

Interpretación de los espectros Mössbauer y electrónicos de un complejo pentacoordinado de Fe (II) en alto spin*

J. Granifo, R. Latorre** y J. Costamagna***

RESUMEN: En este trabajo se ha calculado el desdoblamiento de los orbitales 3d y de los términos del Fe (II) libre, en un campo cristalino de una pirámide de base cuadrada distorsionada, para poder interpretar los espectros Mössbauer y electrónicos del complejo $[Fe(N,N\text{-dimetiltiourea})_5](BF_4)_2$. Dichos espectros son explicados satisfactoriamente considerando que el átomo metálico se encuentra sobre el plano basal, de manera que el orden de energía de los orbitales 3d es $d_{xy} < d_{xz}, d_{yz} < d_{z^2} < d_{x^2 - y^2}$.

SUMMARY: The splitting of 3d orbitals and free Iron (II) spectroscopic terms in a crystal field produced by a distorted squared pyramid symmetry has been calculated in order to explain the Mössbauer and electronic spectra of the complex $[Fe(N,N\text{-dimethylthiourea})_5](BF_4)_2$. The spectra are satisfactorily explained taking into account that the metal atom is above the plane defining an increasing order of energy of the 3d orbitals which is $d_{xy} < d_{xz}, d_{yz} < d_{z^2} < d_{x^2 - y^2}$.

* Manuscrito revisado y aprobado en forma definitiva en Agosto de 1981.

** Facultad de Ciencias Básicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile, Santiago de Chile.

*** Departamento de Química, Facultad de Ciencia, Universidad de Santiago de Chile (ex-Universidad Técnica del Estado).

INTRODUCCION

Nosotros hemos propuesto¹ que en el complejo $[\text{Fe}(\text{DMTU})_5](\text{BF}_4)_2$, (Fe DMTU de aquí en adelante) (DMTU = N,N'-dimetiltiourea), el hierro pentacoordinado está en alto spin y las cinco tioureas están coordinadas a través del átomo de azufre. Se intenta aquí establecer la estructura de este complejo, utilizando el modelo del campo cristalino para interpretar los espectros Mössbauer y electrónicos.

RESULTADOS Y DISCUSION

Espectros Mössbauer

El orden de energía para los orbitales reales 3d monoelectrónicos para una bipirámide trigonal, BP de aquí en adelante, es $e_1(d_{xz}, d_{yz}) < e_2(d_{x^2-y^2}, d_{xy}) < a_1(d_{z^2})$ y para una pirámide de base cuadrada, SP de aquí en adelante, es $e(d_{xz}, d_{yz}) < b_2(d_{xy}) < a_1(d_{z^2}) < b_1(d_{x^2-y^2})$. En ambos casos, se espera un desdoblamiento cuadrupolar (QS) inferior a 2 mm/s a bajas temperaturas².

Para distorsiones de la BP que conducen a un descenso de simetría de D_{3h} a C_{3v} es posible deducir que en todos los casos persiste el doblete $e_1(d_{xz}, d_{yz})$ como el nivel de menor energía³, con lo cual no se obtendrá una variación en QS.

En la SP, el tipo de distorsión posible ocurre al encontrarse el átomo metálico sobre el plano basal, manteniéndose la simetría C_{4v} . Los valores relativos de las energías de los orbitales 3d, pueden ser determinados a medida que aumenta la distorsión, utilizando el modelo del campo cristalino⁴, como se muestra a continuación.

Un campo cristalino de simetría SP desdobla los orbitales 3d del Fe (II) en tres subconjuntos no degenerados b_1 , a_1 , b_2 y en uno doblemente degenerado e . Si el eje C_4 es tomado como el eje de cuantización, los orbitales d transforman como:

$$\begin{aligned} a_1 & : |d_{z^2}\rangle \\ b_1 & : |d_{x^2-y^2}\rangle \\ b_2 & : |d_{xy}\rangle \\ e & : |d_{xz}\rangle, |d_{yz}\rangle \end{aligned} \quad (1)$$

Las energías de estos orbitales (relativas al ion libre) se encuentran aplicando la teoría de perturbaciones de primer orden:

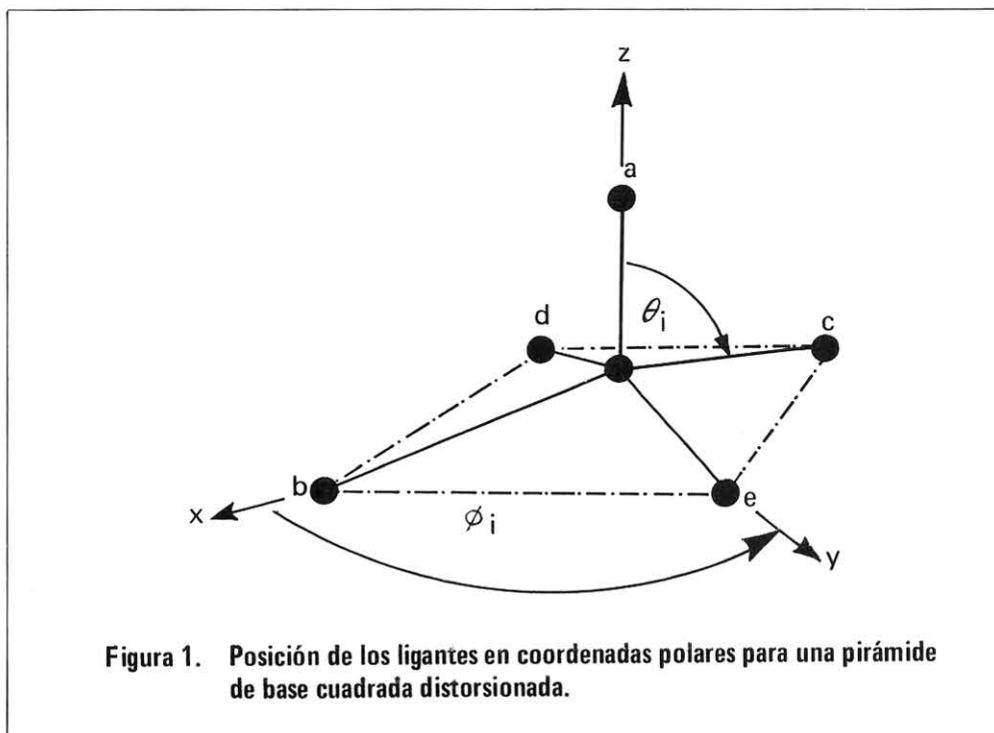
$$\begin{aligned} E(a_1) & = H_{33} \\ E(b_1) & = H_{11} \\ E(b_2) & = H_{55} \\ E(e) & = H_{22} = H_{44} ; \end{aligned} \quad (2)$$

donde H_{ij} tienen su sentido usual^{4, 5}.

Estos elementos de matrices (H_{aa}) son función de las integrales radiales (B_0 , B_2 y B_4), del momento dipolar de los ligantes (μ) y de las posiciones de los ligantes⁴. La integral B_0 se relaciona con la repulsión de los electrones d en un campo de simetría esférica. Las energías relativas de los orbitales 3d se expresan sólo en función de B_2 y B_4 .

B_2 y B_4 son determinadas aquí utilizando las estimaciones de Ciampolini y Nardi³ de la carga nuclear efectiva ($Z_{ef} = 7,15$) y de la distancia metal-dipolo (2 Å), para el Fe (II) pen-

tacoordinado. Con ello se obtiene: $B_2 = 4000 \text{ (cm}^{-1} \text{ Debye}^{-1})$ y $B_4 = 2294,4 \text{ (cm}^{-1} \text{ Debye}^{-1})$.



En la figura 1 la posición de los ligantes ubicados en los vértices de la SP son representados por cinco dipolos iguales. Al cambiarse la posición del metal sobre el plano basal, se altera el ángulo apical (θ_i). Aquí se estudian los efectos producidos en las energías de los orbitales 3d, al variar el ángulo apical entre 90 y 100°. Las coordenadas de los ligantes son entonces definidas por los ángulos θ_i y ϕ_i de la siguiente manera:

Ligante (i)	θ_i (grados)	ϕ_i (grados)
a	0	—
b	90-110	0
c	90-110	180
d	90-110	270
e	90-110	90

Las expresiones generales de las energías de los orbitales 3d, respecto a la capa d esféricamente perturbada (es decir, eliminando los términos en B_0 de los elementos de matriz H_{aa} , con lo cual se obtienen los H_{aa}^1) son las siguientes:

$$\begin{aligned}
E(a_1) &= H_{33}^i = \mu \left[\frac{1}{7} (\sum_i D_{20} + 2B_2) + \frac{3}{28} (\sum_i D_{40} + \frac{8}{3} B_4) \right] \\
E(b_1) &= H_{11}^i = \mu \left[-\frac{1}{7} (\sum_i D_{20} + 2B_2) + \frac{1}{56} (\sum_i D_{40} + \frac{8}{3} B_4) + \frac{5}{24} (\sum_i D_{44}) \right] \\
E(b_2) &= H_{55}^i = \mu \left[-\frac{1}{7} (\sum_i D_{20} + 2B_2) + \frac{1}{56} (\sum_i D_{40} + \frac{8}{3} B_4) - \frac{5}{24} (\sum_i D_{44}) \right] \\
E(e) &= H_{22}^i = H_{44}^i = \mu \left[\frac{1}{14} (\sum_i D_{20} + 2B_2) - \frac{1}{14} (\sum_i D_{40} + \frac{8}{3} B_4) + \frac{3}{14} (\sum_i D_{22}) + \frac{5}{42} (\sum_i D_{42}) \right]
\end{aligned}
\tag{3}$$

en que:

$$\begin{aligned}
D_{20}^i &= B_2 (3 \cos^2 \theta_i - 1) \\
D_{40}^i &= B_4 \left(\frac{35}{3} \cos^4 \theta_i - 10 \cos^2 \theta_i + 1 \right) \\
D_{44}^i &= B_4 \sin^4 \theta_i \cos 4 \phi_i \\
D_{22}^i &= B_2 \sin^2 \theta_i \cos 2 \phi_i \\
D_{42}^i &= B_4 \sin^2 \theta_i (7 \cos^2 \theta_i - 1) \cos 2 \phi_i
\end{aligned}$$

Es de interés aquí, conocer sólo los valores relativos de las energías de los orbitales 3d; por lo tanto, se pueden determinar los valores de las energías por unidad de momento dipolar.

Los valores de ϕ_i , B_2 y B_4 son constantes, por lo tanto, la energía por unidad de momento dipolar será modificada sólo por las variaciones del ángulo apical. Se calcularon los valores de E/μ variando el ángulo apical desde 90 hasta 100 grados*. Los resultados se presentan en la figura 2, donde es posible observar que el orbital b_2 (d_{xy}) es de menor energía que el doblete e (d_{xz}, d_{yz}), al existir un ángulo apical mayor de 106,8°.

La contribución al gradiente de campo eléctrico del sexto electrón del Fe (II), al ubicarse el nivel b_2 es de $\frac{4}{7}e \langle r^{-3} \rangle^6$, lo cual implica un QS > 2 mm/s a bajas temperaturas². Se puede sugerir ahora que en el complejo FeDMTU el hierro tendría un entorno de una SP distorsionada.

Se ha establecido que el orbital b_2 (d_{xy}) es el de más baja energía para un complejo macrociclo de Fe (II) en alto spin, de simetría SP distorsionada⁷. En complejos de Co (II) y Ni (II) con estructuras SP, también se ha sugerido que el nivel de más baja energía de los orbitales 3d monoeléctricos es el b_2 (d_{xy})⁸. Por otra parte, la distorsión de la SP que involucra un ángulo apical mayor de 90°, es usualmente encontrada en este tipo de estructuras. Así, trabajos teóricos y experimentales indican que este ángulo debe estar alrededor de 100°⁹.

Espectros electrónicos

Se ha obtenido complejos pentacoordinados de Fe (II) en alto spin con simetría SP sólo con ligantes monodentados. Sus espectros electrónicos presentan una banda no muy intensa en la región de los 10.000 cm^{-1} , la cual no ha sido asignada¹⁰.

En el complejo FeDMTU, también se observa una banda aproximadamente en 8700 cm^{-1} muy similar en intensidad a la de los complejos octaédricos de Fe (II) con tioureas¹. Para intentar conocer el origen de esta transición, se determinará aquí la energía relativa de

* Se dispone del programa de computación para lenguaje Basic (pedir R.L.).

los términos que resultan de la configuración del Fe (II) en alto spin, utilizando la aproximación del campo cristalino débil^{1, 1', 12}, para el caso de una estructura SP distorsionada (ver apéndice). Esta distorsión implica que el orbital b_2 (d_{xy}) sea el de más baja energía.

La configuración electrónica del Fe (II) es d^6 y el término del ion libre que corresponde al estado fundamental es el 5D , el cual es desdoblado por un campo cristalino SP (C_{4v}) en los términos 5A_1 , 5B_1 , 5B_2 y 5E . El orden de energía de los términos electrónicos en nuestro caso es $^5B_2 < ^5E < ^5A_1 < ^5B_1$, según se deduce de la figura 2.

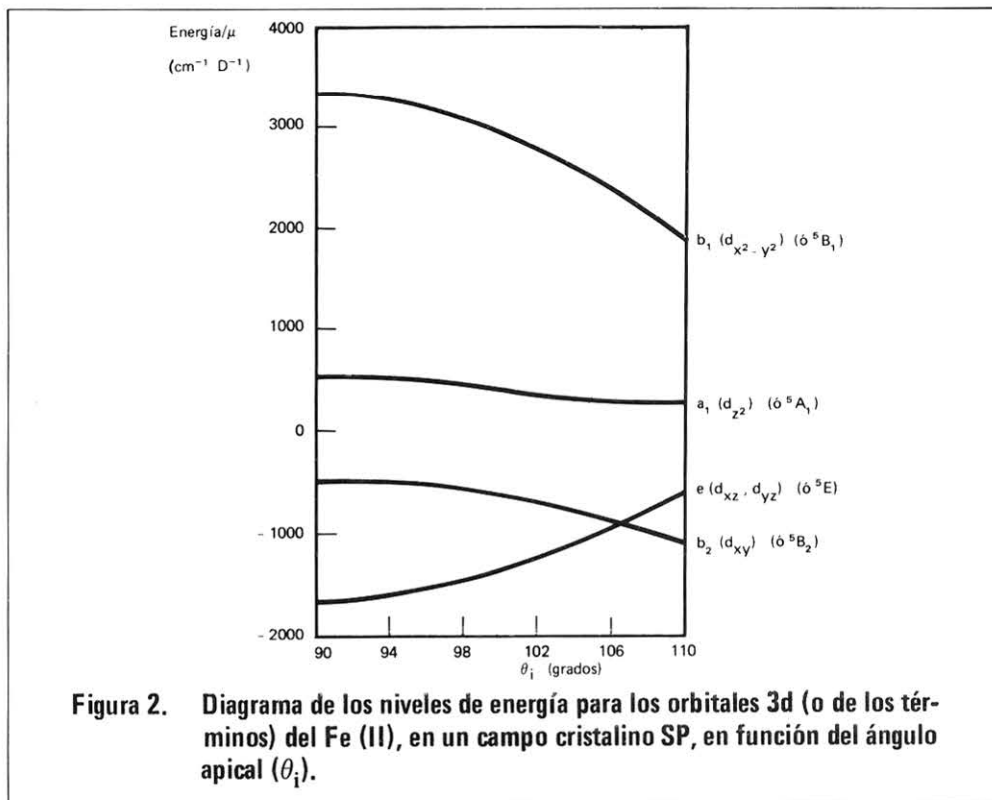


Figura 2. Diagrama de los niveles de energía para los orbitales 3d (o de los términos) del Fe (II), en un campo cristalino SP, en función del ángulo apical (θ_1).

Para el complejo FeDMTU de simetría SP distorsionada, se puede predecir tres transiciones permitidas por spin. El valor de la transición $^5B_2 \rightarrow ^5B_1$, corresponde al $10 Dq$ de una estructura SP.

Las estructuras regulares SP y octaédricas tienen el mismo valor de $10 Dq$. En nuestro caso, este valor es menor respecto a la octaédrica, lo cual es consistente con una SP distorsionada.

De la figura 2 se puede concluir que las transiciones 5E y 5A_1 , deberían aparecer en la zona del espectro vibracional. Por último, en la región de alta energía aparece un conjunto de bandas débiles (16800 , 18870 y 20200 cm^{-1}), que debido a su muy baja intensidad respecto a la transición $^5B_2 \rightarrow ^5B_1$ discutida más arriba, pueden asignarse tentativamente a transiciones prohibidas por spin.

APENDICE

Cálculo de las energías de los términos del Fe (II) en alto spin, para una pirámide de base cuadrada distorsionada.

Se determinará aquí la energía de los términos de la configuración d^6 , usando la confi-

guración d^4 , ya que ambas son análogas, pero con signo cambiado. Los cinco componentes orbitales $\psi (L, M_l, S, M_s)$ del término 5D de la configuración d^4 , y sus funciones (determinantes) respectivas, son los siguientes:

$$\begin{aligned}
 \psi (2, 2, 2, 2) &= \psi_2 = (2^+, 1^+, 0^+, -1^+) \\
 \psi (2, 1, 2, 2) &= \psi_1 = (2^+, 1^+, 0^+, -2^+) \\
 \psi (2, 0, 2, 2) &= \psi_0 = (2^+, 1^+, -1^+, -2^+) \\
 \psi (2, -1, 2, 2) &= \psi_{-1} = (2^+, 0^+, -1^+, -2^+) \\
 \psi (2, -2, 2, 2) &= \psi_{-2} = (1^+, 0^+, -1, -2^+)
 \end{aligned} \tag{1a}$$

Las combinaciones lineales de estas funciones en simetría SP transforman como¹³:

$$\begin{aligned}
 \psi_0 &: A_1 & \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_2 - \psi_{-2}) &: B_2 \\
 \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_2 + \psi_{-2}) &: B_1 & \left. \begin{array}{l} \psi_1 \\ \psi_{-1} \end{array} \right\} &: E
 \end{aligned} \tag{2a}$$

Las energías de los términos 5A_1 , 5B_1 , 5B_2 y 5E son, por lo tanto¹²:

$$\begin{aligned}
 E({}^5A_1) &= \langle \psi_0 | V_{SP} | \psi_0 \rangle \\
 E({}^5B_1) &= \langle \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_2 + \psi_{-2}) | V_{SP} | \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_2 + \psi_{-2}) \rangle \\
 E({}^5B_2) &= \langle \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_2 - \psi_{-2}) | V_{SP} | \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_2 - \psi_{-2}) \rangle \\
 E({}^5E) &= \langle \psi_1 | V_{SP} | \psi_1 \rangle = \langle \psi_{-1} | V_{SP} | \psi_{-1} \rangle
 \end{aligned} \tag{3a}$$

Sustituyendo en (3a) las expresiones de las funciones de onda de (1a), desarrollando y reordenando, se tiene:

$$\begin{aligned}
 E({}^5A_1) &= 2 [\langle d_2^+ | V_{SP} | d_2^+ \rangle + \langle d_1^+ | V_{SP} | d_1^+ \rangle] \\
 E({}^5B_1) &= \langle d_2^+ | V_{SP} | d_2^+ \rangle + 2 \langle d_1^+ | V_{SP} | d_1^+ \rangle + \langle d_0^+ | V_{SP} | d_0^+ \rangle - \langle d_2^+ | V_{SP} | d_{-2}^+ \rangle \\
 E({}^5B_2) &= \langle d_2^+ | V_{SP} | d_2^+ \rangle + 2 \langle d_1^+ | V_{SP} | d_1^+ \rangle + \langle d_0^+ | V_{SP} | d_0^+ \rangle + \langle d_2^+ | V_{SP} | d_{-2}^+ \rangle \\
 E({}^5E) &= 2 \langle d_2^+ | V_{SP} | d_2^+ \rangle + \langle d_1^+ | V_{SP} | d_1^+ \rangle + \langle d_0^+ | V_{SP} | d_0^+ \rangle
 \end{aligned} \tag{4a}$$

en que:

$$\begin{aligned}
 d_2 &\sim Y_2^2 & d_{-2} &\sim Y_2^{-2} & d_1 &\sim Y_2^1 \\
 d_{-1} &\sim Y_2^{-1} & d_0 &\sim Y_2^0
 \end{aligned}$$

donde $Y_2^{m_l}$ son los armónicos esféricos¹².

Se puede observar (Ec. (4a)) que para determinar la energía de los términos es necesario conocer el valor de integrales del tipo $\langle d_{m_l} | V_{SP} | d_{m_l} \rangle$. Estas son iguales a la energía

potencial (relativa a la de una capa d esféricamente perturbada) de los orbitales d monoelctricos en un potencial V_{SP} .

Considerando que (Ec. (3)):

$$\begin{aligned}
 E(a_1) &= H'_{33} = \langle a_1 | V_{SP} | a_1 \rangle \\
 E(b_1) &= H'_{11} = \langle b_1 | V_{SP} | b_1 \rangle \\
 E(b_2) &= H'_{55} = \langle b_2 | V_{SP} | b_2 \rangle \\
 E(e) &= H'_{22} = H'_{44} = \langle e | V_{SP} | e \rangle
 \end{aligned}
 \tag{5a}$$

y que la parte angular de la función de onda de los orbitales d en simetría SP son:

$$\begin{aligned}
 d_o &: a_1 \\
 \frac{1}{\sqrt{2}} (d_2 + d_{-2}) &: b_1 & d_1 & e \\
 & & d_{-1} & \\
 \frac{1}{\sqrt{2}} (d_2 - d_{-2}) &: b_2
 \end{aligned}
 \tag{6a}$$

Entonces, reemplazando (6a) en los elementos de matriz (5a) obtenemos:

$$\begin{aligned}
 H'_{33} + \langle a_1 | V_{SP} | a_1 \rangle &= \langle d_o | V_{SP} | d_o \rangle \\
 H'_{11} = \langle b_1 | V_{SP} | b_1 \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (d_2 + d_{-2}) | V_{SP} | \frac{1}{\sqrt{2}} (d_2 + d_{-2}) \rangle \\
 H'_{55} = \langle b_2 | V_{SP} | b_2 \rangle &= \langle \frac{1}{\sqrt{2}} (d_2 - d_{-2}) | V_{SP} | \frac{1}{\sqrt{2}} (d_2 - d_{-2}) \rangle \\
 H'_{22} = H'_{44} = \langle e | V_{SP} | e \rangle &= \langle d_1 | V_{SP} | d_1 \rangle = \langle d_{-1} | V_{SP} | d_{-1} \rangle,
 \end{aligned}
 \tag{7a}$$

de donde se puede deducir que:

$$\begin{aligned}
 \langle d_o | V_{SP} | d_o \rangle &= H'_{33} \\
 \langle d_1 | V_{SP} | d_1 \rangle &= \langle d_{-1} | V_{SP} | d_{-1} \rangle = H'_{22} = H'_{44} \\
 \langle d_2 | V_{SP} | d_2 \rangle &= \frac{H'_{11} + H'_{55}}{2} \\
 \langle d_2 | V_{SP} | d_{-2} \rangle &= \frac{H'_{11} - H'_{55}}{2}
 \end{aligned}
 \tag{8a}$$

Reemplazando las ecuaciones de (8a) en las ecuaciones de las energías de los términos (4a), se obtiene el resultado siguiente:

$$\begin{aligned}
 E(^5A_1) &= H'_{11} + 2H'_{22} + H'_{55} \\
 E(^5B_1) &= 2H'_{22} + H'_{33} + H'_{55} \\
 E(^5B_2) &= H'_{11} + 2H'_{22} + H'_{33} \\
 E(^5E) &= H'_{11} + H'_{22} + H'_{33} + H'_{55}
 \end{aligned}
 \tag{9a}$$

Desarrollando los elementos de matriz de las ecuaciones (9a) (utilizando las ecuaciones (3) y (4)) y considerando que las sumatorias $\sum_i D_{22}$ y $\sum_i D_{42}$ son nulas en todos los casos, se obtiene, después de reordenar que:

$$\begin{aligned} E({}^5A_1) &= -H_{33}' \\ E({}^5B_1) &= -H_{11}' \\ E({}^5B_2) &= -H_{55}' \\ E({}^5E) &= -H_{22}' = -H_{44}' \end{aligned} \tag{10a}$$

Como el resultado de las ecuaciones (10a) se obtuvo para la configuración d^4 , los valores de las energías para la configuración d^6 son los mismos pero con signo cambiado. Y estos valores son iguales a los de los orbitales 3d (Ec. (3)).

AGRADECIMIENTOS

R.L. y J.C. agradecen el financiamiento del Servicio de Desarrollo Científico, Creación Artística y de Cooperación Internacional de la Universidad de Chile.

J.G. agradece la beca otorgada por CONICYT para financiar sus estudios de Doctorado.

J.C. y J.G. agradecen a DIPLAN II-DICYT de la Universidad de Santiago de Chile, por la ayuda económica.

BIBLIOGRAFIA

1. GRANIFO, J., LATORRE, R. y COSTAMAGNA, J., (trabajo enviado para su publicación).
2. SAMS, J.R. y TSIN, T.S., *Inorg. Chem.*, **14**, 1573 (1975).
3. CIAMPOLINI, M. y NARDI, N., *Inorg. Chem.*, **5** (7), 1150 (1966).
4. LEVER, A.B.P., "Inorganic Electronic Spectroscopy", Elsevier Publishing Co. (1968), Cap. 4.
5. Idem, *Ibid.*, p. 388.
6. GREENWOOD, N.N. y GIBB, T.C., "Mössbauer Spectroscopy", Chapman and Hall, New York, N.Y., (1971), p. 59.
7. REIFF, W.M., *Inorg. Chem.*, **13** (1), 239 (1974).
8. PREER, J.R. y GRAY, H.B., *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 7306 (1970); CARIDE, A.O., PANEPUCCI, H. y ZANETTE, S.I., *J. Chem. Phys.*, **55**, 3651 (1971).
9. MORASSI, R., BERTINI, I. y SACCONI, L., *Coord. Chem. Rev.*, **11**, 343 (1973).
10. KARAYANNIS, N.M., OWENS, C., PYTLEWSKI, L.L. y LABES, M.M., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **31**, 2767, (1969); KARAYANNIS, N.M., BRADSHAW, E.E., PYTLEWSKI, L.L. y LABES, M.M., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 1079 (1970); BRODIE, A.M., HUNTER, S.H., RODLEY, G.A. y WILKINS, C.J., *Inorg. Chim. Acta*, **2**, 195 (1968); HUNTER, S.H., NYHOLM, R.S. y RODLEY, G.A., *Inorg. Chim. Acta*, **3**, 631 (1969).
11. LEVER, A.B.P., *op. cit.* Cap. 7.
12. BALLHAUSEN, C.J., "Introduction to Ligand Field Theory", McGraw-Hill Book Co., (1962), Cap. 4.
13. CIAMPOLINI, M., *Inorg. Chem.*, **5**, (1), 35 (1966).

PUBLICACIONES DEL AREA QUIMICA APARECIDAS EN "CONTRIBUCIONES CIENTIFICAS Y TECNOLOGICAS"

Nº 1 Area de Química I

Contenido:

- "Investigaciones de procesos industriales con aplicación de trazadores radiactivos", por W. Pippel.
 - "Errores en la aplicación del método diferencial a reactores operados a conversión finita", por H. Massaldi y J. Maymó.
-

Nº 4 Area de Química II

Contenido:

- "Principios tóxicos de Solanum malacoxylon Sentner, I. Acción de fracciones separadas por extracción con solventes selectivos sobre el metabolismo fosfo-cálcico y tejidos blandos del conejo", por B.K. Cassels, F.M. Rossi, M.E. Dallorso, H. Daskal y A. Leiva.
 - "Alcaloides de Sophora Tetraptera, sensu Reiche, I. Aislamiento de citisina, metilcitisina y matrina de las semillas", por A. Urzúa y B.K. Cassels.
-

Nº 5 Area de Química III

Contenido:

- "Aplicaciones de la complexometría a la química analítica, I. Determinación de cobre, hierro y aluminio utilizando la técnica por precipitación homogénea", por Pedro Mladinic.
 - "Errores debidos a gradientes de temperatura en estudios de cinética catalítica", por Saúl E. Bercovich y Jaime A. Maymó.
 - "Análisis de los aceites de semillas de sophora macrocarpas y de sophora tetraptera, sensu reiche", por A. de Mayo y B.K. Cassels.
-

Nº 6 Area de Química IV

Contenido:

- "Estudio de la transferencia de calor en tubos con promotores de turbulencia", por Carlos Tippmann Gimpel.
 - "Distribución de cobre entre aleaciones de cobre-oro y escorias fayalíticas saturadas en sílice", por N.P. Santander y J.M. Toguri.
 - "Oxidación del yoduro cuproso", por Ernesto Pérez de Arce.
-

Nº 7 Area de Química V

Contenido:

- "Determinación espectrofotométrica de arsénico con dietil-ditiocarbamato de plata", por P.A. Mladinic y Patricio Cuevas M.
 - "Efectos de los sustituyentes en el mecanismo de la sustitución nucleofílica aromática catalizada por bases", por M. Teresa Varnelo y Eugenio Sanhueza.
-

Nº 8 Area de Química VI

Contenido:

- "Uso y principios activos de brebajes alucinógenos del Ucayali y del Amazonas Peruano", por María Cristina Delgado, A. Urzúa y B.K. Cassels.
- "La radioactividad del Salitre Potásico y las posibilidades de su aprovechamiento tecnológico", por Helmut Loeffler.

Nº 14 Area de Química VII

Contenido:

- “Aprovechamiento de los yacimientos de sal en el Salar de Atacama”, por Mario Inalaf, Rubén Fuentealba y Sergio Acevedo.
- “Dispersibilidad y depresión de molibdenita”, por Juan Luis Gautier y Jorge Goldfarb.
- “Copolimerización de metacrilato de metilo y oxígeno”, por M. Pérez, C. Vila, R. Moreno, E. Abuin y E.A. Lissi.
- “Alcaloides de Rhamnaceae Chilenas, I.”, por René Torres G. y Eduardo Sánchez B.
- “Alcaloides de Fagara Mayu”, por René Torres y Bruce K. Cassels.
- “Aislamiento de Diosgenina de Solanum tomatillo”, por R. Morales, A. Urzúa y B.K. Cassels.

Nº 16 Area de Química VIII

Contenido:

- “Polisacáridos solubles de algas chilenas I. El Fucoidano de la *Lessonia Flavicans*”, por Luis H. Villarroel y Alberto Zanlungo.
- “Componentes esteroideos de *Solanum Pinnatum*”, por A. Urzúa y B.K. Cassels.
- “Triterpenos de Rhamnaceae Chilenas, I.”, por René Torres G. y Eduardo Sánchez B.
- “Algunos constituyentes de hojas de *Aristolelia Chilensis* (Mol) Stuntz”, por René Torres G. y Jorge H. Comin.

Nº18 Area de Química IX

Contenido:

- “Polisacáridos de algas chilenas. Estudio sobre *Iridaea Ciliata*”, por Betty Matsuhiro y Alberto Zanlungo C.
- “Síntesis de 1,3,6-tri-O-p-Toluensulfonil-D-manitol”, por Alberto Zanlungo C. y G.E. Mc Casland.
- “Aislamiento de (+)-reticulina de *Cryptocarya alba*”, por A. Urzúa R. Torres y B.K. Cassels.
- “Triterpenos de *Kageneckia oblonga*”, por B.K. Cassels, A. Urzúa, M. Cortés y J.A. Garbarino.
- “Síntesis de pentacarbonildiisotiocianatomolibdeno (II), $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{NCS})_2$ ”, por C.L. Vargas, J. Granifo, J.A. Costamagna.

Nº 19 Area de Química X

Contenido:

- “Coeficiente de actividad de electrolitos fuertes en soluciones concentradas acuosas”, por Horacio Correa H. y Juan H. Vera Gandulfo.
- “Correlaciones termodinámicas de equilibrio en soluciones acuosas concentradas”, por Ricardo Vega V. y Juan Vera G.
- “Interpretación de espectros ultravioletas visibles de complejos de hierro (III) con ácidos hidroxámicos”, por R. Sariego y J.A. Costamagna.

Nº 21 Area Química XI

Contenido:

- “Mecanismo de reacción fotoquímica del $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ”, por J. Granifo y G. Ferraudi.
- “Discusión de un posible mecanismo en la cinética de transformación del estado fundamental en el complejo perclorato de hexakis N,N'-díciclohexiltiourea hierro (II)”, por R. Latorre C. y J.A. Costamagna M.
- “Fotoquímica de compuestos de coordinación con ligantes macrocíclicos tetraaza, I descomposición del complejo de cobre (II) y níquel (II) con el ligante 5,7,7,12,14,14-hexametil-1,4,8,11 tetraazaciotetradeca-4,11-diene en solución acuosa”, por Guillermo Ferraudi C.

Nº 28 Area de Química XII

Contenido:

- "Polisacáridos de algas chilenas IV. El galactano sulfatado de la *grateloupia lanceola*", por P. Baeza E. y B. Matsuhiro Y.
- "Las conformaciones de la zizifina D. en solución", por C.J. Chang, B.K. Cassels, J. Comin y E. Sánchez.
- "Bases débiles de *laurelia novae-zelandiae*. Una nota de advertencia sobre las asignaciones de R.M.N. en oxoaporfinas", por A. Urzúa y B.K. Cassels.
- "Reacciones de la dietil hidroxil con radicales libre", por E. Abuin, M.V. Encina, S. Díaz y E. Lissi.
- "Polimerización del metacrilato de metilo en presencia de poliestireno", por E. Abuin, E. Lissi y A. Márquez.
- "Síntesis y espectros infrarrojos de complejos entre carbonilos metálicos y tioureas sustituidas", por A.M. Fuentes, J. Cordero P., J. Granifo A., J. Costamagna M. y G. González M.
- "Reacciones de Xantatos de níquel (II) con fosfinas terciarias", por J.H. Zagal y J.A. Costamagna M.

Nº 33 Area Química XIII

Contenido:

- "Efecto Gel en la Polimerización Vinílica", por Elsa Abuin y Eduardo Lissi.
- "Fotopolimerización Sensitizada por compuestos carbonílicos", por M.V. Encina y E. Lissi.
- "Estudio de propiedades Físico-Químicas de $MnCo_2O_4$ de estructura espinela preparada a baja temperatura", por Juan Luis Gautier.
- "Algunas características de los films anódicos de Oxido de aluminio producidos sobre aleación 3003 en tetraborato de amonio", por Guillermo Pastore W. y John C. Banter.
- "Estudio comparativo de modelos de adsorción gas-sólido", por R. Schifferli, S. Martínez, S. Montes, M. Inalaf y J. Cortés.
- "Cumarinas y alcaloides de *fagara mayu*", por R. Torres y B.K. Cassels.
- "Transformaciones del estado fundamental orbital en complejos de hierro (II) de alto spin. Comportamiento del $[Fe(H_2O)_6] (ClO_4)_2$ y $[Fe(N,N' - Dibutiltiourea)_6] (ClO_4)_2$ con la temperatura", por Ramón Latorre de la Cruz, Juan Costamagna Martra y Pedro Navia.

Nº 35 Area Química XIV

Contenido:

- "4-hidroxinornantenina, una noraporfina 4-hidroxilada", por A. Urzúa y B.K. Cassels.
- "Polisacáridos de algas chilenas V-Composición del agar de *Gelidium filicinum*^{1,2}", por Alberto Zanlungo.
- "Metabolitos secundarios de *Berberis buxifolia*", por V. Fajardo, A. Urzúa, R. Torres y B.K. Cassels.
- "Polisacáridos solubles de algas del litoral chileno VI. Composición del polisacárido de *Chondrus canaliculatus*", por Betty Matsuhiro Y., Silvia Reyes R. y Alberto Zanlungo C.
- "Calafatina, una bisbencilisoquinolina novedosa", por V. Fajardo, A. Urzúa y B.K. Cassels.
- "Polisacáridos de algas del litoral chileno VII. Determinación espectrométrica de 3,6-anhidro galactosa en polisacáridos de algas rojas", por Betty Matsuhiro Y. y Alberto Zanlungo C.
- "Polisacáridos solubles de algas del litoral chileno VIII. Monosacáridos neutros de *Glossophora kunthii* y *Coipomenia sinuosa*", por María E. Gutiérrez F., Betty Matsuhiro Y., Ximena Peña E. y Alberto Zanlungo C.

- “Estudios de resonancia magnética nuclear protónica y de carbono-13 de metil (metil-D-galactosid)uronatos y sus derivados acetilados”, por G.G. Dutton, B. Matsuhira y A. Zanlungo.
- “Estudio de R.M.N. protónica de metilgalactofuranósidos y de sus derivados acetilados”, por Alberto Zanlungo C.
- “Estudios de resonancia magnética nuclear de ^1H y de ^{13}C de derivados peracetilados de α - y β -metil-D-galactopiranosidos”, por Betty Matsuhira, Alberto Zanlungo y María Pieber.

Nº 39 Area Química XV

Contenido:

- “Aislamiento de dos flavonoides y una nueva cromona de la corteza de eucryphia cordifolia”, por S. Sepúlveda, S. Delhvi, B.K. Cassels, R. Tschesche y E. Breitmaier.
- “Degradación de macromoléculas. Parte I. Expresiones cinéticas para procesos sin transferencia de cadena”, por E. Lissi G.
- “Velocidad de reacción entre aminas y radicales tert-butoxi”, por M.V. Encina, S. Díaz y E.A. Lissi.
- “Voltametría cíclica de ftalocianinas metálicas solubles adsorbidas sobre electrodos de oro y platino”, por José Zagal M.
- “Síntesis de pentacarboniltioacetamidungsteno (0) y sus reacciones con halógenos”, por M. Garrido E. y J. Granifo A.
- “Modelos inorgánicos de interés biológico. Propiedades espectroscópicas y electroquímicas de complejos de níquel (II) y cobre (II) con ligantes macrociclos sintéticos”, por Edwin Cross-Buchanan, Gabriela Stranger y Juan Costamagna.

Nº 41 Area Química XVI

Contenido:

- “Una nueva saponina aislada de Verbascum phlomoides L.”, por S. Sepúlveda y R. Tschesche.
- “Determinación parcial de la estructura de un nuevo fitoesterol aislado de las flores de Verbascum phlomoides L. por métodos espectroscópicos”, por S. Sepúlveda, S. Delhvi y R. Tschesche.
- “Isómeros rotacionales en tioureas. Parte I. Estudio de la N N²-di-t- butiltiourea y sus complejos con los hexacarbonilos de cromo y tungsteno”, por A. Garrao, M. Pieber, F. Díaz S., J. Granifo y J. Costamagna.
- “Isómeros rotacionales en tioureas. Parte II. Estudio de la tiourea, tetrametiltiourea, N N²-di-p- toltiourea y sus complejos con hexacarbonilo de cromo”, por A. Garrao, M. Pieber, J. Granifo y J. Costamagna.
- “Reacción entre 1, 3, 5-triaza-7- fosfaadamantano y cloruro de cobre (II)”, por Juan E. Forster M. e Irma N. Carcovic E.

Nº 48 Area Química XVII

Contenido:

- “Composición del agua de lluvia de Santiago”, por T. Cáceres, M.A. Rubio y E. Lissi.
- “Estabilización de monómeros vinílicos por dietil-hidroxil amina”, por S. Díaz, T. Cáceres, J. Aravena y E. Lissi.
- “Aislamiento, determinación estructural y síntesis de un nuevo alcaloide β - carbolínico”, por F. Faini, M. Castillo y R. Torres.
- “Polisacáridos de algas chilenas XI. El galactano sulfatado “tipo agar” de ceramium pacificum”, por E. Barrientos y B. Matsuhira.

- “Electrocatalisis de la electrooxidación de la hidracina sobre ftalocianinas adsorbidas sobre un electrodo de grafito. Parte I”, por J.H. Zagal.
 - “Efectos electrocatalíticos del cobalto ftalocianina tetrasulfonato en la oxidación anódica de cisteína”, por J. Zagal, C. Fierro y R. Rozas.
 - “Estudio IR de la adsorción de acetato de metilo sobre aerosil”, por R. Schifferli y J. Cortés.
 - “Determinación de la distribución de corriente en celdas con electrodos circulares de razón cátodo/ánodo = 0,29”, por E. Trollund y J.L. Gautier.
-

Número Especial Area Química

Contenido:

- “Aspectos cinéticos de la formación del smog fotoquímico”, por Eugenio Sanhueza y Eduardo A. Lissi.
-