

SECCION A : QUIMICA

PREPARACIÓN Y PROPIEDADES DE LOS COMPLEJOS DE COBRE CON LIGANDOS QUELANTES

J. Angulo-Cornejo

Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Facultad de Química e Ingeniería Química
Departamento de Química Inorgánica
Ciudad Universitaria, Av. Venezuela s/n, Lima-100-Perú.

Abstract: By 1999, the world production of copper consist in 80% from poor ores, with metal contents under 2%. This becomes in research efforts to develop alternative ways to pyrometallurgic processes, as hydrometallurgic extraction processes. Since the presentation of the first comercial extractant in the market 30 years ago (LIX 63), the research is oriented to study properties such as selectivity, kinetics and solubility at different pH values. Copper, due to its electronic configuration and different oxidation states form complexes, in which the ligands must have a specific selectivity and stability in organic phase. In the experimental part of this work, Cu(I) and Cu(II) complexes are studied with anionic and neutral quelant ligands, in accord with their stereochemical characteristics.

Key words: Complexes, quelants, ligands, hydrometallurgic processes, selectivity.

Resumen: En 1999, la producción mundial de cobre se basa en un 80% en minerales pobres, cuyo contenido de metal está por debajo del 2%. Esto ha orientado los esfuerzos de investigación hacia el desarrollo de vías alternativas a los procesos pirometalúrgicos, como son los procesos de extracción hidrometalúrgicos. Desde la aparición de los primeros extractantes comerciales en los mercados hace 30 años (LIX 63), la investigación se orientó hacia el estudio de propiedades tales como selectividad, cinética y solubilidad a diferentes valores de pH. El cobre, debido a su configuración electrónica y a sus diferentes estados de oxidación, forma complejos en los cuales los ligandos deben tener una selectividad específica y estabilidad en la fase orgánica. En la parte experimental de este trabajo, se estudian complejos del Cu(I) y Cu(II) con ligandos quelantes aniónicos y neutros, de acuerdo a sus características electroquímicas.

Palabras clave: Complejos, quelantes, ligandos, procesos hidrometalúrgicos, procesos pirometalúrgicos, selectividad.

INTRODUCCIÓN

Una de las principales fuentes de ingreso del Perú son las relacionadas con la industria minera, mas aún cuando casi todos los metales de la tabla periódica están contenidos en los minerales peruanos, entre los cuales podemos mencionar los minerales de vanadio, bismuto, cinc, estaño, cobre, tungsteno, oro, plata, mercurio, uranio, molibdeno, plomo, antimonio, hierro y manganeso. Para efecto del presente trabajo se ha elegido al cobre por ser el más importante de los recursos que el Perú exporta.

El cobre natural se encuentra en diversas parte del mundo y fue usado por el hombre a través de todo el desarrollo de la civilización. Los egipcios son recordados por ser los primeros capaces de preparar y obtener el cobre metálico por reducción de los minerales de cobre (p.e. malaquita) con carbón de leña. Poco después aparece la aleación de bronce (cobre-estaño) y se inicia el desarrollo de la edad de bronce.

La edad de bronce se extendió y alcanzó su cumbre durante el imperio romano el mismo tiempo que el latón. La aleaciones de cobre fueron después enteramente necesarias en todos los campos de la vida humana (armas, útiles domésticos, acuñación de monedas, arquitectura, etc) con lo que se incrementó el consumo de este metal. El cobre metálico juega un rol particular en el advenimiento de la electricidad y se conoce que el mayor consumo de la producción de cobre esta en la industria eléctrica.

Actualmente, el cobre es obtenido a partir de sus minerales. En el mundo existen mas de 160 minerales que contienen cobre, pero muchos de los minerales ricos en este metal están siendo agotados y alrededor del 80% del cobre es ahora obtenido a partir de minerales pobres¹, en los cuales el cobre se encuentra en una proporción por debajo de 2%. El enriquecimiento de los minerales pobres para la producción de cobre requiere del desarrollo de

investigaciones en la búsqueda de caminos alternativos a los procesos pirometalúrgicos. Es por esta razón que los procesos de extracción llamados en general como procesos hidrometalúrgicos son los que predominan en la actualidad, debido a que pueden ser utilizados no solamente para la extracción de cobre a partir de minerales pobres, sino también para la extracción de otras fuentes alternativas, como por ejemplo de las materiales de desecho.

Hace tres décadas se introdujo el primer extractante de uso comercial² en los procesos de extracción con solventes. Este extractante fue designado específicamente para la extracción por solventes del cobre lixiviado, el cual fue conocido comercialmente como LIX 63. Este reactivo reportado como 5,8-dietil-7hidroxi-6dodecanona oxima, fue rápidamente sustituido por el LIX64 el cual permite trabajar mejor por su funcionabilidad a diferentes valores de pH y por su mayor selectividad para el cobre sobre el hierro, pero estas extracciones son cinéticamente lentas.

El LIX64 (2-hidroxi-5-dodecilbenzofenona oxima) fue posteriormente modificado por cambio del dodecil-sustituyente en la posición 5 por el sustituyente nonil (LIX-65) y por adición del cloro en la posición 3 del anillo bencénico (LIX-70).

Las desventajas de los extractantes LIX individuales en el plano industrial condujeron a la utilización de mezclas de extractantes, en lugar de las individuales. El extractante KELEX el cual esta basado en el esqueleto del 7-alquenil-8-hidroquinolina fue introducido en los años sesenta y fueron también usados a nivel industrial. Los ejemplo mostrados de pruebas industriales o el uso de extractantes conjuntamente con otros reactivos (p.e ácido quinaldínico, derivados de la salicilaldoxima) los cuales son mencionados potencialmente como adecuados extractantes tienen en común de ser todos ligandos quelatantes, de manera que los estudios de los complejos de cobre (II) con ligandos quelatantes, ha sido motivo de muchas investigaciones³.

Los proceso de extracción como un camino para obtener cobre (u otros metales) está generalmente limitado por algunas propiedades de los extractantes usados, como son la selectividad, cinética de la extracción y solubilidad a diferentes valores de pH, además del costo.

Existen algunas otras razones para incrementar el interés de los químicos en el campo de la hidrometalurgia. El gran consumo de metales acelera el agotamiento de las fuentes minerales e incrementa los precios de los minerales conjuntamente con el gran incremento de desechos producidos, lo que nos conduce a concluir que alrededor del 60% de todo el cobre consumido ahora, pueda ser recuperado en el futuro.

La recuperación del cobre y otros metales a partir de desechos introducirá nuevas tareas de extracción selectiva de soluciones que contengan un amplio rango de metales.

La química del cobre es una de las partes mas ricas de toda la química de coordinación; ésta riqueza está relacionada con las siguientes propiedades del átomo de cobre:

- 1.- El cobre es miembro del grupo 3d de los metales de transición con una configuración electrónica $3d^{10} 4s^1$ y presenta dos estados de oxidación relativamente estables Cu(I) ($3d^{10}4s^0$) y Cu(II) ($3d^9 4s^0$) y un estado de oxidación poco estable Cu(III) ($3d^84s^0$)
- 2.- El cobre (I) es un ácido suave y el cobre (II) se encuentra en los linderos de ácido suave y duro de acuerdo con la teoría de ácidos y bases suaves y duros (HSAB), razón por la cual existe un gran número de compuesto de cobre (II) con ligandos que contienen átomos donantes suaves y/o duros.
- 3.- Los compuestos de coordinación del cobre presentan una gran variedad de números de coordinación y en adición a ello, presentan una variedad de formas (o deformaciones de las formas regulares) de los poliedros de coordinación típicos para todos los números de coordinación. Esto se debe (7) a la influencia del llamado efecto de John Teller.
- 4.- Todas las propiedades pueden ser observadas, no solamente en complejos mononucleares sino también en complejos polinucleares de cobre.

Por otra parte existe algunos requerimientos específicos en las propiedades de los ligandos que son considerados como potencialmente aplicables en los procesos hidrometalúrgicos.

Las siguientes propiedades son de gran importancia:

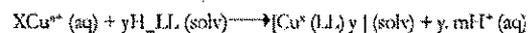
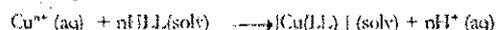
- 1.- La alta selectividad de los complejos metálicos con los ligandos usados es necesaria, por que los procesos hidrometalúrgicos son realizados en soluciones diluidas que contienen el metal a bajas concentraciones. Debido al efecto quelato, los complejos metálicos con ligandos quelatantes son usualmente más estables que los ligandos monodentados.
- 2.- Una buena estabilidad del complejo metálico en "fase orgánica" es necesaria para la extracción desde la "fase acuosa". Los complejos metálicos moleculares son más solubles en solventes orgánicos que los complejos iónicos, de manera que la saturación de la carga del metal por el ligando quelatante es preferido a la formación de mezclas complejas con el ligando.

La baja polaridad del complejo y la presencia de algunos grupos hidrofóbicos sobre el ligando puede incrementar la solubilidad en fase orgánica.

- 3.- En adición a los requerimientos arriba mencionados para las propiedades química de los extractantes, existen otras que se basa en la seguridad, la ecología y los aspectos económicos para su utilización. Finalmente debemos destacar la toxicidad del disolvente como un aspecto importante, si se requiere dar una aplicación industrial, además de determinar la estabilidad del extractante respecto a la descomposición en medio ácido.

COMPLEJOS MOLECULARES DE COBRE(II) CON LIGANDOS QUELANTES

La formación de complejos en los procesos de extracción del cobre, puede ser descrito por las siguientes ecuaciones:



Donde, LL = ligando quelatante aniónico y HLL o H_mLL_m corresponden a los ligandos neutros; donde $n = 1, 2$ y $x.n = y.m$.

Las expresiones anteriores muestran las variables estequiométricas, las cuales están basadas en una relación mutua entre el estado de oxidación del cobre y el número de hidrógenos ácidos en la molécula del ligando, aún cuando estas ecuaciones no relacionan las potencialidades de otras propiedades del ligando (p.e número de átomos donantes, geometría, etc) y otras propiedades del átomo central (p.e. número de coordinación, capacidad de formar diferentes poliedros de coordinación). Generalmente se dice que los extractantes son ligandos quelantes, los cuales forman con el átomo central complejos electroneutrales estables, de buena solubilidad en solventes no polares y su composición puede ser expresada por la fórmula $[\text{Cu}_x(\text{LL})_y(\text{solv})_z]$.

ASPECTOS ESTEREOQUÍMICOS DE COMPLEJOS MOLECULARES DE COBRE (II) CON LIGANDOS QUELANTES

La química de coordinación del cobre (II) es muy conocida, por la presencia de variados números de coordinación para la gran variabilidad de los poliedros de coordinación y de las diferentes deformaciones de los poliedros de coordinación, los cuales fueron explicados en términos de la plasticidad^{5,6} del cobre(II). Los poliedros de coordinación más frecuentes pueden resumirse en la siguiente tabla:

Número de coordinación

Poliedro regular símbolo IUPAC

Poliedro derivado (grupo Puntual)

1. Octaedro OC-6*

1.1 Bipiramide cuadrada (D_4h)

1.2 Bipiramide cuadrada comprimido (D_4h)

1.3 Octaedro cis distorsionado (C_2)

1.4 Octaedro distorsionado rombicamente (D_2h)

1.5 Octaedro distorsionado Trigonalmente (D_3)

2. Bipiramide trigonal TBPY-5*

2.1 Bipiramide trigonal alargada (D_3h)

2.2 Bipiramide trigonal comprimida (D_3h)

2.3 Bipiramide trigonal cis distorsionada (C_2)

3. Piramide cuadrada SPY-5*

3.1 Átomo central fuera del plano (C_4v)

3.2 Piramide cuadrada distorsionada (C_2v)

4.- Tetraedro T-4*

4.1 Tetraedro comprimido (D_2d)

5.- Cuadrado coplanar Sp-4*

5.1 Cuadrado tetraédricamente distors. (D_2d)

5.2 Cuadrado cis-distorsionado (C_2v)

* Símbolo del Poliedro de coordinación según IUPAC (1995)

EL análisis de los datos estructurales del sistema CAMBRIDGE STRUCTURAL DATABASE SYSTEM (CSDS) han mostrado que, los ligandos quelatantes con átomos de oxígeno donantes⁸⁻²¹ predominan sobre los ligandos que tienen otros átomos donantes²²⁻²⁵ (N,S,Se, etc), asimismo un gran número de complejos con ligandos que tienen átomos de oxígeno y nitrógeno donantes combinados²⁶⁻³⁰ fueron observados. La mayoría de estos ligandos pueden derivarse de los ligandos oxígenos donantes, reemplazando el =O por =NH, o -OH por -NH₂.

Este reemplazo puede ser por ejemplo realizado por condensación de las cetonas o aldehídos con aminas primarias de manera que puedan formar bases de Schiff³¹⁻³⁷

ASPECTOS ESTEREOQUÍMICOS DE COMPLEJOS MOLECULARES DE COBRE (I) CON LIGANDOS QUELANTES.

La química de coordinación del cobre (I) es en contraste al cobre (II) limitado por la preferencia a pequeños números de coordinación (tres o cuatro) y a un número reducido de poliedros de coordinación comunes. Las formas de los poliedros de coordinación no muestran gran variabilidad y esto se puede explicar por la rigidez de la configuración electrónica 3d¹⁰4s⁰ comparada con la plasticidad de la configuración del Cu(II) (3d⁹4s⁰). Una característica especial es que los complejos de cobre (I) forman frecuentemente Clusteres (jaulas), es decir complejos polimétricos homonucleares.

El análisis estructural obtenido por el Cambridge Structural Database System ha mostrado que los complejos de cobre (I) con ligandos quelantes son poco comunes si lo comparamos con los complejos del cobre (II) y los ligandos quelantes moleculares son dominantes sobre los ligandos aniónicos. El átomo de cobre (I) es un ácido muy suave y prefiere ligandos que contienen átomos donantes suaves³⁸.

OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

Considerando las orientaciones de las investigaciones de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos sobre la base de las grandes necesidades del Perú y basados en el análisis del estado actual de las posibilidades de la

química de coordinación para su aplicación en la industria; las metas y objetivos generales presentan dos aspectos, el estudio teórico y práctico en el campo de la química de coordinación que conduzca a nuevas ideas, conocimiento, información y experiencias aplicables en el desarrollo de futuras investigaciones en nuestra universidad.

La mayor aspiración de este trabajo fue obtener algunos resultados nuevos, para comprender mejor las relaciones entre el átomo central de cobre (plata y oro) y las propiedades de las moléculas de los ligandos, los cuales influyen en la estructura y otras propiedades de la molécula del complejo. Los objetivos postulados en esta investigación son:

- 1.- En estudios teóricos de los complejos de la triada del cobre, por análisis de la literatura relacionada con los complejos de ligandos quelantes y sobre esta base formular objetivos particulares de estudio.
- 2.- Llevar a cabo, a nivel práctico el estudio de experiencias en la preparación de ligandos y sus complejos, utilizando diferentes técnicas para la caracterización de los compuestos preparados.

Los objetivos particulares de esta investigación son:

- 1.- Estudios de complejos de cobre con los derivados de las aciltioureas, como ligandos potencialmente quelantes capaces de formar especies aniónicas. Para este fin se ha dividido el trabajo en 3 partes :
 - a) Preparación de ligandos O,S-donantes, la formación de sus complejos con el cobre (o la triada del cobre) y el estudio de las propiedades de los compuestos preparados.
 - b) Preparación de ligandos derivados de la aciltiourea, los cuales puedan ser capaces de formar complejos polinucleares y el estudio de sus complejos.

algunos complejos con $R^1 = H$ puede ser explicada de acuerdo con las propiedades, como resultados de la ionización del átomo de hidrógeno.

CONCLUSIONES

A partir de los datos estructurales de complejos conocidos de fórmula general $[Cu_x(LL)_y(solv)_z]^2$ concluimos en lo siguiente :

1.- Los átomos de oxígeno donantes son dominantes sobre el grupo de ligandos quelantes capaces de formar complejos moleculares. Otros posibles átomos donantes son el nitrógeno, sulfuro o su combinación mutua. Un gran número de complejos con ligandos que contienen la combinación de oxígeno y nitrógeno donantes fueron observados. Muchos de estos ligandos pueden ser derivados a partir del oxígeno donante contenido en los ligandos por reemplazo de $=O$ por $=NH$, o $-OH$ por $-NH_2$.

2.- La conclusión estructural obtenida para este tipo de ligandos quelatantes es que la coordinación cuadrada coplanar es la más favorable. Los poliedros Piramidal cuadrada o bipiramidal pueden ser obtenidos por una interacción mutua de las unidades estructurales del solvente.

Sobre la base del análisis estructural, fueron estudiados complejos con los siguientes ligandos :

- a) El tipo 1, 1'-disustituido-3-benzoiltiurea.
- b) El tipo tereftaloil-bis(tiurea)
- c) El tipo 1-monosustituido-3-benzoiltiurea.

La preparación y las propiedades de los complejos de cobre(II) han sido estudiados, obteniéndose los siguientes resultados :

1.- La serie de ligandos tipo benzoiltiurea de fórmula general $C_6H_5CONHCNR^1R^2$ (cuya abreviación es $H(R^1R^2-btu)$ donde $R^1 = R^2 = Et, i-Bu, Ph$; para $R^1 = H, R^2 = Et, i-Bu, Ph, o-PhOH, m-PhOH, p-PhOH, p-PhCOOH, p-PhOMe, CH_2Ph$) y la pequeña serie $R_2N-CS-NH-CO-(p-C_6H_4)-CO-NH-CS-NR_2$ (cuya abreviatura

es $H_2(R-tftu)$ donde $R = Et, i-Bu$) fueron preparados y caracterizados por análisis elemental, espectros-copia infrarroja; además fueron estudiadas sus reacciones con el acetato de cobre(II). La pureza de los ligandos fueron controladas por la determinación del punto de fusión.

2.- Los complejos de estequiometría $Cu(R^1R^2-btu)_2$ fueron preparados y caracterizados por análisis elemental, espectroscopía infrarroja visible, espectroscopía EPR y por mediciones de la susceptibilidad magnética, donde $R^1R^2 = Et, i-Bu, Ph$; para $R^1 = H, R^2 = o-PhOH$. Los complejos de estequiometría 1 : 1 fueron preparados con los ligandos $H(R^1R^2-btu)$ donde :

$R^1 = H, R^2 = Et, Ph, o-PhOH, p-PhCOOH, p-PhOMe, CH_2Ph$. Con los ligandos $H_2(R-tftu)$ (tereftaloilbis (tiurea)) donde $R = Et, i-Bu$ se han preparado complejos con estequiometría $Cu(R-tftu)$.

3.- Las propiedades de los complejos preparados de estequiometría $Cu(R^1R^2-btu)_2$ y $Cu(tftu)$ son consistentes con la coordinación ecuatorial propuesta para los ligandos quelantes aniónicos. La inesperada estequiometría 1 : 1 para algunos complejos con $R^1 = H$ puede ser explicada de acuerdo a las propiedades, como resultado de la ionización del átomo de hidrógeno.

4.- En general todos los análogos sintéticos, forman complejos de cobre con estequiometría $Cu(LL)_2$, cuyas propiedades son consistentes con la estructura cuadrada coplanar, propuestas para este tipo de ligandos.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- A.G. Masey, N.R. Thompson, B.F.G. Johnson and R. Davis, *The Chemistry of Copper, Silver and Gold, in comprehensive Inorganic Chemistry, vol. 17* Pergamon Press, Oxford 1975.
- 2.- A.W. Ashbrook, *Coord. Chem. Rev.* **16**, 285 (1975)
- 3.- P. Mühl, K. Gloe; L. Beyer; F. Dietze and E. Hoyer, *Z. Chem.*, **26**, 81 (1986)
- 4.- R.C. Mehrotra; R. Bohra and D.P. Gaur, *Metal β-diketonates and Allied derivatives*, Academic Press, London 1978.
- 5.- J. Gazo; I.B. Bersuker; J. Garaj; M. Kabesova; J. Kohout; H. Langfederová; M. Melnik; M. Serator and F. Valach; *Coord. Chem. Rev.*, **19**, 243 (1976)
- 6.- J. Gazo; R. Boca; E. Jona; M. Kabesova; J. Macaskova and J. Sima, *Coord. Chem. Rev.* **43**, 87 (1982)
- 7.- G. Wilkinson (editor), *Comprehensive Coordination Chemistry, vol. 5*, Pergamon Press, Oxford 1988.
- 8.- G.A. Barclay and A. Cooper, *J. Chem. Soc.* 1965, 3746
- 9.- M. Hon; C.E. Peluger and R.L. Belford, *Inorg. Chem.*, **5**, 516 (1966)
- 10.- M. Blackstone, J. Van Thuijl and C. Romers, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **85**, 557 (1966)
- 11.- W.H. Watson and W.W. Holey, *Crot. Chem. Acta* **57**, 467 (1984)
- 12.- J. Robertson and R. Truter, *J. Chem. Soc. A*, 309 (1967)
- 13.- A. A. Aruffo, L.D. Anderson, E. C. Lingafelder and V. Schomaker, *Acta Cryst.* **C39**, 201 (1983)
- 14.- J.W. Carmichel, L.K. Steinrauf and R. L. Belford, *J. Chem. Phys.* **43**, 3959 (1965)
15. L.C. Mondenbach; F.R. Fronczek, E. W. Berg and T.C. Taylor, *Inorg. Chem.* **22** (1985)
16. L.C. Mondenbach; F. R. Fronczek, E. W. Berg and T.C. Taylor, *Inorg. Chem.* **4083** (1983)
17. J.A. Pretorius and J. C. A. Boeyens, *J. S. Afr. Chem. Inst.* **30**, 153 (1977)
18. A. W. Maverick and F.E. Klavetter, *Inorg. Chem.*, **23**, 4129 (1984)
19. R.L. Lintvedt, M. D. Glick, B. K. Tomlonovic, D. P. Gavel and J. M. Kuszaj, *Inorg. Chem.* **15**, 1633 (1976)
20. C.J. Evenhuis, M. A. Hitchman, R. G. McDonald, D. M. L. Goodgame, E. Kwiatkowski, U. Dettlaff-Weglikowska, C. Pakamatchai and A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 943 (1984)
21. C.J. Evenhuis, M. A. Hitchman, R.G. McDonald, D. M. L. Goodgame, E. Kwiatkowski, U. Dettlaff-Weglikowska, C. Palawatchai and A.H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 943 (1984)
22. C. J. Brown, *J. Chem. Soc. A*, 2488 (1968)
23. N. Matsumoto, N. Inmaizumi and Ohyoshi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 3170 (1982)
24. K. Henrick and P. A. Kaster, *Inorg. Chim. acta* **47**, 47 (1981)
25. D. Losman, L.M. Engelhardt and M. Green, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **9**, 791 (1973)
26. C.P. Nash and W.P. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 1319 (1969)
27. L. Altolini, L.T. Bataglia, A.G. Corradi, G. Marconrigiano, L. Menabue, G. C. Pellacani, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 1369 (1985)
28. G.C. Aleksandroev and Yu.T. Struchkov, *Zh. Strukt. Khim.*, **16**, 288 (1975)

- 29 G. A. Barclay F.S. Stephens, J. Chem. Soc. , 2027 (1963)
- 30 F.S. Stephen, J. Chem. Soc. A, 2377 (1970)
- 31 E.A. Baker, D. Hall and T.N. Waters, J.Chem. Soc. A , 680 (1966)
- 32 G. Marongui and E.C. Lingafelder, *Acta Cryst.* **B27**, 1195 (1971)
- 33 B. Muethen and M.V. Stackelberg, Z. Anorg. Chem., **305**, 249 (1960)
- 34 A. W. King, D.A. Swann and T.N. Waters, J. Chem. Soc., Dalton trans., 1819 (1973)
- 35 S.J. Cline, J. R. Wasson, W. E. Hatfield and D.J. Hodgson, J. Chem. Soc. Dalton Trans. , 1051 (1978)
- 36 M. K. Guseinova and S.D. mamedov, Zh. Strukt. Khim. **19**, 702 (1978)
- 37 R.M. Kirchner, G. D. Andreotti, D. Barnhart, F.D. Thomas II, D. Welsh and E.C. Lingafelder, *Inorg. Chim. Acta*, **7**, 17 (1973).
- 38 J. R. Angulo Cornejo, Stereochemical Aspects of Copper (I), Silver (I) and Gold (I) complexes with chelating ligands, STU-CHTF, Braislava 1992.
- 39 H. Hartmann and I. Reuther, J. Prakt. Chem., **315**, 144 (1973)
- 40 Jorge R. Angulo Cornejo, Preparation and Properties of Copper Complexes with chelating ligands, Universidad Técnica Eslovaca en Bratislava, 1993.
- 41 J.R. Angulo Cornejo, M. Valko, G. Ondrejovic and D. Valigura, Proc. 14th CCC , Smolenice 1993, 107-112.
- 42 A. Arrieta, G. Mann, S. Gibaja Oviedo and L. Beyer, Bol. Soc. Quím. Perú, **52**, 32 (1986).
- 43 A. Arrieta, L. Beyer, E. Kleinpeer, J. Lehma and M. Dargatz, J. Prakt. Chem., **334**, 694(1992).