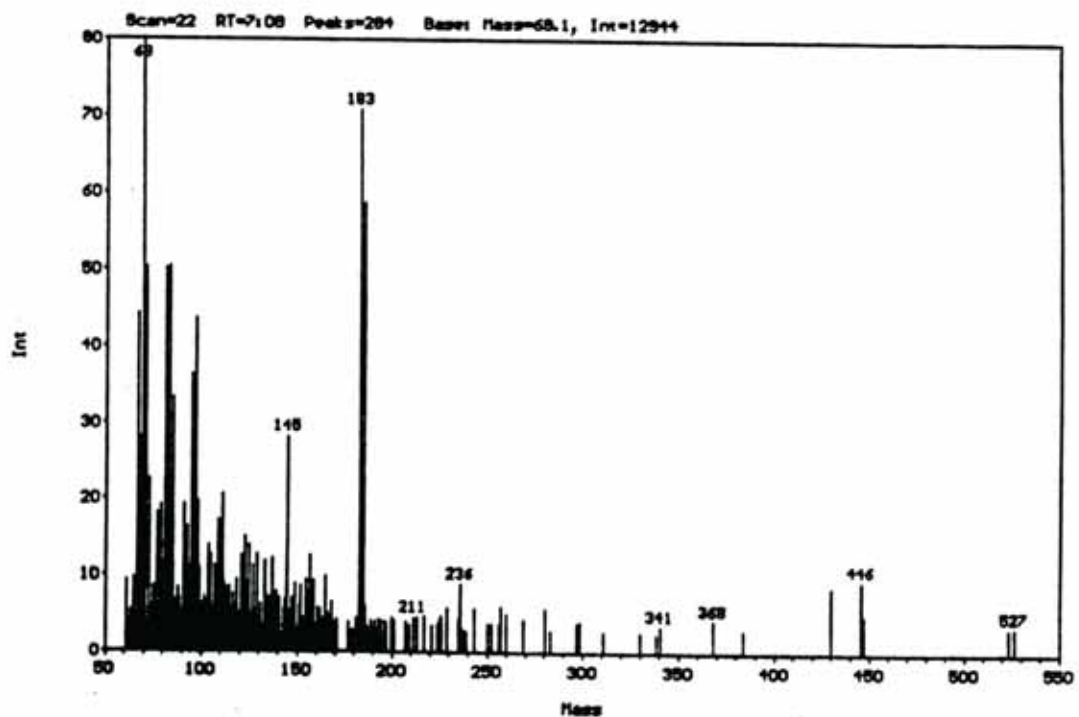


Figura S36. Espectro de masas del complejo  $\text{Co}_2(\text{sal-2,6-toluen})_2$