



00572

Universidad Nacional Autónoma de México ³
Facultad de Química ^{2ej}
División de Estudios de Posgrado

Estudio de la reacción del complejo N,N'-trimetilén-
bis(salicilideniminato) de níquel (II) ($[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$) con ligantes
N-N donadores.

Tesis

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

que para optar por el grado de

Maestro en Ciencias

(Química Inorgánica)

Presenta

Ignacio Vargas Baca

México, D.F.

1992



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Resumen.

En este trabajo se presentan los resultados del estudio de la reacción entre el complejo $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ y ligantes bidentados con átomos donadores de nitrógeno.

Se observaron dos tipos de comportamiento:

- 1) Con diiminas aromáticas se obtienen los aductos de coordinación.
- 2) Con etilendiamina la reacción es más complicada. Se obtuvieron indicios de la formación de aductos de coordinación; pero el proceso termina con la sustitución del puente de diamina en la base de Schiff, de manera que se obtiene el complejo $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{en})]$.

Los aductos de las diiminas aromáticas se aislaron y caracterizados anhidros y como hidratos.

Se evaluaron las constantes de formación de los aductos $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{bipi})]$ y $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{fen})]$, la constante de equilibrio de la reacción con biperidina es menor debido a efectos entrópicos.

Se estudió la cinética de formación del aducto de fenantrolina. La reacción sigue una ley de velocidad de segundo orden reversible. Los parámetros cinéticos coinciden con los que se han publicado sobre reacciones análogas a ésta.

Índices.

Índice General.

Introducción.	
Antecedentes.	
La estabilidad de los complejos cuadrados respecto a los octaédricos.....	1
La reacción de adición a los complejos cuadrados de configuración d^8	2
El problema de estudio.....	6
Objetivos del trabajo.....	8
Resultados y Discusión.....	9
Reacción del $[Ni(sal_2tm)]$ con diiminas aromáticas.....	9
Síntesis y caracterización de los aductos.....	9
Estudio Termodinámico.....	15
Estudio Cinético.....	19
Reacción del $[Ni(sal_2tm)]$ con etilendiamina.....	24
Conclusiones.....	26
Parte Experimental.	
Métodos Instrumentales.....	27
Materiales.....	27
Síntesis.....	27
Termodinámica y cinética.....	28
Apéndice I.	
Determinación de la ley de velocidad para la reacción de $[Ni(sal_2tm)]$ con 1,10-fenantrolina.....	30
Apéndice II.	
El programa de regresión no lineal y los modelos empleados.....	36
Bibliografía.....	40

Índice de Tablas.

Tabla 1. Estructura y Número de Coordinación de los complejos que forma el Ni(II) con algunos ligandos monodentados	1
Tabla 2. Iones que forman complejos cuadrados	1
Tabla 3. Bandas características en los espectros de infrarrojo de los aductos	11
Tabla 4. Constantes de equilibrio para la reacción $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})] + \text{fen} \rightarrow [\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{fen})]$ $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ 5×10^{-5} mol/L, $I(\text{NBu}_4\text{PF}_6)=10^{-2}$ mol/L en disolución de MeOH	16
Tabla 5. Valores de $\Delta\epsilon$ para la reacción $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})] + \text{fen} \rightarrow [\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{fen})]$ $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ 5×10^{-5} mol/L, $I(\text{NBu}_4\text{PF}_6)=10^{-2}$ mol/L en disolución de MeOH	16
Tabla 6. Constantes de equilibrio para la reacción $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})] + \text{bipi} \rightarrow [\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{bipi})]$ $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ 5×10^{-5} mol/L, $I(\text{NBu}_4\text{PF}_6)=10^{-2}$ mol/L en disolución de MeOH	16
Tabla 7. Valores de $\Delta\epsilon$ para la reacción $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})] + \text{bipi} \rightarrow [\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{bipi})]$ $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ 5×10^{-5} mol/L, $I(\text{NBu}_4\text{PF}_6)=10^{-2}$ mol/L en disolución de MeOH	16
Tabla 8. Parámetros termodinámicos de la formación de los aductos con $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$	17
Tabla 9. Parámetros termodinámicos de la formación de los complejos sucesivos de níquel (II) con 1,10 fenantrolina y 2,2'-bipiridina. $T=20^\circ\text{C}$, $I=10^{-1}$ mol/L	17
Tabla 10. Parámetros termodinámicos de la adición de iminas aromáticas (monodentadas y bidentadas) a complejos cuadrados de níquel (II)	18
Tabla 11. Efecto de la temperatura en los valores de las constantes de rapidez de la reacción $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})] + \text{fen} \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} [\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{fen})]$, $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ 5×10^{-5} mol/L, fen 5.0×10^{-5} mol/L, $I(\text{NBu}_4\text{PF}_6)=10^{-2}$ mol/L en disolución de MeOH	20
Tabla 12. Parámetros cinéticos de la reacción $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})] + \text{fen} \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} [\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{fen})]$, $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ 5×10^{-5} mol/L, fen 5.0×10^{-5} mol/L, $I(\text{NBu}_4\text{PF}_6)=10^{-2}$ mol/L en disolución de MeOH	20
Tabla 13. Efecto de la concentración de fenantrolina en los valores de las constantes de rapidez de la reacción $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})] + \text{fen} \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} [\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{fen})]$, $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ 5×10^{-5} mol/L, $I(\text{NBu}_4\text{PF}_6)=10^{-2}$ mol/L, $T=25^\circ\text{C}$, en disolución de MeOH	21
Tabla 14. Parámetros cinéticos de la adición de diiminas a NiS_4 en benceno o tolueno	21
Tabla 15. Bandas características en el espectro infrarrojo del producto aislado de la reacción con etilendiamina	25
Tabla 16. Comparación de las diferentes composiciones propuestas para el producto aislado de la reacción con etilendiamina	25
Tabla 17. Comparación del ajuste de los diferentes modelos propuestos para la ley de velocidad a los datos experimentales. Las constantes de primer orden tienen unidades de s^{-1} , las de segundo orden $\text{L}/(\text{mol s})$	31
Tabla 18. Comparación de los ajustes con las variantes del modelo de segundo orden reversible	32

Índice de Esquemas.

Esquema 1.....	3
Esquema 2.....	3
Esquema 3.....	4
Esquema 4.....	4
Esquema 5.....	5
Esquema 6.....	6
Esquema 7.....	9
Esquema 8.....	21
Esquema 9.....	23
Esquema 10.....	23
Esquema 11.....	24

Índice de Figuras.

Figura 1. Niveles de energía de un metal de transición en diferentes geometrías de coordinación.....	1
Figura 2. Composición de los orbitales moleculares que intervienen en el proceso de adición a un complejo cuadrado con configuración d^8	2
Figura 3. Dos vistas de la estructura de $[Mn(Phsal_2en)(pi)_2]$	5
Figura 4. Estructura de $[Ni(Hbbh)(fen)(EtO)]$	7
Figura 5. Conformaciones propuestas para $[Co(sal_2en)(acac)]$	7
Figura 6. Espectro infrarrojo del $[Ni(sal_2tm)]$	10
Figura 7. Espectro infrarrojo de la 1,10-fenantrolina.....	10
Figura 8. Espectro infrarrojo del $[Ni(sal_2tm)(fen)]$	11
Figura 9. Espectro infrarrojo del $[Ni(sal_2tm)(fen)] \cdot H_2O$	11
Figura 10. Espectro infrarrojo del $[Ni(sal_2tm)(bipi)] \cdot H_2O$	12
Figura 11. Espectro infrarrojo del $[Ni(sal_2tm)(bipi)]$	12
Figura 12. Espectro infrarrojo de la 2,2'-bipiridina.....	13
Figura 13. Espectros en la zona del visible, en disolución de MeOH.....	14
Figura 14. Espectros electrónicos en la región del ultravioleta en disolución de MeOH.....	12
Figura 15. Evolución del espectro electrónico en la zona del ultravioleta de una mezcla de $[Ni(sal_2tm)]$ 5×10^{-5} mol/L con 1,10-fenantrolina 10^{-4} mol/L, a $T=15^\circ C$ y $1(NBu_4PF_6) = 10^{-2}$ mol/L, en disolución de MeOH.....	15

Figura 16. Evolución del espectro electrónico en la zona del ultravioleta de una mezcla de $[Ni(sal_2tm)]$ 5×10^{-5} mol/L con 1,10-fenantrolina 5×10^{-2} mol/L, a $T=45^\circ C$ y $I(NBu_4PF_6)=10^{-1}$ mol/L	15
Figura 17. Isoterma de enlace del aducto $[Ni(sal_2tm)(fen)]$. $[Ni(sal_2tm)] 5 \times 10^{-5}$ mol/L, $I(NBu_4PF_6) = 10^{-2}$ mol/L. $T= 25^\circ C$ en disolución de MeOH	15
Figura 18. Isoterma de enlace del aducto $[Ni(sal_2tm)(bipi)]$. $[Ni(sal_2tm)] 5 \times 10^{-5}$ mol/L, $I(NBu_4PF_6) = 10^{-2}$ mol/L, $T= 25^\circ C$ en disolución de MeOH	16
Figura 19. Dependencia de las constantes de equilibrio con la temperatura.....	16
Figura 20. Estructura del $[Ni(S_2P(OEt)_2)-(2,9dimetfen)(SP(OEt)_2S)]$	18
Figura 21. Evolución de la absorbancia en una mezcla de $[Ni(sal_2tm)] 5 \times 10^{-5}$ y 1,10-fenantrolina 10^{-4} mol/L, a $T=15^\circ C$ y $I=10^{-2}$ mol/L.....	19
Figura 22. Dependencia de las constantes de rapidez con la temperatura	20
Figura 23. Posible conformación del complejo de esfera externa $[Ni(sal_2tm)]$ -bipiridina	22
Figura 24. Espectros electrónicos en el ultravioleta de la reacción de $[Ni(sal_2tm)]$ con etilendiamina, en disolución de MeOH, temperatura ambiente	24
Figura 25. Espectro infrarrojo del producto aislado en la reacción de $[Ni(sal_2tm)]$ con etilendiamina	25
Figura 26. Ajuste del modelo I a los datos experimentales de un experimento típico	32
Figura 27. Ajuste del modelo II a los datos experimentales de un experimento típico.....	33
Figura 28. Ajuste del modelo III a los datos experimentales de un experimento típico	33
Figura 29. Ajuste del modelo IV a los datos experimentales de un experimento típico	34
Figura 30. Ajuste del modelo IVa a los datos experimentales de un experimento típico	34
Figura 31. Ajuste del modelo IVb a los datos experimentales de un experimento típico	35

Abreviaturas

Abs: Absorbancia.

acac: acetilacetato.

bipi: 2,2'-bipiridina.

dmefen: 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina.

en: 1,2-diamino-etano.

fen: 1,10-fenantrolina.

ϕ : fenilo.

IR: Infrarrojo (espectroscopia).

Me: metilo.

Smefen: 5-metil-1,10-fenantrolina.

MeOH: metanol.

Morf: morfina.

NBu₄PF₆: Hexafluorofosfato de tetra-(n-butil)-amonio.

[Ni(sal₂tm)]: N,N'-trimetilén-bis(salicilideniminato) de níquel (II).

[Ni(sal₂en)]: N,N'-etilén-bis(salicilideniminato) de níquel (II).

[Ni(bbh)]: diacetil-bis α -hidroxibenzilidenhidrazonato de níquel (II).

pi: piridina.

RMN¹H: Resonancia magnética nuclear de ¹H (espectroscopia).

Sacac: tioacetilacetato.

tmefen: 3,4,7,8-tetrametil-1,10-fenantrolina.

UV.-vis.: Ultravioleta-visible (espectroscopia).

La cita a las estructuras de compuestos incluidos dentro del texto se indica con números romanos **gruesos**, por ejemplo: **I, II, III**, etc.

La cita a las referencias bibliográficas se indica por medio de números entre paréntesis **rectangulares**, por ejemplo: **[1], [2], [3]**, etc.

INTRODUCCION.

ANTECEDENTES.

La estabilidad de los complejos cuadrados respecto a los octaédricos.

El número de coordinación y la estructura que adopta un complejo están determinados por un delicado balance de factores electrónicos y estéricos. El átomo central tiende a formar enlaces con el mayor número de ligantes que los orbitales y su ocupación le permiten; pero los ligantes ocupan un volumen definido y son rígidos en ocasiones, constituyendo una limitación para el número de ligantes que se pueden coordinar y la disposición que adoptan en torno al átomo central. Un arreglo que cumple con la formación del mayor número de enlaces y el menor impedimento estérico es el octaedro. Iones como cromo (III) y cobalto (III) forman complejos octaédricos casi exclusivamente; en contraste, hay iones como el níquel (II) cuyos complejos muestran una variedad estructural mucho más amplia (ver tabla 1).

Tabla 1. Estructura y Número de Coordinación de los complejos que forma el Ni(II) con algunos ligantes monodentados [19,41].

Ligante	No. de Coordinación	Estructura
Cl ⁻	4	Tetraédrica
Br ⁻	4	Tetraédrica
I ⁻	4	Tetraédrica
CN ⁻	4	Cuadrada
CN ⁻	5	Pirámide de base cuadrada
CN ⁻	5	Bipirámide trigonal
H ₂ O	6	Octaédrica
NH ₃	6	Octaédrica

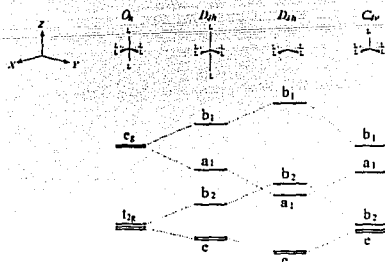


Figura 1. Niveles de energía de un metal de transición en diferentes geometrías de coordinación.

Para que un complejo cuadrado sea más estable que su correspondiente octaédrico se requiere de alguna contribución energética que compense la ausencia del enlace del metal con dos ligantes. Puede darse una explicación en términos de la teoría del campo cristalino.

La transformación hipotética de un complejo octaédrico (O_h) en uno cuadrado (D_{4h}) puede modelarse elongando al infinito las distancias de enlace de los ligantes ubicados en el eje Z de un complejo octaédrico (ver figura 1). Este cambio causa la disminución de la energía del nivel $d_{z^2}(e_g)$ y el incremento de la energía del nivel $d_{x^2-y^2}(e_g)$. En consecuencia, si los niveles e_g están ocupados por uno, dos o tres electrones (configuraciones d^7 , d^8 y d^9) este tipo de distorsión será favorable energéticamente. Si la separación entre los niveles en un complejo d^8 es suficientemente grande, dos electrones se aparearán en el nivel $d_{z^2}(e_g)$, compensando la pérdida energética debida a la falta de los dos ligantes. Electrónicamente no hay preferencia por una geometría o a otra, en el caso de los iones d^8 ; ante la presencia del par electrónico en el orbital sobre el eje Z y la congestión estérica se preferirá a la geometría D_{4h} sobre la O_h [60,63]. De esta manera, los complejos cuadrados sólo se forman con algunos átomos, los casos más conocidos son aquellos de los iones con configuración electrónica d^8 y d^9 (Tabla 2).

Tabla 2. Iones que forman complejos cuadrados [48].

Configuración Electrónica	Iones	Tipo de campo
d^4	Cr(II)	Débil
d^7	Co(II)	Fuerte
d^8	Ni(II), Rh(I), Ir(I)	Fuerte
	Pd(II), Pt(II), Au(III)	Fuerte y débil
d^9	Cu(II), Ag(II)	Fuerte y débil

No sólo la ocupación de los orbitales en el átomo central es determinante, sino también la naturaleza de los ligantes. Por supuesto, un ligante tetradentado, plano y rígido, como lo son las porfirinas, obliga a la adopción de una geometría cuadrada aún cuando la configuración electrónica no sea la más propicia. Con un ion de la primera serie de transición, la estabilización de los complejos cuadrados requiere de la presencia de ligantes poco voluminosos y de "campo fuerte", en el caso de los elementos de la segunda y tercera series de transición los valores de $10Dq$ son siempre tan grandes que los requerimientos estéricos son menos importantes, así los complejos de Pd(II),

Pt(II) y Au(III) son siempre cuadrados. Por último, la geometría D_{4h} se favorece electrónicamente sobre la T_d para los iones d^3 , d^4 , d^8 y d^9 . Los complejos tetraédricos de Ni(II) se forman preferentemente con ligantes muy voluminosos [48].

La reacción de adición a los complejos cuadrados de configuración d^8 .

Se dice que los complejos cuadrados son "insaturados coordinativamente" por presentar dos sitios de coordinación desocupados en los que eventualmente pueden introducirse otros ligantes.

Para entender cómo puede darse un proceso de adición a un complejo cuadrado es conveniente tomar en cuenta su estructura electrónica. El conjunto de orbitales moleculares que participan en el proceso de adición a un complejo cuadrado ha sido estudiado [42,60]. En la figura 2 se presentan los orbitales que participan en el proceso de adición a un complejo cuadrado d^8 . En esta representación simplificada sólo se consideran donadores de tipo p- σ , se suponen ligantes esféricos y además se omiten la retrodonación y los cambios en ángulos y longitudes de enlace que suelen ocurrir. Aún con estas aproximaciones puede tenerse una buena descripción del sistema. Al aproximarse un ligante potencial, en cualquier dirección, las interacciones con los electrones en los orbitales d y con los demás ligantes son repulsivas. La aproximación del ligante potencial sobre los ejes X e Y, está bloqueada por tres pares electrónicos en orbitales d y por los ligantes presentes. El plano XY está bloqueado por los orbitales d_{z^2} y d_{xy} y por los ligantes presentes. También está inhibida la aproximación entre los ejes, sobre los planos XZ e YZ. La inhibición a lo largo del eje Z es menor que en los ejes X e Y. Los orbitales superiores s , p_x y p_y también participan en el enlace y sus combinaciones enlazantes refuerzan el bloqueo. De esto se deduce que el LUMO ($d_{x^2-y^2}$) no es estéricamente accesible, es decir que las interacciones que pueden darse en la adición a un complejo cuadrado d^8 no pueden ser HOMO-LUMO. En principio, la única dirección posible para la interacción es a lo largo del eje Z, donde el orbital p_z está desocupado. El ligante entrante puede formar entonces un enlace débil empleando este orbital. Este orbital p_z se encuentra muy extendido, por lo que la interacción será favorecida si el ligante entrante tiene también orbitales extendidos [42], como los elementos del tercer y cuarto períodos de la tabla periódica.

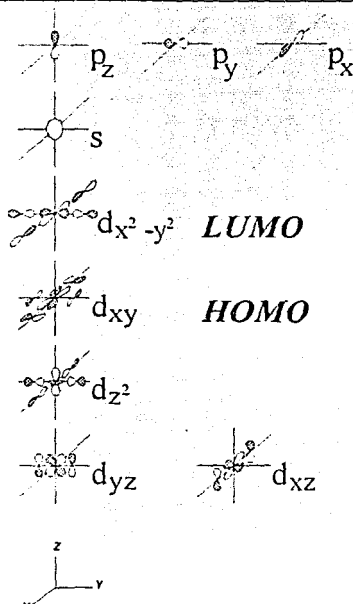
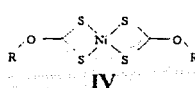
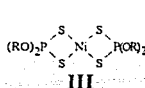
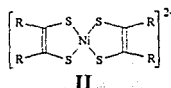
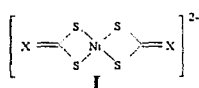
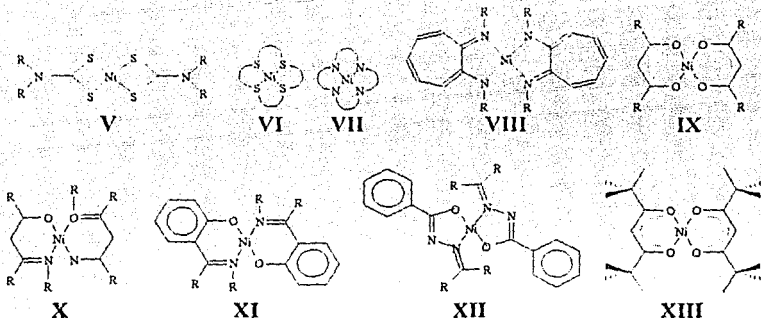


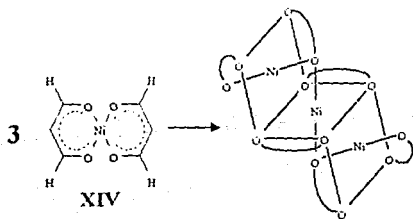
Figura 2. Composición de los orbitales moleculares que intervienen en el proceso de adición a un complejo cuadrado con configuración d^8 (adaptada de la referencia 42).

Los cambios de estructura que pueden presentarse en los complejos cuadrados de níquel (II) por la adición de otros ligantes han sido muy estudiados. Tales trabajos han conducido a establecer con detalle cuáles son los factores que determinan que la geometría cuadrada llegue a ser más estable que la octaédrica. Se han estudiado una multitud de sistemas entre los que se encuentran los del tipo S_4 (1,1 ditiolatos I [20], 1,2 ditiolatos II [20], ditiolosfosfos III [20], xantatos IV [27], ditiocarbamatos V [20] y macrociclos VI [66]), N_4 (macrociclos VII [43] y aminotroponiminatos VIII [61]), O_4 (β -cetoenolatos IX) [20] y N_2O_2 (acetilacetoinminatos X [61], sulcilidiminatos XI [29, 61] y benzoihidrazonatos XII [23, 24]).





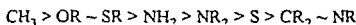
Algunos complejos insaturados coordinativamente de níquel (II) muestran una marcada tendencia a incrementar su número de coordinación con bases de Lewis formando aductos de coordinación (en lo sucesivo se referirá a estos productos de adición como aductos, simplemente). Un caso bien estudiado es el de los complejos formados con β -cetoenolatos [31]. Por ejemplo el Ni(dipivaloilmetano)₂ XIII, cuadrado y diamagnético, se torna paramagnético al disolverse en piridina. Hay complejos de este tipo que interactúan con cualquier base disponible, aunque ésta sea otra molécula del complejo, así complejos como el [Ni(acac)₂] XIV forman agregados en el estado sólido y en disolventes que son poco donadores (esquema 1) [37]. En general todos los complejos NiO₄ forman aductos con bases de Lewis, tal capacidad se ve afectada por factores estéricos más que por factores electrónicos [31].



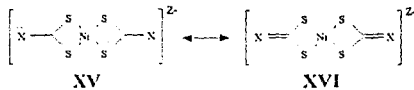
Esquema 1.

En el caso de los complejos NiS₄, la capacidad para formar aductos varía notoriamente de un complejo a otro y parece depender de las propiedades electrónicas del complejo como un todo y no exclusivamente de los átomos unidos al metal [20]. Considerando la estructura general XV, se ha observado que la

estabilidad de los aductos de estos complejos con piridina tiene el siguiente orden respecto a X:

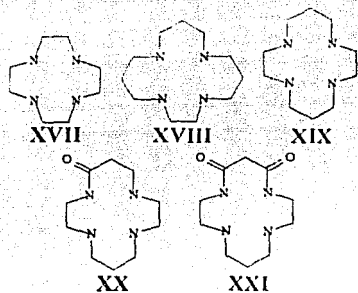


Mediante la espectroscopia electrónica se estableció que los complejos de los xantatos IV interactúan fuertemente con bases de Lewis, mientras que los complejos de los 1,1-ditiolatos I son inertes ante disolventes que son buenos nucleófilos. Los complejos de los ditiocarbamatos V presentan un comportamiento intermedio. De hecho, la tendencia a la formación de aductos parece relacionarse con cuánto contribuye la forma canónica XVI a la descripción del sistema (esquema 2).

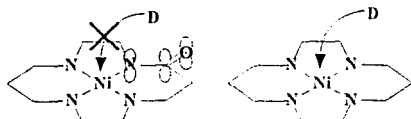


Esquema 2.

En este caso se ha observado que las distancias de enlace C-N y la posición de las bandas de tensión del enlace C-N en el I.R. son intermedias entre las que corresponden al enlace doble y al sencillo. Las estabilidad de los aductos crece conforme disminuye la energía de la vibración de tensión C-N. Se ha sugerido, en términos de la teoría de orbitales moleculares, que esto podría ser el resultado de la donación electrónica del azufre a un orbital de no enlace en el que participa el orbital 4p_z del metal. Puede existir una interacción entre el orbital 4p_z (a_{2u}) del metal y los orbitales con simetría π (a_{2u}, b_{2u} y e_g) de los átomos de azufre que disminuiría la disponibilidad del metal para interactuar con donadores electrónicos. Así, la capacidad que tenga el ligante para desplazar densidad electrónica al azufre afecta la capacidad del níquel para formar aductos [18].

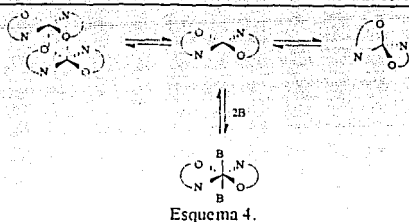


En los complejos de níquel (II) con tetraaminas macrocíclicas, en disolución acuosa, la capacidad aceptora del metal se relaciona directamente con el tamaño del anillo macrocíclico. Con el anillo de 12 miembros XVII el complejo siempre es diamagnético, mientras que con el anillo de 15 miembros XVIII siempre es paramagnético. Con el anillo de 14 miembros (Ciclam) XIX las especies paramagnética y diamagnética se encuentran en equilibrio (a 25° hay un 29% de metal en espín alto) [30]. Los complejos del oxociclam XX y del dioxociclam XXI son poco aceptores, esto ha sido atribuido al "impedimento estérico y electrónico" que ejerce la nube π adyacente al metal (véase esquema 3) [43].



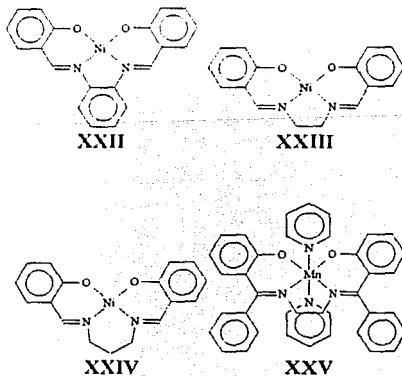
Esquema 3.

Los salicilideniminatos NI de níquel (II), en disolución, tienden a existir como complejos cuadrados. Sin embargo, si el ligante posee grupos R muy voluminosos el complejo estará en equilibrio con su isómero tetraédrico. Un buen donador que se encuentre presente en el medio tenderá a formar aductos únicamente con el complejo cuadrado. Se han medido las constantes de formación de los aductos de varios salicilideniminatos con piridinas. En general, los sistemas N_2O_2 no son tan buenos aceptores como los NiO_4 [20]. Los aductos de los salicilideniminatos con piridinas se descomponen muy fácilmente, regenerando al complejo tetracoordinado [38], por esto es difícil aislarlos. Estos complejos cuadrados están sujetos también a un equilibrio de agregación, que puede ser consecuencia de la necesidad del metal de expandir su



esfera de coordinación o del fenómeno de apilamiento. Esto queda descrito en el esquema 4 [62].

En los bis(salicilideniminatos) un puente une a dos salicilideniminatos, los puentes pequeños y rígidos hacen que los complejos de níquel (II) adopten una geometría exclusivamente plana, por ello se podría esperar que esto favoreciera la adición de nucleófilos. Sin embargo, en disolución de piridina, el $[Ni(sal_2fen)]$ XXII acepta fácilmente dos moléculas del disolvente, mientras que $[Ni(sal_2en)]$ XXIII conserva su geometría cuadrada, como un caso intermedio el $[Ni(sal_2tm)]$ XXIV está suficientemente solvatado como para que se observen ligeras modificaciones en su espectro electrónico en el visible [4, 71]; sin embargo nunca se han aislado los solvatos de $[Ni(sal_2fen)]$ o $[Ni(sal_2tm)]$ con piridina. En un ion d^5 no hay energía de estabilización de campo cristalino, por lo que en los complejos de manganeso (II) la ocupación electrónica no influye en la estabilidad de una geometría respecto a otra; así la estructura del complejo XXV [64] (figura 3) muestra que el solo impedimento estérico no puede explicar la inercia del $[Ni(sal_2en)]$ en la adición de otros ligantes.



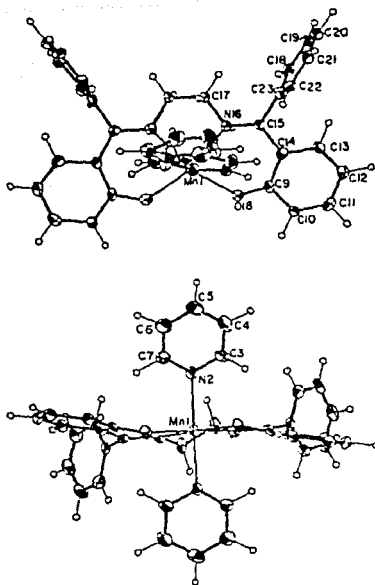
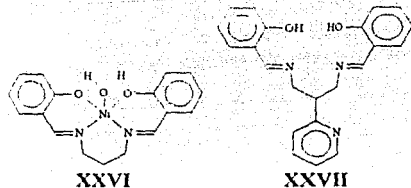


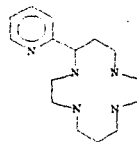
Figura 3. Dos vistas de la estructura de $[Mn(Phsal_2en)(pi)_2]$ XXV. Tomada de la referencia [64].

Un estudio electroquímico mostró que la oxidación del $[Ni(sal_2en)]$ se favorece en disolución de piridina y se sugiere que esto es un indicio de interacción del complejo con el disolvente [11]; pero no se distingue si la interacción es con la especie de Ni (II) o la de Ni(III). Debe esperarse que el complejo del ion d^7 interactúe con bases de Lewis, tal como lo hacen los complejos de Co(II) [71]. A la fecha sólo se conoce una estructura en la que un bis(salicilidenediminato) de níquel (II) ha incrementado su esfera de coordinación, la de $[Ni(sal_2tm)(H_2O)]$ XXVI [65]. Es notable que el compuesto XXVII puede formar un complejo pentacoordinado con cobre (II); pero no con níquel (II), aún cuando el ligante se prepara por hormado en presencia de este metal [40].

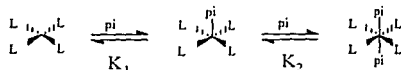


Dada la marcada estabilidad de muchos de los complejos cuadrados de los iones d^8 , cuando un ligante se adiciona en las posiciones apicales está débilmente coordinado, es fácil unirlo y separarlo; la molécula de agua de $[Ni(sal_2tm)(H_2O)]$ se desprende apenas a $60^\circ C$ [65]. Esto tiene consecuencia en la química de esta clase de complejos. El mecanismo de sustitución de ligantes en los complejos cuadrados procede mediante una adición, un rearrreglo geométrico y una disociación. Muchos procesos de adición y disociación sobre una posición apical tienen valores pequeños de energía libre de activación, por esto los "complejos de 16 electrones" (ocho de los orbitales d y cuatro pares de los ligantes) son adecuados para catalizar reacciones de moléculas orgánicas, como la hidrogenación de alquenos y la síntesis de ácido acético por el proceso *Monsanto* [63].

En muchos casos, al adicionarse un quinto átomo donador a un complejo cuadrado se favorece la entrada de un sexto ligante; por ejemplo, en el complejo de níquel (II) con el ligante pentadentado XXVIII una molécula de agua siempre ocupa la sexta posición [43]. En la formación de aductos de xantatos y salicilidenedimatos de níquel (II) con piridina, según el esquema 5, se ha observado que la constante del primer equilibrio (K_1) es menor que la del segundo (K_2). En algunos casos sólo se ha podido medir la constante global ($K_1 \cdot K_2$) [22,27,29,61].



XXVIII



Esquema 5.

Se realizaron tres experimentos con $C[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]_{\text{T}} = 5.1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, $C_{\text{fen}} = 5.0 \times 10^{-5}$, a $T = 10^\circ\text{C}$ y tres diferentes concentraciones de NBu_4PF_6 : 0, 0.01 y 0.1 mol/L obteniéndose $k_{\text{+}} = 9.3 \pm 0.5$, 9.7 ± 0.4 , $9.6 \pm 0.5 \times 10^{-4} \text{ L/mol s}$ y $k_{\text{-}} = 5.4 \pm 0.3$, 5.5 ± 0.2 , $5.3 \pm 0.2 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivamente, indicando esto que no hay un efecto apreciable como se puede esperar en la reacción de dos moléculas neutras. Sin embargo se decidió mantener constante esta variable, pues un exceso grande de diimina lleva a la reacción de sustitución

$[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})] + 3 \text{ fen} \rightarrow [\text{Ni}(\text{fen})_3]^{2+} + \text{sal}_2\text{tm}^{2-}$
cuya constante de equilibrio si es afectada por la fuerza iónica y podría introducir problemas en la evaluación de los parámetros cinéticos.

Se estudió el efecto de la temperatura con experimentos en los que $C[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]_{\text{T}} = 5.1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, $C_{\text{fen}} = 5.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ y $I(\text{NBu}_4\text{PF}_6) = 10^{-2} \text{ mol/L}$, cada experimento se realizó por duplicado. Los resultados se presentan en la tabla 11.

Tabla 11. Efecto de la temperatura en los valores de las constantes de rapidez de la reacción

$$[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})] + \text{fen} \xrightleftharpoons[k_{-}]{k_{+}} [\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{fen})]$$

$[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})] 5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, $\text{fen} 5.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, $I(\text{NBu}_4\text{PF}_6) = 10^{-2} \text{ mol/L}$
en disolución de MeOH.

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	10	15	20	25
$k_{+362} \times 10^{-4} \text{ (L/mol s)}$	0.97±0.004	1.19±0.005	1.42±0.01	1.86±0.02
$k_{+362} \times 10^{-4} \text{ (L/mol s)}$	0.94±0.007	1.22±0.005	1.59±0.007	1.86±0.02
$k_{+370} \times 10^{-4} \text{ (L/mol s)}$	0.90±0.03	1.12±0.005	1.42±0.01	1.93±0.02
$k_{+370} \times 10^{-4} \text{ (L/mol s)}$	0.87±0.006	1.16±0.005	1.57±0.008	1.93±0.02
$k_{\text{+prom.}} \times 10^{-4} \text{ (L/mol s)}$	0.92±0.09	1.17±0.09	1.50±0.2	1.90±0.09
$k_{-362} \times 10 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	0.55±0.002	1.21±0.03	2.79±0.02	7.11±0.03
$k_{-362} \times 10 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	0.50±0.002	1.23±0.03	2.97±0.008	7.03±0.05
$k_{-370} \times 10 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	0.57±0.001	1.23±0.03	2.81±0.02	7.04±0.08
$k_{-370} \times 10 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	0.52±0.002	1.26±0.03	2.99±0.009	6.99±0.04
$k_{\text{-prom.}} \times 10 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	0.54±0.07	1.23±0.04	2.89±0.3	7.04±0.1

Para determinar los parámetros de activación, los valores de las constantes se ajustaron a la ecuación

$$\ln k = \ln \left(\frac{R \cdot T}{N_A \cdot h} \right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{R \cdot T}$$

Los resultados se presentan en la tabla 12. Los ajustes para cada constante se representan en la figura 22.

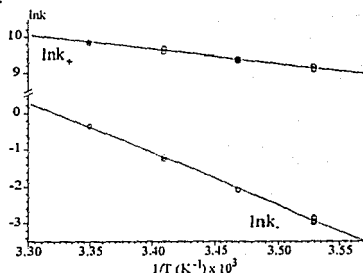


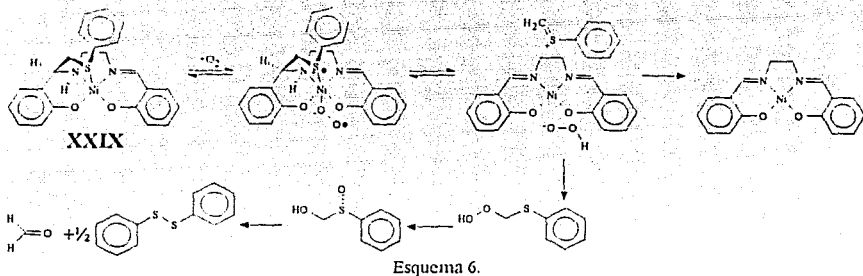
Figura 22. Dependencia de las constantes de rapidez con la temperatura.

Tabla 12. Parámetros cinéticos de la reacción

$$[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})] + \text{fen} \xrightleftharpoons[k_{-}]{k_{+}} [\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{fen})]$$

$[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})] 5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, $\text{fen} 5.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, $I(\text{NBu}_4\text{PF}_6) = 10^{-2} \text{ mol/L}$
en disolución de MeOH.

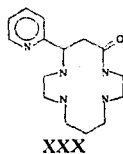
$k_{+} \times 10^{-4} (25^\circ\text{C}) \text{ (L/mol s)}$	1.9±0.2
$\Delta S^\ddagger \times 10^{-1} \text{ (J/K mol)}$	-6±1
$\Delta H^\ddagger \times 10^{-4} \text{ (J/mol)}$	3.2±0.4
$\Delta G^\ddagger \times 10^{-4} (25^\circ\text{C}) \text{ (J/mol)}$	5.0±0.7
$k_{-} \times 10 (25^\circ\text{C}) \text{ (s}^{-1}\text{)}$	6.8±0.1
$\Delta S^\ddagger \times 10^{-2} \text{ (J/K mol)}$	1.5±0.1
$\Delta H^\ddagger \times 10^{-4} \text{ (J/mol)}$	11.8±0.3
$\Delta G^\ddagger \times 10^{-4} (25^\circ\text{C}) \text{ (J/mol)}$	7.3±0.4



Este comportamiento puede ser explicado con la teoría de orbitales moleculares, considerando que al añadir un ligante a un complejo cuadrado (D_{4h}) se obtiene una estructura de pirámide de base cuadrada (C_{4v}). En esta situación los niveles b_1, b_2 y e adquieren casi la misma energía que poseerían en la geometría O_h . El nivel a_1 incrementa su energía, aunque sin llegar a la que tendría en el octaedro, el resultado es equivalente al que se obtiene con la teoría de campo cristalino y que se representa en la figura 1. Pero en la teoría de orbitales moleculares esta situación permite obtener por simetría una combinación con los orbitales p_z y s que genera un orbital con un gran lóbulo en la posición vacante, un muy buen aceptor para un ligante donador σ [63].

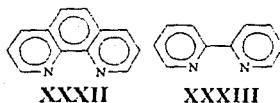
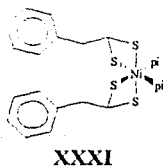
Precisamente esta exacerbación de la capacidad aceptora del ion central (acidez según el concepto de Lewis) hace que este tipo de compuestos resulten adecuados para activar moléculas como O_2 . Por ejemplo, el compuesto XXIX se oxida fácilmente en presencia de oxígeno por medio del mecanismo propuesto en el esquema 6 [5]; los complejos de Ni (II) con ligantes pentadentados como XXX son capaces de promover la oxidación aeróbica de benceno [43,44,45].

El estudio de los factores que controlan la adición a los complejos cuadrados, los rearrreglos estructurales y la activación de moléculas pequeñas no ha concluido. Los avances que se logren en este tema podrán permitir el desarrollo de compuestos útiles en síntesis química, ya sea como catalizadores o como intermediarios.



El problema de estudio.

Cuando dos bases monodentadas se añaden a un complejo cuadrado tienden a acomodarse en una configuración *trans*; sin embargo, en algunos casos es posible que ocurra un rearrreglo geométrico que deje a las bases en configuración *cis*, como sucede en el caso de $[Ni(PhCH_2CH_2S_2)_2(pi)_2]$ XXXI [6]. Cuando los complejos cuadrados pueden ser deformados de esta manera es posible formar aductos con bases bidentadas. Esta situación se observa principalmente cuando los complejos cuadrados están formados por ligantes bidentados, se conocen los aductos de las diiminas aromáticas (como las 1,10-fenantrolinas XXXII y 2,2'-bipiridinas XXXIII) con algunos salicilideniminatos de níquel (II) [38, 39]; pero el estudio termodinámico y cinético del proceso de adición a los complejos cuadrados de níquel (II) se ha realizado sobre todo con complejos de ligantes bidentados de azufre y diiminas aromáticas [20, 27, 28, 70].



Cuando el complejo cuadrado está formado por un ligante tetradentado, hay requerimientos estéricos que dificultan la entrada de una base bidentada; pero pueden ser sobrepasados cuando el ligante bidentado entrante es muy afín por el ion central. Un ejemplo de ello es el caso del complejo $[Ni(bbh)]$ XXXIV, que

forma aductos con piridinas fácilmente y que da un producto estable al reaccionar con las diiminas, pese a que el diacetilbis-*u*-hidrobenzildentridrazonato (bbh) es un ligante muy rígido. En la estructura del producto se observa que se descoordina uno de los oxígenos del bbh y se introduce un disolvente prótico como agua o etanol en su lugar (ver figura 4) [25,26].

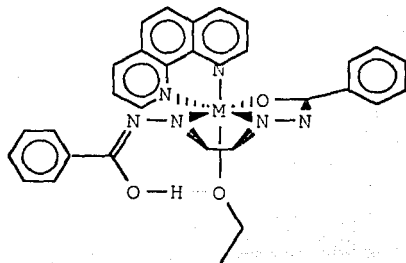
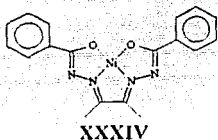


Figura 4. Estructura de $[Ni(Hbbh)(fen)(EtO)]$.



A fines de la década de los sesentas fue sorprendente la observación de que el complejo $[Co(sal_2en)]$ reacciona con β -cetoenolatos, formando aductos del tipo $[Co(sal_2en)(acac)]$ [21, 38]. Por un tiempo se especuló sobre la estructura de los compuestos. Se descartó que el β -cetoenolato actuara como un ligante monodentado coordinándose por el carbono central. En esta situación la existencia del aducto implicaba una distorsión de la estructura del sal_2en , se propusieron dos posibles conformaciones denominadas *cis- α* y *cis- β* (figura 5) [56]. La conformación *cis- β* fue apoyada por el espectro de RMN^1H y confirmada por la determinación de la estructura mediante la difracción de rayos X. En esta estructura el puente de etilendiamina se encuentra muy tenso y uno de los nitrógenos del sal_2en presenta una distorsión tetraédrica llevando al desplazamiento de uno de los oxígenos por debajo del plano de coordinación, de esta manera el ligante bidentado puede ocupar dos posiciones *cis* [3]. El estado de oxidación (III) del metal y la carga del ligante entrante parecen ser los factores que promueven la deformación del sal_2en . Se ha indicado que el cobalto (II) debe ser oxidado a cobalto (III) antes de poder formar el aducto.

A la fecha se conocen compuestos, con esta estructura, de cobalto (III) [8, 9] hierro (III) [47, 49, 51] y cromo (III) [50] con ligantes aniónicos; pero ninguno con un metal en estado de oxidación (II) y ligantes neutros.

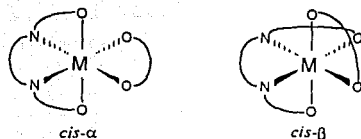


Figura 5. Conformaciones propuestas para $[Co(sal_2en)(acac)]$.

Los estudios preliminares del presente trabajo mostraron que de una mezcla de $[Ni(sal_2tm)]$ XXIV y 2,2'-bipiridina o 1,10-fenantrolina se pueden aislar productos estables.

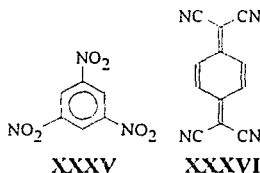
¿Estos productos son los simples aductos de coordinación?

De ser así, el hecho sería notable considerando la inestabilidad de los aductos del $[Ni(sal_2tm)]$ con agua y con piridina (véase arriba). Si bien el efecto quelato favorecería la existencia de tales especies, el sal_2tm tiene cierta rigidez y no hay una atracción electrostática tal como en $[Co(sal_2en)(acac)]$.

Existen otras posibilidades:

Que los productos sean análogos a los que se obtienen en el caso del $[Ni(bbh)]$.

Que se hayan obtenido "aductos π ", similares a los que los salcildienaminatos de níquel (II) forman con trinitrobenzeno XXXV [10], tetracianoquinona XXXVI [53] o aún entre ellos mismos [1, 54, 57].



¿Se observará el mismo comportamiento si en lugar de diiminas aromáticas se emplea etilendiamina?

Por otra parte, ¿podrá un complejo más rígido como lo es el $[Ni(sal_2en)]$ reaccionar también con las diiminas aromáticas?

Objetivos del trabajo.

- Establecer la naturaleza de los productos de la reacción del $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ con ligantes N-N donadores (diiminas aromáticas y etilendiamina), por medio de su síntesis, aislamiento y caracterización.

Obtener los parámetros termodinámicos y cinéticos de estas reacciones, esto permitirá:

- Compararlas con otros sistemas, sobre los que se dispone de información en la literatura, estableciendo similitudes y diferencias.
- Comparar el comportamiento de la reacción con diferentes ligantes bidentados de átomos donadores de nitrógeno.
- Establecer qué efecto tiene el puente de los bis(salicilideniminatos) en la reacción.

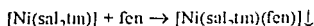
Resultados y Discusión.

En las reacciones estudiadas se observaron dos tipos de comportamiento, uno con las diiminas aromáticas y otro con la etilendiamina. Los resultados se comentan en apartados separados.

Reacción del $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ con diiminas aromáticas.

Síntesis y caracterización de los aductos.

El $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ reacciona rápidamente con 1,10-fenantrolina cuando está disuelto en metanol, la mezcla pasa de un color café oscuro a uno más claro y se forma un precipitado amorfo de color amarillo café.



El análisis elemental del sólido aislado corresponde al del producto de adición de los reactivos. Su espectro de infrarrojo muestra las bandas del $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ y de la 1,10-fenantrolina (figuras 6,7 y 8). El producto es paramagnético ($\mu_{\text{ef}} = 3.3$ MB), por lo que se puede descartar que el aducto se forme tan sólo por interacciones de apilamiento. El $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{fen})]$ es poco soluble en metanol, etanol, dimetilformamida y acetona, es insoluble en benceno y agua. Si la mezcla de reacción de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ y 1,10-fenantrolina se mantiene en reflujo por un día el producto se transforma en un sólido verde, que es paramagnético ($\mu_{\text{ef}} = 2.8$ MB) y cuyo análisis elemental muestra que contiene una mole de agua por cada mole de aducto. Este producto precipita también cuando una disolución $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{fen})]$ se almacena por un periodo prolongado. Es difícil obtener cristales de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{fen})]$ puro, pues siempre se contaminan con el hidrato. Se intentó realizar el análisis termogravimétrico de los hidratos, pero los termogramas obtenidos no proporcionaron ninguna información útil.

El $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ reacciona de la misma manera con 5-metil-1,10-fenantrolina (5mc-fen) y con 3,4,7,8-tetrametil-1,10-fenantrolina (tmc-fen). En ambos casos se aislaron los aductos anhidros y sus hidratos. Sin embargo, en las mismas condiciones, la 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina (dmc-fen) no reacciona con el $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$. Puede esperarse que la sustitución con grupos metilo incrementa el carácter nucleofílico de la fenantrolina y de esta manera favorezca la reacción de adición. Por lo tanto el comportamiento de la 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina puede atribuirse principalmente al impedimento estérico.

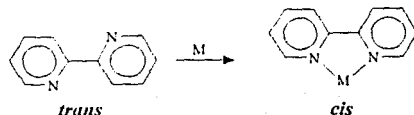
Cuando se mezcla 2,2'-bipiridina con $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ en metanol se observa un cambio de coloración muy similar al observado en el caso de las fenantrolinas; pero el producto no precipita inmediatamente. En su lugar, luego de un reflujo de tres días, se forman cristales de color verde. Este material es paramagnético ($\mu_{\text{ef}} = 2.7$ MB) El espectro de infrarrojo de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{fen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (figura 9)

es muy similar al del producto cristalizado a partir de 2,2'-bipiridina (figura 10). El análisis elemental confirma que la composición es $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{bipi})] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Considerando esta información se procedió a preparar una mezcla de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ y 2,2'-bipiridina en metanol, se añadió benceno y se destiló para eliminar el agua que pudiera estar presente, por la formación del azeótropo ternario. Se añadió un poco de hexano y entonces precipitó un sólido café, paramagnético ($\mu_{\text{ef}} = 3.2$ MB), cuya composición corresponde al aducto $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{bipi})]$; su espectro de IR (figura 11) contiene las bandas de la 2,2'-bipiridina y del $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ (figuras 12 y 6). La tabla 3 reúne las posiciones de las bandas características de los espectros de infrarrojo de los aductos, de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$, de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{H}_2\text{O})]$, de 1,10-fenantrolina, de $[\text{Ni}(\text{fen})\text{Cl}_2]$ y de 2,2'-bipiridina.

En la región de 700 a 900 cm^{-1} , donde se ubican las bandas de flexión fuera del plano de los hidrógenos de los anillos aromáticos [15,59], los espectros de los aductos muestran un mayor número de bandas que los que muestran $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ o las diiminas por separado. En general se observa que cada una de estas bandas puede correlacionarse con alguna otra en el espectro de los compuestos que les dan origen.

La 2,2'-bipiridina libre muestra una banda, atribuida a la deformación del "esqueleto", en 1576 cm^{-1} que por efecto de la coordinación se desplaza a mayor energía ($\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$) [68], en los aductos aislados esta banda aparece en 1596 cm^{-1} . Un comportamiento similar lo presenta la banda en 1562 cm^{-1} de la 1,10-fenantrolina libre, que aparece en 1583 cm^{-1} en $[\text{Ni}(\text{fen})\text{Cl}_2]$, en 1594 cm^{-1} en $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{fen})]$ y en 1597 cm^{-1} en $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{fen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

La 2,2'-bipiridina libre y la monocoordinada tienen una configuración *trans*, que cambia por una *cis* al protonarse o bicoordinarse formando un anillo quelato (esquema 7). Se ha publicado que la espectroscopia infrarroja permite distinguir una configuración de la otra [68]. La forma *trans* presenta una sola banda en ~ 1245 , mientras que la forma *cis* presenta dos bandas en ~ 1240 y $\sim 1300 \text{ cm}^{-1}$. Estas bandas pueden ser atribuidas a la tensión de enlaces C-C. Los aductos de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ con 2,2'-bipiridina muestran ambas bandas.



Esquema 7

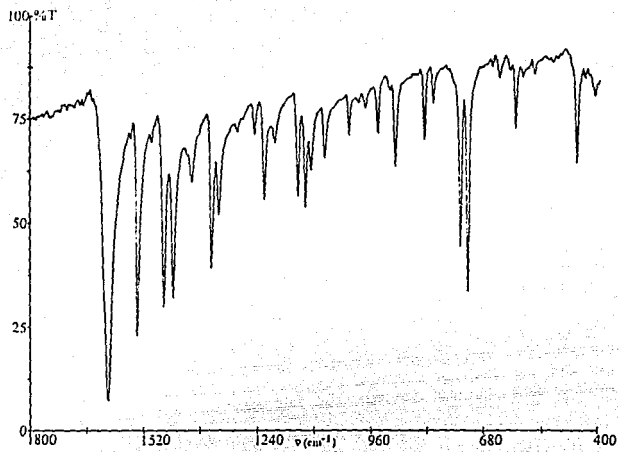
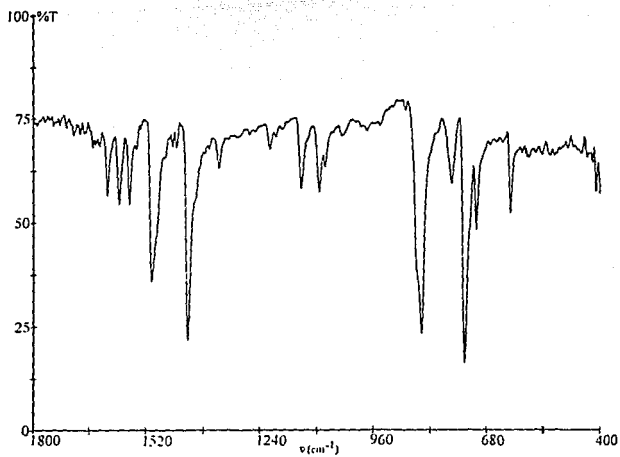
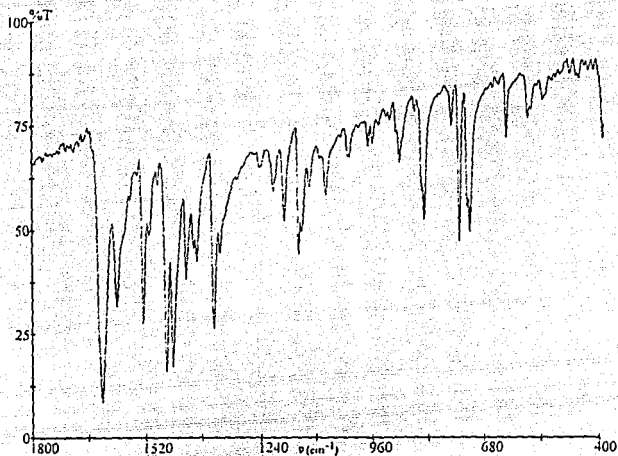
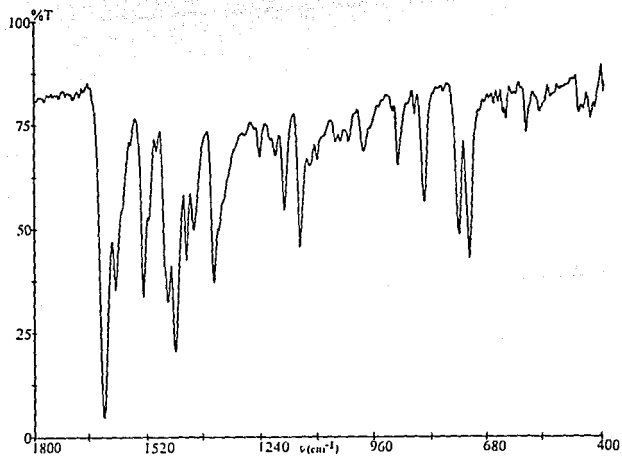
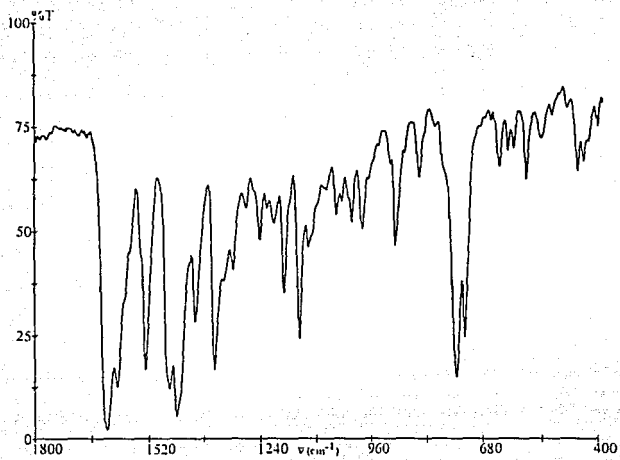
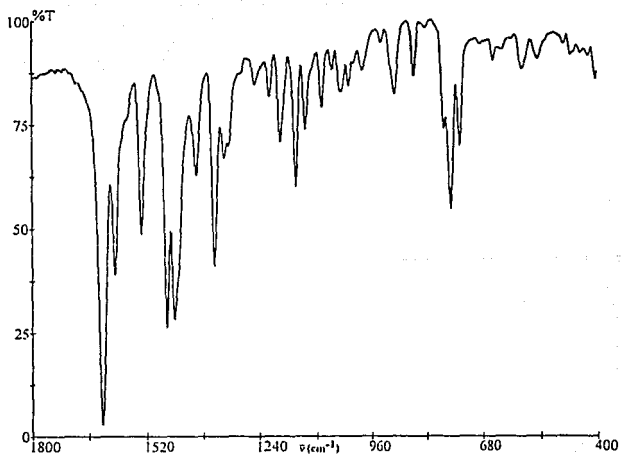
Figura 6. Espectro infrarrojo del $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$.

Figura 7. Espectro infrarrojo de la 1,10-fenantrolina.

Figura 8. Espectro infrarrojo del $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{fen})]$.Figura 9. Espectro infrarrojo del $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{fen})]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Figura 10. Espectro infrarrojo del [Ni(sal₂tm)(bipi)]·H₂O.Figura 11. Espectro infrarrojo del [Ni(sal₂tm)(bipi)].

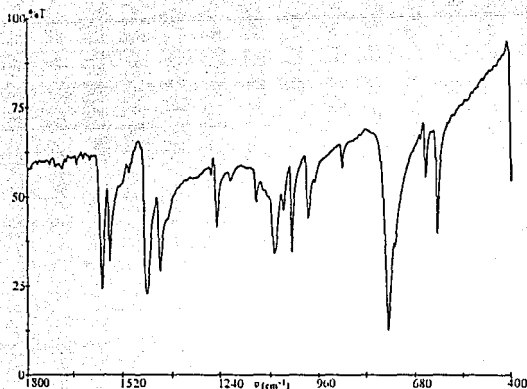


Figura 12. Espectro infrarrojo de la 2,2'-bipiridina.

Tabla 3. Bandas características en los espectros de infrarrojo de los aductos.

	ν C=N ^a	ν C-N ^a	ν C-O ^a	δ Ar-H ^{a,b}	esqueleto N-N ^b	cis-trans ^b	Grupo A	Grupo B
[Ni(sal ₂ tm)]	1,616	1,228	1,357	745			1,401	1,478
				726				1,420
[Ni(sal ₂ tm)(H ₂ O)] ^c	1,625	1,200	1,330	755				
				750				
				745				
fen				841	1,562		1,419	
				736				
[Ni(fen)Cl ₂]				862	1,583		1,422	
				757				
[Ni(sal ₂ tm)(fen)]	1,626	1,184	1,353	754	1,594		1,423	1,467
				728			1,396	1,453
[Ni(sal ₂ tm)(fen)]·H ₂ O	1,624	1,188	1,350	841	1,597		1,423	1,470
				759			1,407	1,450
				729				
[Ni(sal ₂ tm)(5me-fen)]	1,624	1,180	1,352	758	1,593		1,425	1,471
				750			1,404	1,450
[Ni(sal ₂ tm)(5me-fen)]·H ₂ O	1,624	1,187	1,355	754	1,597		1,429	1,471
				734			1,406	1,450
[Ni(sal ₂ tm)(tmc-fen)]	1,628	1,184	1,317	754	1,597		1,429	1,471
				736			1,398	1,453
[Ni(sal ₂ tm)(tmc-fen)]·H ₂ O	1,624	1,187	1,359	758	1,597		1,429	1,471
				736			1,408	1,450
bipy				761	1,576	1,251	1,415	1,454
[Ni(sal ₂ tm)(bipi)]	1,626	1,185	1,350	778	1,595	1,248	1,391	1,468
				760		1,312		1,446
				730				
[Ni(sal ₂ tm)(bipi)]·H ₂ O	1,624	1,188	1,355	799	1,596	1,247	1,407	1,474
				754		1,290		1,450
				735				

a de la base de Schiff, b de la diimina, c tomado de la referencia [65]

En todos los aductos, la banda de tensión del enlace C=N de la base de Schiff se ha desplazado de 1616 a ~ 1624 cm^{-1} , lo mismo se observa en el complejo pentacoordinado $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{H}_2\text{O})]$. La banda de tensión del enlace C-O se desplaza ligeramente a menor energía (de 1357 hasta 1350 cm^{-1}). Estos cambios pueden ser explicados por el cambio de la esfera de coordinación.

La banda de tensión del enlace C-N de la base de Schiff sufre un desplazamiento a menor energía aún más drástico (de 1228 hasta 1184 cm^{-1}). Si la formación de los aductos implica cambios estructurales en el ligante tetradentado, semejantes a los que se han observado el el $[\text{Co}(\text{sal}_2\text{en})(\text{acac})]$, las modificaciones recaerían sobre todo en los enlaces C-N y provocarían los desplazamientos observados.

En general, los espectros de los aductos son muy similares entre sí. Las diferencias más importantes aparecen en la región de 1380 a 1500 cm^{-1} , región difícil de interpretar pues en ella se suman las bandas de deformación de los anillos aromáticos, presentes en $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ y las diiminas. Los espectros de los aductos de las 1,10-fenantrolinas se distinguen por presentar dos bandas entre 1380 y 1430 (grupo A), mientras que aquellos de 2,2'-bipiridina presentan una. Hay dos bandas principales entre 1430 y 1500 cm^{-1} (grupo B), en los aductos hidratados la banda de mayor energía es ligeramente más intensa que la otra, en los hidratos la banda de mayor energía es notablemente menos intensa.

Debido a que el $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ es un compuesto cuadrado su espectro electrónico en el visible, en disolución de metanol, presenta una sola banda atribuible a transiciones d-d. Esta aparece en 580 nm ($\epsilon = 71$ L/mol cm) como un hombro sobre una banda intensa de transferencia de carga [65]. El espectro correspondiente del aducto $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{fen})]$ muestra dos bandas, una en 546 nm ($\epsilon = 33$ L/mol cm) y otra a más de 820 nm ($\epsilon = 17$ L/mol cm), esto es concorde con un cambio en la esfera de coordinación del níquel (II) (ver figura 13). Debido a que los otros aductos son menos solubles en metanol no se dispone de sus espectros en el visible.

En la zona de 300 a 450 nm, en el ultravioleta, el $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ presenta dos bandas; una en 344 nm ($\epsilon = 7100$ L/mol cm) y la otra en 414 nm ($\epsilon = 5200$ L/mol cm). El espectro de este tipo de compuestos ha sido objeto de varios estudios [65]. Se sabe que la banda de menor energía es la suma de al menos tres componentes que son atribuidas a transiciones de un estado basal con orbitales muy deslocalizados sobre el metal y el ligante a orbitales de carácter antienlazante Ni-O*. La banda de mayor energía tiene dos componentes atribuidas a transiciones del estado basal al orbital antienlazante $\text{C}=\text{N}^*$. Las transiciones al orbital Ni-O* existen debido a que el metal posee una

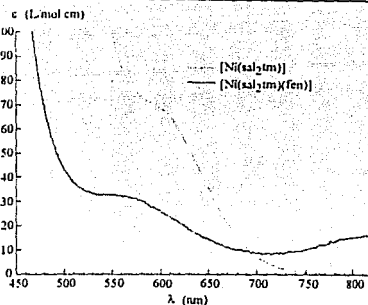


Figura 13. Espectros en la zona del visible, en disolución de MeOH.

geometría plana, la adición del ligante bidentado implica el cambio de esta situación, en consecuencia esta banda desaparece. En el espectro de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{fen})]$ se observa sólo la transición al $\text{C}=\text{N}\pi^*$ en 362 nm ($\epsilon_{\text{aparente}} = 8400$ L/mol cm) (figura 14). El espectro de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{bipi})]$ en esta zona parece ser un caso intermedio entre los anteriores. Las diiminas absorben poco en esta región y sólo en longitudes de onda menores a 350 nm. No se dispone de los espectros de los aductos hidratados en esta región porque no son suficientemente solubles en metanol.

Las diferencias que se observan entre el espectro electrónico de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ y los de sus aductos llevaron a escoger la termoespectroscopia UV-vis, como el método para estudiar termodinámicamente y cinéticamente la formación de los aductos. En la figura 15 se muestra la evolución del espectro de absorción cuando se mezclan $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ y 1,10-fenantrolina en proporciones 1:2. Se observan dos puntos isobóísticos, en 342 y 390 nm. Las diferencias de absorbancia más grandes se presentan en alrededor de 370 y de 414 nm.

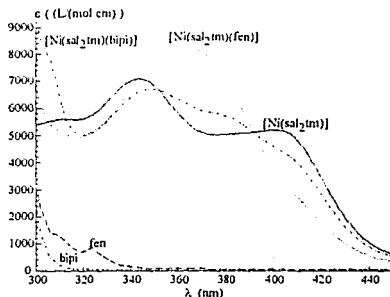


Figura 14. Espectros electrónicos en la región del ultravioleta en disolución de MeOH.

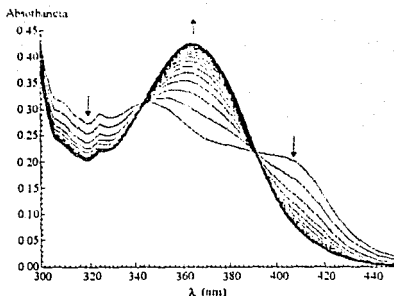
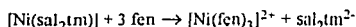


Figura 15. Evolución del espectro electrónico en la zona del ultravioleta de una mezcla de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ 5×10^{-5} mol/L con 1,10-fenantrolina 5×10^{-2} mol/L, a $T=15^\circ\text{C}$ e $I(\text{NBu}_4\text{PF}_6)=10^{-2}$ mol/L, en disolución de MeOH. Los espectros fueron obtenidos cada 0.2s.

Un gran exceso de diimina provoca la sustitución del ligante.



La figura 16 muestra la evolución del espectro en tales condiciones. De la mezcla de reacción se aisló $[\text{Ni}(\text{fen})_3](\text{PF}_6)_2$ identificado por sus espectros de infrarrojo y UV-vis. El estudio de esta reacción está más allá de los objetivos del trabajo, por lo que no se realizó.

Se observó el espectro del $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{en})]$ tras la adición de biperidina o 1,10-fenantrolina en diversas proporciones, desde 1:1 hasta 1:100. En ningún caso se observó alguna alteración en el espectro UV-vis, esto indica que el $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{en})]$ no forma aductos con las diiminas en estas proporciones.

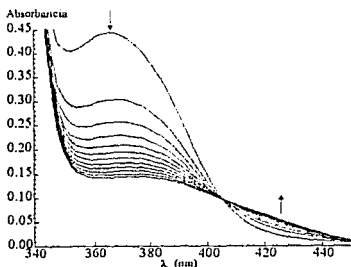


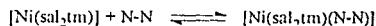
Figura 16. Evolución del espectro electrónico en la zona del ultravioleta de una mezcla de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ 5×10^{-5} mol/L con 1,10-fenantrolina 5×10^{-2} mol/L, a $T=45^\circ\text{C}$ e $I(\text{NBu}_4\text{PF}_6)=10^{-1}$ mol/L. Los espectros fueron obtenidos cada 20s.

Estudio termodinámico.

Todos los experimentos se realizaron manteniendo constante la concentración de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ (5×10^{-5} mol/L) y la del NBu_4PF_6 tampón de fuerza iónica (10^{-2} mol/L), con diferentes concentraciones de diimina y en diferentes temperaturas.

Se optó por medir la absorbancia en 362, 370, 406 y 414 nm cada 0.1 segundos. Se recopilaron los promedios de las lecturas de absorbancia en el equilibrio de cada una de los diferentes mezclas. Para cada temperatura estudiada se contruyó un conjunto de valores de absorbancia, en cada longitud de onda, como una función de la concentración total de diimina.

Mediante un programa de regresión no lineal, los datos se ajustan a la ecuación de la isoterma de enlace [16], para el equilibrio:



$$\frac{\Delta \text{Abs}}{b} = \frac{K \cdot S_0 \cdot \Delta \epsilon \cdot L}{1 + K \cdot L}$$

Donde:

b es la longitud del paso óptico (1 cm);

S_0 la concentración del reactivo que se mantiene constante, en este caso la de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$;

L la concentración de la diimina libre, calculada como función de la cantidad total de diimina;

K es la constante de equilibrio;

ΔAbs es el cambio de absorbancia en una mezcla de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ y diimina (N-N), medido respecto a la disolución de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ puro.

$\Delta \epsilon$ el cambio de absorptividad molar, $\Delta \epsilon = \epsilon(\text{aducto}) - \epsilon([\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})])$.

Los parámetros a evaluar en cada caso son K y $\Delta \epsilon$. Los resultados de los ajustes se presentan en las tablas 4 a 7 y las evaluaciones a 25°C se presentan en las figuras 17 y 18.

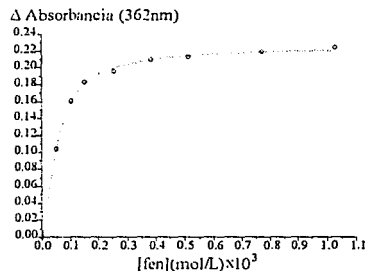


Figura 17. Isoterma de enlace del aducto $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{fen})]$. $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ 5×10^{-5} mol/L, $I(\text{NBu}_4\text{PF}_6) = 10^{-2}$ mol/L, $T = 25^\circ\text{C}$ en disolución de MeOH.

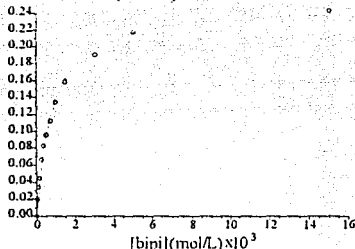
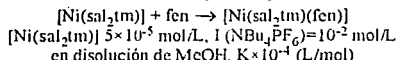
Δ Absorbancia (362nm)

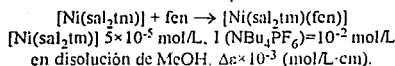
Figura 18. Isoterma de enlace del aducto $[Ni(sal_2tm)(bipi)]$. $[Ni(sal_2tm)] = 5 \times 10^{-5}$ mol/L, $I(NBu_4PF_6) = 10^{-2}$ mol/L, $T = 25^\circ C$ en disolución de MeOH.

Tabla 4. Constantes de equilibrio para la reacción



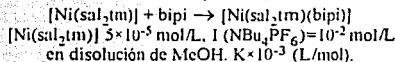
Longitud de onda (nm)	Temperaturas ($^\circ C$)			
	10	15	20	25
362	13±6	8.9±0.3	5.2±0.8	3.3±0.5
370	13±5	8.7±0.3	5.2±0.7	3.3±0.5
406	16±5	8.9±0.3	6±2	3.9±0.6
414	16±5	9.0±0.3	6±1	3.9±0.5
Promedio	15±4	8.9±0.3	6±1	3.6±0.7

Tabla 5. Valores de $\Delta \epsilon$ para la reacción



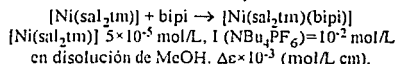
Temperatura ($^\circ C$)	Longitud de Onda (nm)			
	362	370	406	414
10	4.8±0.2	5.1±0.2	-3.0±0.1	-3.2±0.7
15	4.7±0.2	5.0±0.2	-3.1±0.1	-3.2±0.1
20	4.6±0.1	4.9±0.1	-3.1±0.1	-3.3±0.1
25	4.5±0.1	4.8±0.1	-3.1±0.1	-3.2±0.1
Prom.	4.6±0.3	4.9±0.2	-3.1±0.1	-3.2±0.2

Tabla 6. Constantes de equilibrio para la reacción



Longitud de onda (nm)	Temperaturas ($^\circ C$)			
	15	20	25	30
362	3.2±0.7	1.9±0.3	1.3±0.2	0.77±0.13
370	3.1±0.7	2.0±0.3	1.2±0.2	0.82±0.12
406	2.5±0.6	1.7±0.1	1.1±0.1	0.67±0.24
414	2.6±0.5	1.7±0.1	1.1±0.1	0.66±0.02
Prom.	2.8±0.3	1.8±0.1	1.2±0.1	0.73±0.08

Tabla 7. Valores de $\Delta \epsilon$ para la reacción



Temperatura ($^\circ C$)	Longitud de Onda (nm)			
	362	370	406	414
15	4.6±0.2	5.0±0.2	-3.1±0.1	-3.3±0.1
20	4.4±0.2	4.8±0.2	-3.2±0.6	-3.4±0.5
25	4.4±0.3	4.9±0.2	-3.1±0.1	-3.3±0.1
30	4.5±0.3	5.0±0.2	-3.1±0.1	-3.4±0.4
Prom.	4.5±0.3	4.9±0.2	-3.1±0.3	-3.3±0.2

En ambos casos se observa que los valores de $\Delta \epsilon$ en cada longitud de onda son prácticamente independientes de la temperatura, como debe esperarse del sistema. Los valores de K obtenidos a una misma temperatura parecen diferentes, dependiendo de la longitud de onda donde se ha efectuado la medición; al considerar los intervalos de confianza los valores pueden considerarse equivalentes.

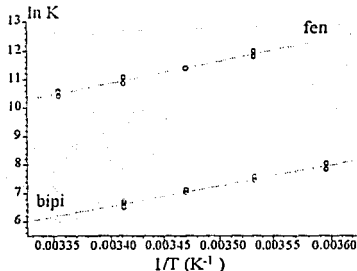


Figura 19. Dependencia de las constantes de equilibrio con la temperatura.

Tabla 8. Parámetros termodinámicos de la formación de los aductos con [Ni(sal₂tm)].

	1,10-fenantrolina	2,2'-bipiridina
$K_{eq} \times 10^{-4}$ (25°C) (L/mol)	3.6±0.7	0.12±0.02
$\Delta S^\circ \times 10^{-2}$ (J/K mol)	-1.3±0.2	-1.6±0.1
$\Delta H^\circ \times 10^{-4}$ (J/mol)	-6.5±0.6	-6.5±0.3
$\Delta G^\circ \times 10^{-4}$ (25°C) (J/mol)	-2.6±0.9	-1.7±0.4

En cada caso se construyó un conjunto de valores de K como una función de la temperatura. Los datos fueron ajustados mediante el programa de regresión no lineal a la ecuación:

$$\ln K = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R \cdot T}$$

Los resultados se presentan en la tabla 8 y la figura 19.

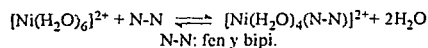
Se puede apreciar que la constante del equilibrio de formación del [Ni(sal₂tm)(fen)] es mayor que la de la 2,2'-bipiridina. En el caso de la formación de los aductos de bis(dietilditiosfato) de níquel (II) se observa una diferencia de constantes de equilibrio aún mayor, $K=2.7 \times 10^3$ en el caso de 2,2'-bipiridina y $K \sim 10^9$ en el de 1,10-fenantrolina [28].

Cuando se agrega 2,2'-bipiridina a [Ni(sal₂tm)] el espectro presenta el mismo tipo de cambios observados con 1,10-fenantrolina; pero se requiere una mayor cantidad de diimina para lograr un cambio de la magnitud del que se observa con 1,10-fenantrolina, esto es debido a la diferencia entre las constantes de equilibrio; la forma del espectro observado directamente en la disolución de [Ni(sal₂tm)(bipi)] es resultado de que el aducto se encuentra muy disociado.

Los valores de entalpía de las dos reacciones son equivalentes, dentro de los intervalos de confianza, esto sugiere que en ambas reacciones se forman y rompen el mismo tipo y número de enlaces.

La diferencia de energía libre de reacción, y por lo tanto de la constante de equilibrio, surge de la diferencia en las entropías de reacción. La entropía de la reacción con 2,2'-bipiridina es menor que la otra por aproximadamente 30 J/K·mol, esto puede atribuirse a que bipiridina libre tiene un grado de libertad rotacional más que la fenantrolina, el cual pierde al formarse el anillo quelato.

Dado que este comportamiento se debe a una diferencia que existe entre los ligandos entrantes, es posible observarlo en un caso muy diferente, como lo es la reacción de sustitución para formar los complejos de níquel (II) con fenantrolina y bipiridina en agua (véase la tabla 9).

Tabla 9. Parámetros termodinámicos de la formación de los complejos sucesivos de níquel (II) con 1,10-fenantrolina y 2,2'-bipiridina. T=20°C, I=10⁻¹ mol/L [52].

	1,10-fenantrolina	2,2'-bipiridina
$K_{eq1} \times 10^{-7}$ (L/mol)	39.8	1.1
ΔS° (J/K mol)	8.37	0
$\Delta H^\circ \times 10^{-4}$ (J/mol)	-4.69	-4.02
$K_{eq2} \times 10^{-7}$ (L/mol)	12.6	0.7
ΔS° (J/K mol)	33.5	0
$\Delta H^\circ \times 10^{-4}$ (J/mol)	-8.58	-7.95
$K_{eq3} \times 10^{-7}$ (L/mol)	4	0.2
ΔS° (J/K mol)	46	-8.37
$\Delta H^\circ \times 10^{-5}$ (J/mol)	-1.26	-1.18

Se ha informado [27] que la entalpía de formación de los aductos de los complejos del tipo NiS₄ con 2,2'-bipiridina y 1,10-fenantrolina es muy similar a la entalpía de la adición de dos moléculas de piridina. No es posible comparar los valores de ΔG° directamente porque el cambio de entropía en una reacción de adición de dos ligandos monodentados no es equiparable con el de la entrada de un ligante bidentado, el número de partículas que intervienen en cada reacción es diferente. Si bien están publicadas las constantes de formación de los aductos de varios salicilidenediminos de níquel(II) con piridina, los estudios no están completos y no se cuenta con los valores de entalpía y entropía de reacción [62]. Para comparar los parámetros medidos en este trabajo se ha escogido otro sistema de tipo NiN₂O₂, el diacetilbis- α -hidroxibenzilidenedihidrazonato de níquel (II) ([Ni(bbh)]) XXXIV, del cual se dispone de mucha información [24].

La tabla 10 presenta los parámetros termodinámicos de las reacciones de adición de iminas aromáticas (monodentadas y bidentadas) a diversos complejos cuadrados de níquel (II) de los tipos NiS₄, NiO₂S₂ y NiN₂O₂, recopilados de diversas fuentes, y los compara con los medidos en este trabajo. Pese a que los parámetros termodinámicos han sido medidos en diversos disolventes, puede advertirse que muchos de los valores son similares entre sí, las diferencias más grandes indican que las reacciones siguen cursos diferentes, además de la reacción de adición existen dos posibilidades:

i) Los valores más negativos de entalpía de reacción (~ 90 kJ/mol) corresponden a la reacción de [Ni(bbh)] con diiminas. En este caso al entrar el nuevo ligante, uno de los átomos donadores inicialmente unidos al complejo cuadrado se desprende formando una estructura pentacoordinada o entra agua para completar el octaedro (ver figura 4). En este caso se puede apreciar una tendencia de los valores de entalpía de reacción, como función del pK_a se ha mostrado, al menos en el caso de heterociclos de nitrógeno, que éste se relaciona linealmente con la

basicidad en fase gaseosa [10,12]. La interacción del [Ni(bbh)] es tan fuerte que produce cambios estructurales drásticos y hace que el complejo de níquel tome pequeñas cantidades de agua, presentes como impureza en el clorobenceno empleado como disolvente en esos trabajos.

ii) Los valores menos negativos de entalpía de reacción (-45 kJ/mol) corresponden a las reacciones de 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina con [Ni(bbh)] y [Ni(S₂P(OEt)₂)₂]. En estas reacciones también se observa la disociación de uno de los enlaces en el complejo cuadrado inicial (Ni-O o Ni-S); pero el impedimento estérico disminuye la entalpía de reacción. Por ejemplo, con el complejo [Ni(S₂P(OEt)₂)₂] el producto tiene una estructura pentacoordinada en la que los dos átomos de nitrógeno de la diimina están coordinados mientras uno de los átomos de azufre se separa del metal (ver figura 20).

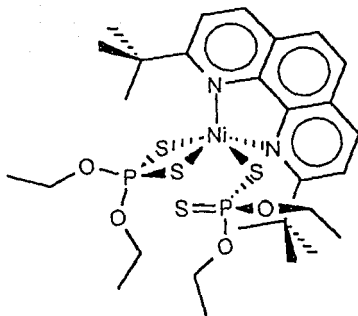


Figura 20. Estructura del [Ni(S₂P(OEt)₂)₂-(2,9dimefen)](SP(OEt)₂S).

Tabla 10. Parámetros termodinámicos de la adición de iminas aromáticas (monodentadas y bidentadas) a complejos cuadrados de níquel (II).

NiL ₄	L'	pK _{a1}	ΔH° × 10 ⁻⁴ (J/mol)	ΔS° × 10 ⁻² (J/K·mol)	ΔG° × 10 ⁻⁴ (J/mol)	Disolvente	Ref
[Ni(bbh)]	2(4CNpi)	1.90	-6.65	-1.80	-1.26	Cl-φ	[23]
[Ni(bbh)]	2(3Cipi)	2.84	-6.49	-1.76	-1.26	Cl-φ	[23]
[Ni(bbh)]	2(pi)	5.17	-5.90	-1.30	-2.09	Cl-φ	[23]
[Ni(bbh)]	2(3imepi)	5.68	-6.65	-1.55	-2.09	Cl-φ	[23]
[Ni(bbh)]	2(4mepi)	6.02	-7.66	-1.76	-2.43	Cl-φ	[23]
[Ni(bbh)]	2(3,5dimepi)	6.34	-6.19	-1.38	-2.13	Cl-φ	[23]
[Ni(bbh)]	2(2mepi)	6.10	-6.53	-2.05	-0.46	Cl-φ	[23]
[Ni(bbh)]	2(2,4dimepi)	6.99	-6.74	-2.01	-0.75	Cl-φ	[23]
[Ni(bbh)]	2(morf)	8.40	-7.74	-1.67	-2.68	Cl-φ	[23]
[Ni(bbh)]	2(piper)	11.12	-7.99	-1.63	-3.14	Cl-φ	[23]
[Ni(bbh)]	5NO ₂ fen	3.6	-8.58	-1.92	-2.53	Cl-φ	[24]
[Ni(bbh)]	5Clfen	4.3	-9.12	-2.09	-2.88	Cl-φ	[24]
[Ni(bbh)]	bipi	4.3	-9.29	-2.64	-1.44	Cl-φ	[24]
[Ni(bbh)]	fen	5.0	-9.54	-2.15	-3.11	Cl-φ	[24]
[Ni(bbh)]	5mefen	5.2	-9.62	-2.16	-3.18	Cl-φ	[24]
[Ni(bbh)]	2,9dimefen	5.9	-4.56	-1.22	-0.92	Cl-φ	[24]
[Ni(S ₂ COEt) ₂]	2(pi)	5.17	-7.50	-1.86	-1.95	C ₆ H ₆ o Me-φ	[28]
[Ni(S ₂ P(OEt) ₂) ₂]	2(pi)	5.17	-7.00	-1.72	-1.87	C ₆ H ₆ o Me-φ	[28]
[Ni(S ₂ P(OEt) ₂) ₂]	bipi	4.30	-7.60	-1.21	-3.99	C ₆ H ₆ o Me-φ	[28]
[Ni(S ₂ P(OEt) ₂) ₂]	2(4mepi)	6.02	-7.60	-1.89	-1.96	C ₆ H ₆ o Me-φ	[28]
[Ni(S ₂ P(OEt) ₂) ₂]	2,9dimefen	5.90	-4.70			C ₆ H ₆ o Me-φ	[28]
[Ni(Sacac) ₂]	fen	5.00	-6.20	-1.23	-2.53	C ₆ H ₆ o Me-φ	[28]
[Ni(S ₂ CN(Et) ₂) ₂]	fen	5.00	-5.00	-1.01	-1.99	C ₆ H ₆ o Me-φ	[28]
[Ni(sal ₂ tm)]	fen	5.00	-6.51	-1.31	-2.60	MeOH	[a]
[Ni(sal ₂ tm)]	bipi	4.30	-6.52	-1.60	-1.75	MeOH	[a]

a Este trabajo.

En nuestro caso, el $[Ni(sal_2tm)]$ no reaccionó con la 2,9 dimetil-1,10-fenantrolina, esto indica que el sal_2tm se une más firmemente al níquel que el bbl o que el $S_2P(OEt)_2$.

Los valores intermedios de entalpía de reacción (~ 65 kJ/mol) corresponden a los casos en que se observa la simple reacción de adición. En este caso se encuentran los datos que corresponden a la adición a $[Ni(Sacac)]$ (NiO_2S_2), $[Ni(S_2COEt)_2]$, $[Ni(S_2P(OEt)_2)_2]$ (NiS_4) y al $[Ni(bbl)]$ (NiN_2O_2). La entalpía de la reacción de $[Ni(S_2CNR_2)_2]$ con 1,10-fenantrolina es la menos negativa de este grupo, esto ha sido atribuido a que los reactivos se encuentran fuertemente solvatados. Los parámetros medidos en este trabajo se encuentran dentro del grupo de valores intermedios, puede considerarse entonces que las entalpías de reacción corresponden a las de los típicos procesos de adición a los complejos cuadrados.

Comparando los resultados de este trabajo con los datos para complejos cuadrados de ligantes bidentados, no es posible advertir en estos datos alguna influencia del puente de metileno del ligante, entonces la carencia de reactividad del $[Ni(sal_2tm)]$ representa un cambio de comportamiento muy brusco.

Estudio cinético.

Los experimentos se realizaron manteniendo constante la concentración de $[Ni(sal_2tm)]$ (5×10^{-5} mol/L), con diferentes concentraciones de diimina y a diferentes temperaturas.

Los datos recopilados en cada experimento consisten en una serie de lecturas de absorbancia tomadas en intervalos regulares de tiempo. Con base en la evolución del espectro electrónico en la zona del ultravioleta (figura 15), se optó por medir la absorbancia en 362, 370, 406 y 414 nm cada 0.1 segundos.

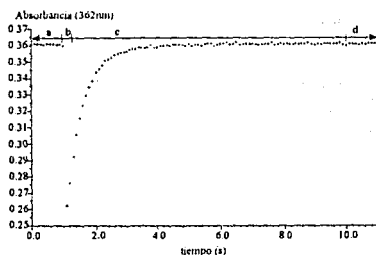
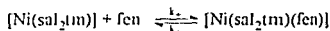


Figura 21. Evolución de la absorbancia en una mezcla de $[Ni(sal_2tm)]$ 5×10^{-5} y 1,10-fenantrolina 10^{-4} mol/L, a $T=15^\circ C$ y $I=10^{-2}$ mol/L. Se indican las regiones en las que se dividieron los datos para su proceso.

La figura 21 muestra los valores de absorbancia a 362nm, como función del tiempo, de un experimento típico. La curva puede dividirse en cuatro secciones. La primera (a) corresponde a la absorbancia de las especies que se encuentran en la celda antes de iniciar el experimento, por lo que es desechada. La segunda (b) marca el inicio del experimento y se distingue por el brusco cambio de absorbancia que se da durante unos 0.2s en los que los reactivos ingresan a la cámara de reacción y forman una mezcla homogénea, esta sección corresponde al "periodo de tiempo muerto" del accesorio de mezclado, estos datos se desechan también. La tercera sección (c) corresponde al cambio de absorbancia durante la reacción, los datos de esta sección se emplean para evaluar las constantes de rapidez. La cuarta sección (d) corresponde al equilibrio que se alcanza una vez terminada la reacción, por lo que la absorbancia es prácticamente constante dentro de la precisión del espectrofotómetro, los datos de esta sección son también útiles para calcular la constante de equilibrio.

Sólo los experimentos con fenantrolina resultaron ser adecuados para el estudio cinético pues las reacciones con bipyridina proceden tan rápidamente que el espectrofotómetro con el cual se contaba no es capaz de seguir la evolución de la reacción.

Con la sección c de cada experimento se construyó una secuencia de valores de absorbancia en función del tiempo. Estas listas fueron procesadas mediante el programa de regresión no lineal, encontrándose que la reacción sigue una ley de velocidad de segundo orden mixto reversible.



$$-\frac{dC_{[Ni(sal_2tm)]}}{dt} = k_+ \cdot C_{[Ni(sal_2tm)]} \cdot C_{fen} - k_- \cdot C_{[Ni(sal_2tm)(fen)]}$$

Para evaluar los parámetros cinéticos se escogieron sólo las medidas efectuadas en 362 y 370 nm, pues en 406 y 414 nm la variación total en la absorbancia es muy pequeña y esto hace a las variaciones de absorbancia con el tiempo más sensibles al ruido electrónico. Así mismo se prefirieron los experimentos en que los reactivos se encuentran en cantidades equimolares, pues en estas condiciones se espera que sea más precisa la evaluación de k_+ y k_- al mismo tiempo.

Se realizaron tres experimentos con $C[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]_T = 5.1 \times 10^{-5}$ mol/L, $C_{\text{fen}} = 5.0 \times 10^{-5}$, a $T = 10^\circ\text{C}$ y tres diferentes concentraciones de NBu_4PF_6 : 0, 0.01 y 0.1 mol/L obteniéndose $k_+ = 9.3 \pm 0.5$, 9.7 ± 0.4 , $9.6 \pm 0.5 \times 10^4$ L/mol s y $k_- = 5.4 \pm 0.3$, 5.5 ± 0.2 , $5.3 \pm 0.2 \times 10^{-1}$ s $^{-1}$, respectivamente, indicando esto que no hay un efecto apreciable como se puede esperar en la reacción de dos moléculas neutras. Sin embargo se decidió mantener constante esta variable, pues un exceso grande de diimina lleva a la reacción de sustitución

$[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})] + 3 \text{ fen} \rightarrow [\text{Ni}(\text{fen})_3]^{2+} + \text{sal}_2\text{tm}^{2-}$
cuya constante de equilibrio si es afectada por la fuerza iónica y podría introducir problemas en la evaluación de los parámetros cinéticos.

Se estudió el efecto de la temperatura con experimentos en los que $C[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]_T = 5.1 \times 10^{-5}$ mol/L, $C_{\text{fen}} = 5.0 \times 10^{-5}$ mol/L y $I(\text{NBu}_4\text{PF}_6) = 10^{-2}$ mol/L, cada experimento se realizó por duplicado. Los resultados se presentan en la tabla 11.

Tabla 11. Efecto de la temperatura en los valores de las constantes de rapidez de la reacción

		$[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})] + \text{fen} \xrightleftharpoons[k_-]{k_+} [\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{fen})]$			
		[Ni(sal ₂ tm)] 5 × 10 ⁻⁵ mol/L, fen 5.0 × 10 ⁻⁵ mol/L, I (NBu ₄ PF ₆) = 10 ⁻² mol/L en disolución de MeOH.			
Temperatura	(°C)	10	15	20	25
$k_{+362} \times 10^{-4}$	(L/mol·s)	0.97±0.004	1.19±0.005	1.42±0.01	1.86±0.02
$k_{+362} \times 10^{-4}$	(L/mol·s)	0.94±0.007	1.22±0.005	1.59±0.007	1.86±0.02
$k_{+370} \times 10^{-4}$	(L/mol·s)	0.90±0.03	1.12±0.005	1.42±0.01	1.93±0.02
$k_{+370} \times 10^{-4}$	(L/mol·s)	0.87±0.006	1.16±0.005	1.57±0.008	1.93±0.02
$k_{+prom.} \times 10^{-4}$	(L/mol·s)	0.92±0.09	1.17±0.09	1.50±0.2	1.90±0.09
$k_{-362} \times 10$	(s ⁻¹)	0.55±0.002	1.21±0.03	2.79±0.02	7.11±0.03
$k_{-362} \times 10$	(s ⁻¹)	0.50±0.002	1.23±0.03	2.97±0.008	7.03±0.05
$k_{-370} \times 10$	(s ⁻¹)	0.57±0.001	1.23±0.03	2.81±0.02	7.04±0.08
$k_{-370} \times 10$	(s ⁻¹)	0.52±0.002	1.26±0.03	2.99±0.009	6.99±0.04
$k_{-prom.} \times 10$	(s ⁻¹)	0.54±0.07	1.23±0.04	2.89±0.3	7.04±0.1

Para determinar los parámetros de activación, los valores de las constantes se ajustaron a la ecuación

$$\ln k = \ln \left(\frac{R \cdot T}{N_A \cdot h} \right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{R \cdot T}$$

Los resultados se presentan en la tabla 12. Los ajustes para cada constante se representan en la figura 22.

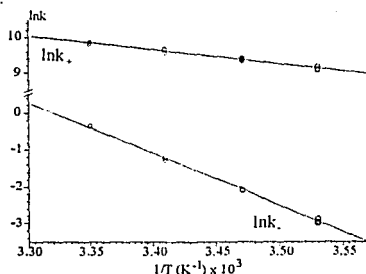


Figura 22. Dependencia de las constantes de rapidez con la temperatura.

Tabla 12. Parámetros cinéticos de la reacción

$[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})] + \text{fen} \xrightleftharpoons[k_-]{k_+} [\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{fen})]$		
[Ni(sal ₂ tm)] 5 × 10 ⁻⁵ mol/L, fen 5.0 × 10 ⁻⁵ mol/L, I (NBu ₄ PF ₆) = 10 ⁻² mol/L en disolución de MeOH.		
$k_+ \times 10^{-4}$ (25°C)	(L/mol s)	1.9±0.2
$\Delta S^\ddagger \times 10^{-1}$	(J/K mol)	-6±1
$\Delta H^\ddagger \times 10^{-4}$	(J/mol)	3.2±0.4
$\Delta G^\ddagger \times 10^{-4}$ (25°C)	(J/mol)	5.0±0.7
$k_- \times 10$ (25°C)	(s ⁻¹)	6.8±0.1
$\Delta S^\ddagger \times 10^{-2}$	(J/K mol)	1.5±0.1
$\Delta H^\ddagger \times 10^{-4}$	(J/mol)	11.8±0.3
$\Delta G^\ddagger \times 10^{-4}$ (25°C)	(J/mol)	7.3±0.4

Se realizaron algunos experimentos variando la concentración de fenantrolina y manteniendo constantes la concentración de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$, la fuerza iónica y la temperatura. Los resultados se muestran en la tabla 13. La variación de valores de k_+ es pequeña, está dentro del intervalo de 95% de confianza. No se advierte que el incremento de concentración de la diimina provoque un cambio de k_+ con alguna tendencia, se puede decir entonces que esta constante no está compuesta por términos dependientes de la concentración de fenantrolina. A medida que se incrementa la concentración de fenantrolina los valores de k_+ se alejan del valor determinado en la mezcla 1:1; esto es de esperar pues el efecto que k_- tiene sobre la rapidez de la reacción decrece, por lo tanto la evaluación de esta constante es menos confiable.

Tabla 13. Efecto de la concentración de fenantrolina en los valores de las constantes de rapidez de la reacción

$$[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})] + \text{fen} \xrightleftharpoons[k_-]{k_+} [\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{fen})]$$

$[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})] \times 5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, $I(\text{NBu}_4\text{PF}_6) = 10^{-2} \text{ mol/L}$,
 $T = 25^\circ\text{C}$, en disolución de MeOH.

$C_{\text{fen}}(\text{mol/L}) \times 10^4$	$k_+ \times 10^{-4} (\text{L/mol}\cdot\text{s})$	$k_- \times 10 (\text{s}^{-1})$
0.50	1.9 ± 0.2	6.8 ± 0.1
1.03	1.86 ± 0.02	6.4 ± 0.1
1.54	2.07 ± 0.03	7.3 ± 0.1
2.57	2.04 ± 0.02	7.1 ± 0.1
3.85	2.04 ± 0.03	6.9 ± 0.1

Tabla 14. Parámetros cinéticos de la adición de diiminas a NiS_4 en benceno o tolueno.

Referencia	$[\text{Ni}(\text{S}_2\text{CO-cHex})_2]$ $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]$ $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2)_2]$		
	+bipi [22]	+fen [28]	+bipi [36]
k_+ (a 25°C)	(L/mol s) $(1.73, 0 \pm 0.05) \times 10^4$	1.23×10^2	$(1.18 \pm 0.2) \times 10^4$
$\Delta S^\ddagger_+ \times 10^{-1}$	(J/K mol) -8.8 ± 1.7	-5.38	-4.4 ± 0.3
$\Delta H^\ddagger_+ \times 10^{-4}$	(J/mol) 2.3 ± 0.3	4.5	3.68 ± 0.09
$\Delta G^\ddagger_+ \times 10^{-4}$ (25°C)	(J/mol) 4.9 ± 0.6	6.1	
$k_- \times 10^2$ (25°C)	(s $^{-1}$) 5.62 ± 0.24	5.5	
$\Delta S^\ddagger_- \times 10^{-2}$	(J/K mol) 1.09 ± 0.13		
$\Delta H^\ddagger_- \times 10^{-4}$	(J/mol) 10.0 ± 0.4		
$\Delta G^\ddagger_- \times 10^{-4}$ (25°C)	(J/mol) 6.8 ± 0.6		

La ley de velocidad observada en la reacción de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ con fenantrolina coincide con la que se presenta en la adición de diiminas aromáticas a sistemas NiS_4 [28, 22, 32, 33, 36]: la tabla 14 presenta algunos de los resultados publicados. En general, en esos estudios se consideró el mecanismo del esquema 8.

En ninguno de los casos se detectó el intermediario pentacoordinado, por lo que se consideró que es muy reactivo, en estas condiciones es válida la aproximación del estado estacionario, de manera que:

$$k_+ = k_1 k_2 / (k_{-1} + k_2) \text{ y } k_- = k_{-1} k_2' / (k_{-1} + k_2)$$

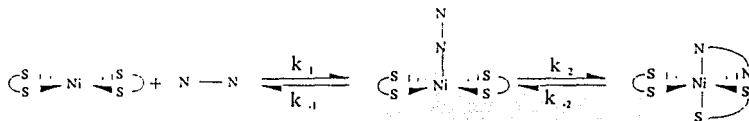
Existen dos casos límite:

a) El paso determinante de la rapidez es la formación del intermediario pentacoordinado.

$$k_2 \gg k_{-1}, k_+ \approx k_1 \text{ y } k_- \approx k_{-1} / K_2$$

b) El paso determinante es el cierre del anillo quelato para completar el octaedro.

$$k_{-1} \gg k_2, k_+ \approx K_1 k_2 \text{ y } k_- \approx k_2$$



Esquema 8

Se ha propuesto que el paso determinante es el primero, con base en las siguientes evidencias:

-Si el paso determinante fuera el cierre del anillo $\Delta H^{\ddagger}_+ = \Delta H^{\ddagger}_1 + \Delta H^{\ddagger}_2$. Se ha estimado un valor para ΔH^{\ddagger}_1 de aproximadamente -70 kJ/mol, comparando con la adición de ligandos monodentados a los sistemas NiS_4 . Esto, junto con los valores experimentales de ΔH^{\ddagger}_+ , permite estimar un valor de ΔH^{\ddagger}_2 de aproximadamente 100kJ/mol, muy grande para el proceso de cierre de un anillo quelato.[36]

-De manera similar se estimó un valor para ΔS^{\ddagger}_2 de 100 J/K·mol, que tampoco es coherente con el segundo paso del mecanismo propuesto.[36]

-Si el paso determinante de la rapidez de la reacción fuera la formación del intermediario pentacoordinado, la rapidez de la reacción sería afectada por disolventes cuyas moléculas pudieran ocupar las posiciones apicales del átomo de níquel. Este efecto se ha observado al menos en algunos casos [28].

Si el primer paso del mecanismo es el determinante de la rapidez de reacción, la energía de activación observada debe surgir de dos procesos:

a) el desplazamiento de las moléculas del disolvente que se encuentran solvatando en las posiciones apicales, que prácticamente no tiene importancia, y

b) la modificación de las distancias Ni-S y de los ángulos de enlace al formarse el complejo pentacoordinado.

Se ha propuesto el primer paso pudiera ser en realidad un proceso en dos etapas, la primera sería la formación muy rápida de un complejo de esfera externa y la segunda el establecimiento del enlace Ni-N. Cinéticamente no se puede apoyar o descartar esta posibilidad, pero el hecho de que la reacción con 2,2' bipiridina sea más rápida aunque su constante de equilibrio sea menor, puede ser explicado si se considera la existencia de tal complejo de esfera externa. La estructura de este complejo de esfera externa sería determinada por las interacciones de apilamiento π , en esta situación los nitrógenos de la fenantrolina tienen una orientación poco favorable para enlazarse al metal, la estructura de la bipiridina le permite a la vez orientar uno de los anillos aromáticos hacia el sistema π y un nitrógeno hacia el metal (figura 23). De esta manera, el complejo de esfera externa favorecería la reacción de bipiridina y dificultaría la de fenantrolina [13].

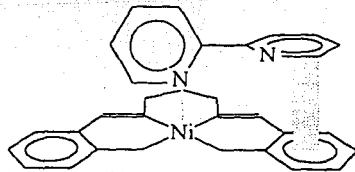


Figura 23. Posible conformación del complejo de esfera externa $[Ni(sal_2tm)]$ bipiridina.

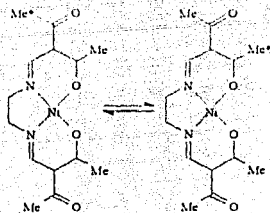
Puede decirse que el mecanismo de la adición de ligandos bidentados a los complejos cuadrados está relacionado mecanismo de la sustitución, pues el paso determinante de la rapidez es también una adición [42].

Las magnitudes de los parámetros de activación de la reacción de $[Ni(sal_2tm)]$ con 1,10-fenantrolina, medidos en este trabajo, son muy similares a los de las reacciones de adición de 2,2'-bipiridina a $[Ni(S_2COcHex)_2]$ y a $[Ni(S_2P(OEt)_2)]$, puede considerarse entonces que el paso determinante en este caso sea también la primera adición.

Tras la formación del intermediario pentacoordinado tendría lugar una modificación de la estructura, que podría ocurrir mediante dos procesos diferentes:

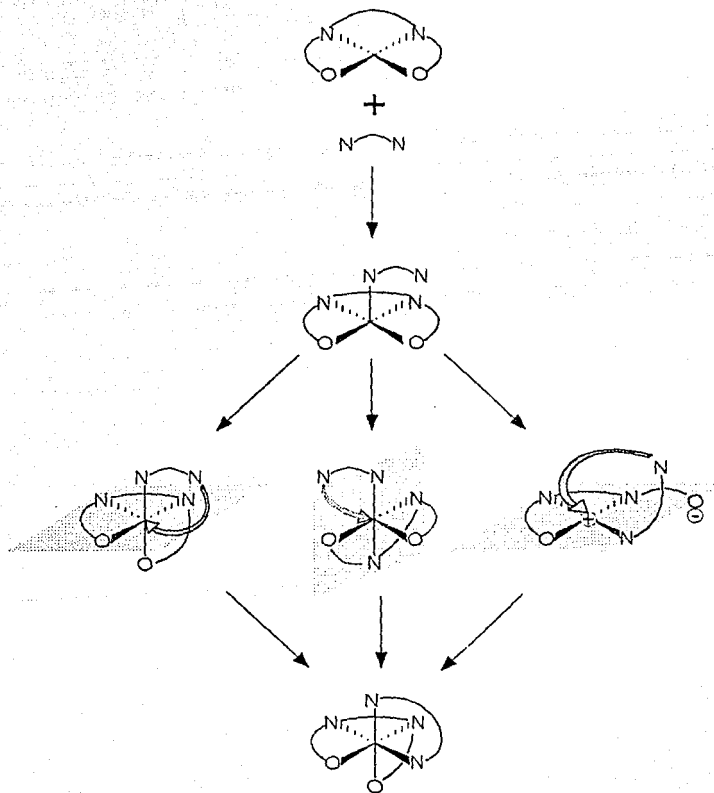
a) Migración de un átomo de oxígeno o nitrógeno del sal_2tm fuera del plano, mediante una pseudorrotación. Tal rearrreglo geométrico deja la posición vacante del metal accesible para que el nitrógeno libre se coordine y cierre el anillo.

b) Disociación del enlace del níquel con alguno de los donadores del sal_2tm , generando un nuevo complejo cuadrado en el que después se cierran los dos anillos quelato abiertos. De tener lugar este proceso se espera que sea el oxígeno el que se separe del metal, pues se encuentra formando un solo anillo quelato, mientras que el nitrógeno forma parte de dos [7]. Este proceso implicaría una barrera de activación muy alta por la disociación del enlace Ni-O. Las reacciones que involucran procesos de este tipo suelen ser muy lentas, por ejemplo la descrita en el esquema 9 tiene una k del orden de $10^{-3} s^{-1}$ [70]. Si el proceso b es similar a la reacción del esquema 9 el cierre del anillo quelato de la diimina sería muy lento, constituyendo el paso determinante de la rapidez y la reacción se completaría en varias horas.



Esquema 9.

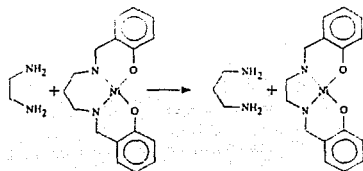
En cualquiera de estos procesos aparecen intermediarios inestables que tienen un oxígeno y dos nitrógenos del salzón en un mismo plano (ver esquema 10), esto implica que el producto final tendrá siempre la configuración *cis-β*. Para que el producto adquiriese una configuración *cis-α* deberían tener lugar rearrreglos geométricos más complicados y menos probables. Pruebas a favor o en contra podrían ser aportadas por la obtención de la estructura de rayos X de los aductos.



Esquema 10.

Reacción del $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ con etilendiamina

Cuando se mezcla $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ (de color café) y etilendiamina en metanol se observa que la mezcla de reacción pasa inmediatamente de un color café oscuro a un amarillo-café, luego de 5 minutos la mezcla se torna roja y de esta se aísla el complejo $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{en})]$ (de color rojo). Es decir que ha habido un desplazamiento de puentes de diamina (esquema 11); esto puede interpretarse como consecuencia de la mayor estabilidad de los anillos quelato de cinco miembros respecto a los de seis [46,69].



Esquema 11

Cuando las concentraciones son pequeñas la reacción tarda un mes en completarse. En estas condiciones, se siguió el curso de la reacción mediante espectroscopía electrónica (figura 24). Los espectros en la zona del ultravioleta sugieren que en la reacción aparece una especie inestable, que se forma rápidamente y desaparece más lentamente. El espectro de tal compuesto se parece mucho al espectro del aducto del $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{fen})]$.

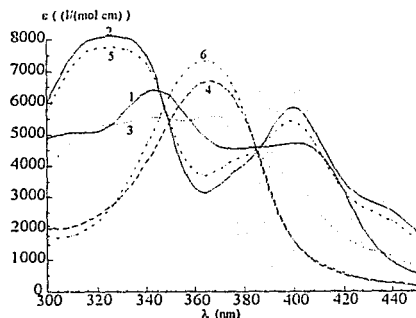


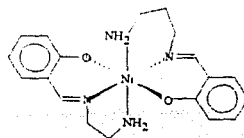
Figura 24. Espectros electrónicos en el ultravioleta de la reacción de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ con etilendiamina. 1- $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$, 2- $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{en})]$, 3- $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ +en 1:1 (día 0), 4-(día 5), 5-(día 5), 6-Possible intermediario aislado, en disolución de MeOH, T.amb.

Puesto que $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ y $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{en})]$ son complejos diamagnéticos, se intentó estudiar la reacción mediante RMN^1H , en disolución de cloroformo. En el espectro de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ se pueden distinguir las señales de los protones en los anillos aromáticos y las señales de los protones en el puente alifático [65]. Se observó que al agregar la etilendiamina al $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ desaparecen inmediatamente todas las señales en el espectro, luego de una semana aparecen las señales del $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{en})]$. Esto indica que en este disolvente también aparece otra especie y que es paramagnética.

Agregando hexano a la mezcla de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ y etilendiamina en cloroformo, se aisló un sólido de color amarillo. Esta sustancia es inestable en disolución. El espectro en la zona del ultravioleta de una disolución ($\sim 10^{-4}$ mol/L) en metanol del producto coincide con el de la especie detectada previamente (figura 24), se observó que luego de un mes el espectro se transformó en el de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{en})]$. En disoluciones más concentradas ($\sim 10^{-2}$ mol/L) el producto se descompone muy rápido y no fue posible obtener su espectro electrónico en la zona del visible.

El espectro de infrarrojo del producto aislado es semejante al de los aductos de las diiminas. (figura 25); en él se puede identificar la banda de tensión del enlace N-H.

No fue posible establecer con certeza qué es el producto aislado, la tabla 16 compara las composiciones de varias estructuras propuestas. La inestabilidad del compuesto impide purificarlo o cristalizarlo para establecer su estructura. Una posibilidad es que se trate de un aducto como los obtenidos con las diiminas. Otra posibilidad es que se trate de un producto intermedio en la sustitución del puente de diamina $[\text{Ni}(\text{saltm})(\text{salen})]$ XXXVII, la existencia de complejos de este tipo ha sido publicada por diversos autores.[65] Pero ambos compuestos, $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{en})]$ y $[\text{Ni}(\text{saltm})(\text{salen})]$, tienen la misma composición, no se pueden distinguir, además los resultados del análisis elemental no corresponden adecuadamente. La mejor composición que se puede proponer es la de un compuesto en el que los dos nitrógenos del sal_2tm han sido sustituidos por dos moléculas de etilendiamina y tiene agua dentro de su red cristalina. No es posible decidir con estos datos cuál es la fórmula correcta, de hecho es posible que se trate de una mezcla.



XXXVII

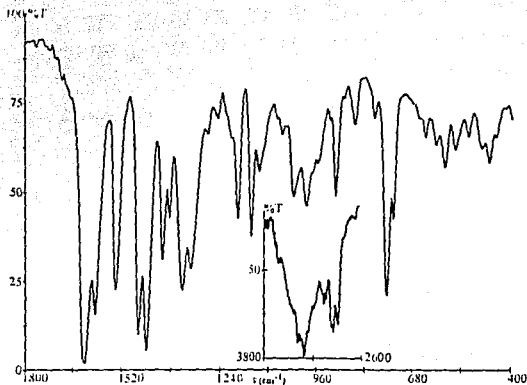


Figura 25. Espectro infrarrojo del producto aislado en la reacción de $[Ni(sal_2tm)]$ con etilendiamina.

Tabla 15. Bandas características en el espectro de infrarrojo del producto aislado de la reacción con etilendiamina.

	$\nu C=N^a$	$\nu C-N^a$	$\nu C-O^a$	$\delta Ar-H^a$	Grupo A	Grupo B	$\nu N-H$
$[Ni(sal_2tm)]+en$	1,348	1,191	1,348	757	1,408	1,374 1,387	3,300 1,450

a de la base de Schiff.

Tabla 16. Comparación de las diferentes composiciones propuestas para el producto aislado de la reacción con etilendiamina.

	$[Ni(salen)(salen)]$		$[Ni(salen)_2]$		$[Ni(salen)_2]H_2O$		
	$[Ni(sal_2tm)(en)]$						
Experimental	Calc.	%Error	%Error		%Error		
C	51.21	57.18	11.7	56.14	9.7	53.63	4.7
H	6.02	6.06	0.7	5.76	4.3	6.00	0.3
N	15.20	14.04	8.3	14.55	4.3	13.90	9.4

Para entender completamente a esta reacción se requiere de un estudio completo que incluya al equilibrio entre los complejos cuadrados $[Ni(sal_2tm)]$ y $[Ni(sal_2en)]$ y los intermediarios paramagnéticos. Se debe tener en cuenta además la influencia que tenga la acidez del medio sobre estas especies, pues la sustitución implica la ruptura y formación de enlaces N-H. Un estudio de tal extensión está fuera de los objetivos del presente trabajo.

Conclusiones.

Se estudió la interacción de los complejos $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{en})]$ y $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ con ligantes bidentados de átomos donadores de nitrógeno (fenantrolina, 5-metil-fenantrolina, 2,9-dimetil-fenantrolina, 3,4,7,8-tetrametil-fenantrolina, biperidina y etilendiamina).

El $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ forma aductos de coordinación con las diiminas aromáticas, siempre que no haya impedimento estérico. Los productos fueron aislados anhidros y como hidratos. Los espectros de infrarrojo muestran patrones que permiten distinguir a los aductos de biperidina de aquellos de las fenantrolinas y a los hidratos de los aductos anhidros. El espectro de infrarrojo de los aductos muestra algunas similitudes con el del compuesto pentacoordinado $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{H}_2\text{O})]$.

Las propiedades magnéticas y los espectros electrónicos de los aductos son coherentes con el incremento en el número de coordinación del níquel, es decir, con la formación de los aductos de coordinación. Se descartó entonces la formación de aductos π .

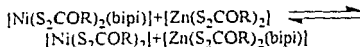
Se midieron las constantes de formación de los aductos de fenantrolina y biperidina. La constante de formación del aducto de biperidina es menor, debido principalmente a la diferencia de la entropía de reacción, el mismo efecto se observa en otros complejos de biperidina y fenantrolina.

Sólo la reacción con fenantrolina pudo ser estudiada cinéticamente. La reacción sigue una ley de velocidad de segundo orden mixto reversible, tal como se ha observado en procesos similares.

Los parámetros cinéticos y los termodinámicos medidos en este trabajo son de magnitud similar a los determinados para la adición de iminas aromáticas a otros complejos cuadrados de níquel (II) con ligantes bidentados; puede considerarse que estas reacciones son casos típicos de adición, lo cual apoya también la obtención de los aductos de coordinación. No se apreció un efecto cuantitativo atribuible a la presencia del puente entre las salicilideniminas. Por otra parte, el $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{en})]$ mostró ser inerte ante los ligantes bidentados estudiados. Parece entonces que no existe un transición gradual hacia la inactividad del complejo de sal_2en y que este compuesto es muy diferente de otros miembros de su familia.

Cabe mencionar que la mayoría de los estudios cinéticos que han considerado este tipo de reacciones se han enfocado en el proceso de formación de los aductos.

El estudio de la rapidez de la disociación requiere generalmente de métodos indirectos, como la reacción [22]:



En este trabajo se consiguió la evaluación directa de las dos constantes de rapidez al mismo tiempo, gracias al empleo del programa de regresión no lineal. Este mostró ser una herramienta útil el proceso de los datos, aunque no se explotaron completamente todas sus capacidades.

La reacción del $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ con etilendiamina es diferente a la de las diiminas, pues implica la sustitución de una porción del ligante. Se aisló un producto que se sugiere es un intermediario en la reacción. La identidad de este producto no fue esclarecida, pero parece tener relación con los aductos arriba descritos.

El trabajo que hasta aquí se ha presentado no puede considerarse como terminado, quedan algunos aspectos pendientes.

Durante el desarrollo de este trabajo se intentó obtener cristales de los aductos, adecuados para la determinación de la estructura por difracción de rayos X, sin tener éxito. Este aspecto del trabajo podría confirmar o refutar que la formación de los aductos implica la adopción de la configuración β -cis, equivalente a la observada en los complejos $[\text{M}^{\text{III}}(\text{sal}_2\text{en})(\text{O}-\text{O})]$ ($\text{M} = \text{Cr, Fe, Co}$).

La evaluación de las constantes de equilibrio y rapidez podría incluir derivados sustituidos de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{en})]$ y $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$, otros compuestos como $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{fen})]$ y $[\text{Ni}(\text{sal}-\text{R})_2]$. La variedad de ligantes entrantes puede ampliarse con piridina, biperidina y fenantrolina, sus derivados sustituidos y otros ligantes similares. Con estos resultados podrían contruirse relaciones lineales de energía libre, tal como se ha realizado con sistemas muy similares [29].

Estos resultados permitirían ampliar nuestro conocimiento sobre los factores que controlan la adición a los complejos cuadrados, proceso que, como se mencionó es interesante por sus implicaciones en catálisis.

PARTE EXPERIMENTAL.

Métodos Instrumentales.

Análisis elemental. Los análisis elementales fueron realizados por *Desert Analytic. Organic Microanalysis*, en Tucson Arizona.

Los espectros de infrarrojo fueron obtenidos en estado sólido, en pastillas de bromuro de potasio. Se usaron espectrofotómetros FTIR *Nicolet 560* y *740*.

Los espectros UV-vis en disolución fueron obtenidos mediante un espectrofotómetro *Hewlett-Packard HP8452A*.

Los espectros de RMN¹H se obtuvieron en espectrómetro *Varian EM-390 (90MHz)*.

Las mediciones de susceptibilidad magnética se realizaron en una balanza *Johnson-Matthey*, a temperatura ambiente.

Materiales.

Reactivos y disolventes.

[Ni(fen)Cl₂] [55], [Ni(sal₂en)] y [Ni(sal₂tm)] [65], preparados por los métodos descritos en la literatura.

1,10-fenantrolina (*Aldrich*).

5-metil-1,10-fenantrolina (*Aldrich*).

2,9-dimetil-1,10-fenantrolina (*Aldrich*).

3,4,7,8-tetrametil-1,10-fenantrolina (*Aldrich*).

2,2'-bipiridina (*Sigma*).

Etilendiamina (*Aldrich*).

Hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (*Aldrich*).

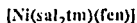
Metanol "anhidro" (*Malinkrodt*).

Benceno (*Malinkrodt*).

Hexanos (*Malinkrodt*).

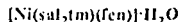
En cada caso se indica cuándo se purificaron las sustancias.

Síntesis.



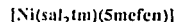
1,3-propilén-bis(salicilideniminato) 1,10-fenantrolina níquel (II).

Se mezclaron 1 mmol de [Ni(sal₂tm)] y 1 mmol de 1,10-fenantrolina en un volumen total de 100 ml de metanol a temperatura ambiente. El producto en forma de polvo café precipitó rápidamente. Después de 15 minutos fue filtrado y lavado con metanol. Rendimiento (producto crudo): 98%. Composición experimental (calculada) C: 67.09 (67.08), H: 4.77 (4.66), N: 10.87 (10.79). $\mu_{\text{ef}} = 3.3 \text{ MB}$.



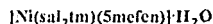
Hidrato de 1,3-propilén-bis(salicilideniminato) 1,10-fenantrolina níquel (II).

1 mmol de [Ni(sal₂tm)(fen)] se suspendió en 100 ml de metanol con 1 ml de agua. La mezcla se calentó a reflujo durante un día. El polvo café se transformó en un polvo verde. Después de 15 minutos fue filtrado y lavado con metanol. Rendimiento (producto crudo): 99%. Composición experimental (calculada) C: 64.64 (64.83), H: 4.49 (4.88), N: 10.64 (10.43). $\mu_{\text{ef}} = 2.8 \text{ MB}$.



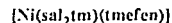
1,3-propilén-bis(salicilideniminato) (5-metil-1,10-fenantrolina) níquel (II).

Se mezclaron 1 mmol de [Ni(sal₂tm)] y 1 mmol de 5-metil-1,10-fenantrolina en un volumen total de 100 ml de metanol a temperatura ambiente. El producto en forma de polvo café precipitó rápidamente. Después de 15 minutos fue filtrado y lavado con metanol. Rendimiento (producto crudo): 97%. Composición experimental (calculada) C: 67.04 (67.57), H: 4.78 (4.91), N: 10.64 (10.51). $\mu_{\text{ef}} = 3.1 \text{ MB}$.



Hidrato de 1,3-propilén-bis(salicilideniminato) (5-metil-1,10-fenantrolina) níquel (II).

1 mmol de [Ni(sal₂tm)(5mfen)] se suspendió en 100 ml de metanol con 1 ml de agua. La mezcla se calentó a reflujo durante un día. El polvo café se transformó en un polvo verde. Después de 15 minutos fue filtrado y lavado con metanol. Rendimiento (producto crudo): 96%. Composición experimental (calculada) C: 66.01 (65.36), H: 4.99 (5.12), N: 10.22 (10.16). $\mu_{\text{ef}} = 2.9 \text{ MB}$.



1,3-propilén-bis(salicilideniminato) (3,4,7,8-tetrametil-1,10-fenantrolina) níquel (II).

Se mezclaron 1 mmol de [Ni(sal₂tm)] y 1 mmol de 3,4,7,8-tetrametil-1,10-fenantrolina en un volumen total de 100 ml de metanol a temperatura ambiente. El producto en forma de polvo café precipitó rápidamente. Después de 15 minutos fue filtrado y lavado con metanol. Rendimiento (producto crudo): 98%. Composición experimental (calculada) C: 68.13 (68.89), H: 5.42 (5.61), N: 10.10 (9.74). $\mu_{\text{ef}} = 3.0 \text{ MB}$.

$[Ni(sal_2tm)] \cdot H_2O$

Hidrato de 1,3-propilén-bis(salicilideniminato)

(3,4,7,8-tetrametil-1,10-fenantrolina) níquel (II).

1 mmol de $[Ni(sal_2tm)(fen)]$ se suspendió en 100 ml de metanol con 1 ml de agua. La mezcla se calentó a reflujo durante un día. El polvo café se transformó en un polvo verde. Después de 15 minutos fue filtrado y lavado con metanol. Rendimiento (producto crudo): 95%. Composición experimental (calculada) C: 65.18 (66.80), H: 4.80 (5.78), N: 9.57 (9.44). $\mu_{cr} = 3.1$ MB

 $[Ni(sal_2tm)(bipi)]$

1,3-propilén-bis(salicilideniminato) 2,2'-bipiridina níquel (II).

Se mezclaron 1 mmol de $[Ni(sal_2tm)]$ y 1.2 mmol de 2,2'-bipiridina en 100 ml de metanol a temperatura ambiente. Se adicionaron 10 ml de benceno y se concentró en rotavapor hasta un volumen de 20 ml. Se adicionaron 80 ml más de benceno y se concentró en rotavapor hasta un volumen de 20 ml. Se adicionaron 5 ml de hexano y el producto en forma de polvo café precipitó rápidamente. Después de 15 minutos fue filtrado y lavado con benceno. Rendimiento (producto crudo): 97%. Composición experimental (calculada) C: 62.22 (65.49), H: 4.83 (4.88), N: 10.94 (11.31). $\mu_{cr} = 3.2$ MB

 $[Ni(sal_2tm)(bipi)] \cdot H_2O$

Hidrato de 1,3-propilén-bis(salicilideniminato) 2,2'-bipiridina níquel (II).

Se mezclaron 1 mmol de $[Ni(sal_2tm)]$, 1 mmol de 2,2'-bipiridina y 1 ml de agua en un volumen total de 100 ml de metanol a temperatura ambiente. La mezcla se calentó a reflujo durante tres días. El producto forma pequeños cristales de color verde. Se filtró y se lavó con metanol helado. Rendimiento (producto crudo): 80%. Composición experimental (calculada) C: 64.37 (63.19), H: 5.16 (5.11), N: 11.03 (10.92). $\mu_{cr} = 2.7$ MB

Reacción de $[Ni(sal_2tm)]$ con 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina.

Se mezclaron 1 mmol de $[Ni(sal_2tm)]$ y 1 mmol de $[Ni(sal_2tm)]$ con 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina, en un volumen total de 100 ml de metanol. La mezcla se mantuvo en reflujo por una semana. luego de este tiempo no se observa ningún cambio en su aspecto. De esta mezcla sólo se logró separar el $[Ni(sal_2tm)]$.

Reacción de $[Ni(sal_2tm)]$ con etilendiamina.

La etilendiamina fue destilada con KOH, bajo nitrógeno, recolectada y almacenada sobre malla molecular.

1) Se mezclaron 0.1 mmol de $[Ni(sal_2tm)]$ y 0.1 mmol de etilendiamina en un volumen total de 20 ml de metanol. La mezcla pasa de un color café oscuro a un amarillo-café y después de 5 minutos adquiere un color rojo. De esta mezcla se aisló el complejo $[Ni(sal_2en)]$.

2) Se mezclaron 0.1 mmol de $[Ni(sal_2tm)]$ y 0.1 mmol de etilendiamina en un volumen total de 10 ml de cloroformo. La mezcla cambia rápidamente de color de café oscuro a amarillo-café. Se agregó hexano (aproximadamente 100 ml), hasta observar la formación de un precipitado de color amarillo claro. El sólido se filtró inmediatamente y se lavó con hexano. Composición experimental del producto: C: 51.21, H: 6.02, N: 15.20.

3) Para el estudio de la reacción mediante espectroscopia electrónica se mezclaron $[Ni(sal_2tm)]$ y etilendiamina en metanol, cada uno con una concentración total de 10^{-4} mol/L. La mezcla se almacenó a temperatura ambiente y se siguió el avance de la reacción durante un mes.

4) Para el estudio mediante resonancia magnética nuclear se se disolvieron 2mg de $[Ni(sal_2tm)]$ en cloroformo deuterado, se obtuvo su espectro y se agregó una gota de etilendiamina. Se obtuvo el espectro de esta mezcla inmediatamente, se almacenó a temperatura ambiente, y una semana después se obtuvo el espectro otra vez.

Reacción de $[Ni(sal_2tm)]$ con exceso de diimina.

Se mezclaron $[Ni(sal_2tm)]$ y la diimina en metanol en cantidades suficientes para obtener concentraciones 5×10^{-5} y 5×10^{-2} mol/L, respectivamente. Se agregó una cantidad de NBu_4PF_6 suficiente para una concentración 10^{-1} mol/L. Se obtuvo el espectro U.V. a 45°C cada 20s.

Termodinámica y Cinética.

Los reactivos se secaron en un horno de vacío a 60°C durante 24 horas antes de cada experimento. El hexafluorofosfato de tetrabutilamonio se empleó sin purificación adicional.

El metanol fue secado por los métodos usuales [67] antes de cada experimento y almacenado sobre malla molecular.

Las reacciones se estudiaron por medio de espectroscopia UV-vis usando el espectrofotómetro HPS452.1, controlado por una computadora HP-QS/16, con un accesorio de mezclado para cinética rápida HI-TECH SCIENTIFIC SFA-11. La temperatura de la celda se controló con un baño termostataado. A temperaturas menores de 10°C fue necesario dirigir un chorro de aire frío y seco a la celda para evitar la condensación de la humedad ambiental.

Un experimento típico fue realizado de la siguiente manera:

Se prepararon una disolución de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ y otra de la diimina con concentraciones aproximadas 10^{-2} mol/L. Tales disoluciones se diluyeron para alcanzar una concentración 10^{-4} mol/L, agregándose a cada una una cantidad de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio suficiente para tener una concentración 10^{-2} mol/L. Se escogió esta sal como tampón de fuerza iónica pues posee un anión poco coordinante y un catión muy grande con el que el $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ difícilmente forma aductos [34,35].

Estas disoluciones se colocaron en los recipientes para reactivos del accesorio de cinética rápida. Tras el mezclado, se obtuvieron los valores de absorbancia cada 0.1 segundos. Los datos se recolectaron mediante la computadora que controla al espectrofotómetro y se almacenaron para su posterior procesamiento.

Los datos de los experimentos cinéticos se revisaron usando el programa *Quattro 2.1 (Borland)*. Se descartó el intervalo de lecturas que correspondía al tiempo muerto y se seleccionaron las lecturas en las que se apreciaban los cambios más grandes de absorbancia para evaluar de las constantes de rapidez de la reacción. Se consideró que las lecturas a partir del momento en el que no hay cambios medibles de absorbancia corresponden al equilibrio del sistema y se emplearon para la evaluación de las constantes de equilibrio.

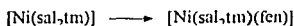
La evaluación de las constantes de rapidez y de equilibrio se realizó mediante un programa de regresión no lineal por mínimos cuadrados basado en el método de Marquardt [17]. El programa escrito originalmente para interpretar de *Basic (Microsoft)* se adaptó para ejecutarse con el compilador *Turbo-Basic (Borland)*.

Apendice I.

Determinación de la Ley de Velocidad para la Reacción de [Ni(sal₂tm)] con 1,10-fenantrolina.

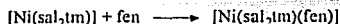
La determinación de qué ley de velocidad que sigue el sistema estudiado fué realizada mediante un programa de regresión no lineal. Como cualquier método de ajuste numérico, éste es sólo una herramienta para evaluar los parámetros que ajustan mejor una función propuesta a un conjunto de puntos experimentales. Más de una ley de velocidad podría dar una curva que se ajuste a los puntos experimentales, inclusive algunas sin un sentido químico. Es necesario entonces proponer varias funciones modelo, aplicarlas a los datos experimentales y comparar los resultados. Se probaron cuatro leyes de velocidad, cada uno correspondiente a un esquema de reacción:

I) Primer orden



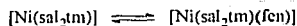
$$-\frac{dC_{[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]}}{dt} = k_+ \cdot C_{[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]}$$

II) Segundo orden



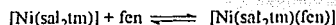
$$-\frac{dC_{[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]}}{dt} = k_+ \cdot C_{[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]} \cdot C_{\text{fen}}$$

III) Primer orden reversible



$$-\frac{dC_{[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]}}{dt} = k_+ \cdot C_{[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]} - k_- \cdot C_{[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{fen})]}$$

IV) Segundo orden reversible



$$-\frac{dC_{[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]}}{dt} = k_+ \cdot C_{[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]} \cdot C_{\text{fen}} - k_- \cdot C_{[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{fen})]}$$

El procedimiento se aplicó a los datos de varios experimentos; la tabla 17 compara los resultados obtenidos en un caso representativo, en el que $C_{[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]} = 5.1 \times 10^{-5}$ mol/L, $C_{\text{fen}} = 5.0 \times 10^{-5}$ mol/L,

$I = 10^{-2}$ mol/L, $T = 25^\circ\text{C}$, midiendo la absorbancia en 362nm.

Las figuras 26 a 29 comparan gráficamente estos resultados. En este caso los parámetros a determinar han sido la(s) constante(s) de rapidez y la absorbancia molar del aducto. De manera general, pueden considerarse cuatro parámetros que permiten escoger el "mejor" modelo [17]:

- El intervalo de confianza de los parámetros calculados. Los valores calculados de los parámetros a ajustar son meras estimaciones de sus valores reales. Cada valor real debe encontrarse dentro de un intervalo de confianza en torno a su valor estimado (b_i).

$$\text{Donde } b_i - t_{1-\alpha/2} \cdot s \cdot (a_{ii})^{1/2} \leq \beta_i < b_i + t_{1-\alpha/2} \cdot s \cdot (a_{ii})^{1/2}$$

β_i es el valor real del parámetro i ,
 b_i es el valor estimado del parámetro i
 $t_{1-\alpha/2} \cdot s \cdot (a_{ii})^{1/2}$ es la amplitud del intervalo de confianza para el parámetro i y se evalúa a partir de $t_{1-\alpha/2}$, la t de Student para un nivel de confianza de $[1-\alpha]\%$

s , un estimado de la desviación estándar (σ) de los valores medidos de la variable dependiente, y a_{ii} , que son elementos de la matriz $(X^T X)^{-1}$, X es el vector de la variable independiente.

En este caso se han calculado los intervalos del 95% confianza para cada parámetro. Es notorio cómo el modelo III genera un intervalo de confianza absurdo, por lo que el modelo debe ser descartado.

- La suma de cuadrados de los residuos (Φ). Para un caso simple, en el que hay una sola variable dependiente:

$$\Phi = e^T E = (Y^* - Y)^T (Y^* - Y)$$

Donde Y^* e Y son los vectores de los valores experimentales y calculados, respectivamente, de la variable dependiente.

Φ es un vector y su magnitud (Φ) es una medida de la diferencia que existe entre la función calculada y los datos experimentales, mientras menor sea su valor más se acercan los valores calculados a los medidos. En este caso el modelo IV es el que proporciona la Φ más pequeña.

- El límite de confianza para la variable calculada (LCVC) proporciona los límites del intervalo del 95% confianza de la variable calculada, es decir que tan preciso es el valor calculado.

$$Y_i^* - s \cdot t_{1-\alpha/2} \leq Y_i < Y_i^* + s \cdot t_{1-\alpha/2}$$

El menor valor de LCVC, y por lo tanto los valores de absorbancia calculada más precisos, corresponden al modelo IV.

- ▲ La aleatoriedad de los residuos (Z) es una medida de la aleatoriedad de la distribución de los residuos (las diferencias de los valores calculados menos los medidos) en torno a los valores calculados.

$$Z = (r-p)/q$$

Donde:

r es el número de veces que los residuos cambian de signo.

$$p = 2n_1n_2/(n_1+n_2)+1,$$

$$q = [2n_1n_2(2n_1n_2-n_1-n_2)/((n_1+n_2)^2(n_1+n_2+1))]^{1/2}$$

n₁ es el número de residuos positivos

n₂ es el número de residuos negativos

Z proporciona un criterio cuantitativo para distinguir si los puntos experimentales se alejan de los calculados debido a errores aleatorios o se alejan debido a que el modelo no es una representación adecuada del sistema. Mientras menor sea el valor absoluto de Z más aleatoria es la distribución. Un valor de Z de cero significa que la distribución es completamente aleatoria, un valor absoluto de 1.96 significa que la distribución es aleatoria con un 95% de confianza. Los modelos I, II y III tienen valores absolutos de Z grandes y muy parecidos. En correspondencia, la gráfica de la figura 26 muestra que la dispersión de los datos en torno a la curva calculada no puede atribuirse a errores aleatorios. El modelo IV posee el menor valor absoluto de Z, aunque todavía mayor de 1.96.

Estos criterios permiten concluir que, dentro de los modelos probados, el que representa mejor la evolución de la absorbancia con el tiempo en la reacción [Ni(sal₂tm)] + 1,10-fenantrolina es el modelo IV, que

corresponde a una ley de velocidad de segundo orden mixto reversible.

Como se ha señalado el valor de Z obtenido con el modelo IV es aún grande, para reducirlo se puede intentar reducir el número de parámetros a evaluar en el modelo empleando los resultados de mediciones independientes. La construcción de la isoterma de enlace permitió evaluar la absorktividad molar del aducto y la constante del equilibrio de formación. Se proponen entonces dos variantes del modelo IV, una en la que se incorpora la absorktividad molar como constante (IVa) y otra en la que se incluye además el valor de la constante de equilibrio (IVb), ambas evaluadas en 362nm. Los resultados de su aplicación se comparan en la tabla 18 y en la figuras 29 a 31.

Con la introducción de la absorktividad molar como constante en el modelo IVa la constante de equilibrio calculada como el cociente de las constantes de rapidez, tiene un valor equivalente al obtenido por la isoterma de enlace, lo que no sucede con el modelo IV original. Si bien se incrementan ligeramente los valores de Φ y LCVC, el valor absoluto de Z se abate consiguiéndose con esto una distribución aleatoria de los residuos, de modo que este sea estadísticamente un mejor modelo. La introducción del valor de K_{eq} en el modelo IVb no produce un mejor ajuste, por el contrario incrementa notablemente los valores de Φ y LCVC y el valor absoluto de Z, por lo que este modelo se descarta.

En resumen, los datos experimentales fueron ajustados a diferentes modelos de ley de velocidad; el mejor ajuste se consiguió con una ley de velocidad de segundo orden mixto, con tres parámetros a evaluar k+, k- y e; este modelo fue refinado introduciendo el valor de e evaluado con la isoterma de enlace.

Tabla 17. Comparación del ajuste de los diferentes modelos propuestos para la ley de velocidad a los datos experimentales. Las constantes de primer orden tienen unidades de s⁻¹, las de segundo orden L/(mol s)

	I	II	III	IV
e	(7.05±0.01)×10 ³	(7.26±0.03)×10 ³	8.6×10 ³ ±5×10 ⁸	(8.21±0.06)×10 ³
k ₊	2.01±0.04	(7.0±0.6)×10 ⁴	1.1±2×10 ⁵	(3.3±0.2)×10 ⁴
k ₋			0.86±2×10 ⁵	(3.19±0.06)×10 ⁻¹
Φ	3.48×10 ⁻⁵	2.34×10 ⁻⁴	3.48×10 ⁻⁵	1.49×10 ⁻⁵
LCVC	1.7×10 ⁻³	4.3×10 ⁻³	1.7×10 ⁻³	1.1×10 ⁻³
-Z	2.67	5.77	2.67	2.10

Tabla 18. Comparación de los ajustes con las variantes del modelo de segundo orden reversible.

	IV	IVa	IVb
ϵ	$(8.21 \pm 0.06) \times 10^3$	$(9.50 \pm 0.06) \times 10^{3a}$	$(9.50 \pm 0.06) \times 10^{3a}$
k_+	$(3.3 \pm 0.2) \times 10^4$	$(2.02 \pm 0.02) \times 10^4$	$(1.74 \pm 0.02) \times 10^4$
k_-	$(3.19 \pm 0.06) \times 10^{-1}$	$(6.52 \pm 0.02) \times 10^{-1}$	$(5.0 \pm 0.6) \times 10^{-1c}$
K_{eq}	$(1.03 \pm 0.07) \times 10^{5b}$	$(3.10 \pm 0.03) \times 10^4$	$(3.5 \pm 0.4) \times 10^{4a}$
Φ	1.49×10^{-5}	1.85×10^{-5}	6.87×10^{-4}
LCVC	1.1×10^{-3}	1.2×10^{-3}	7.3×10^{-3}
-Z	2.10	1.54	6.89

a Constante evaluada con la isotermia de enlace.

b Calculada mediante k_+/k_- .

c Calculada mediante k_+/K_{eq} .

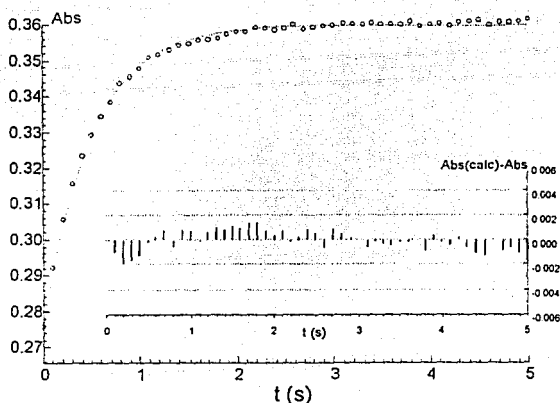


Figura 26. Ajuste del modelo I a los datos experimentales de un experimento típico.

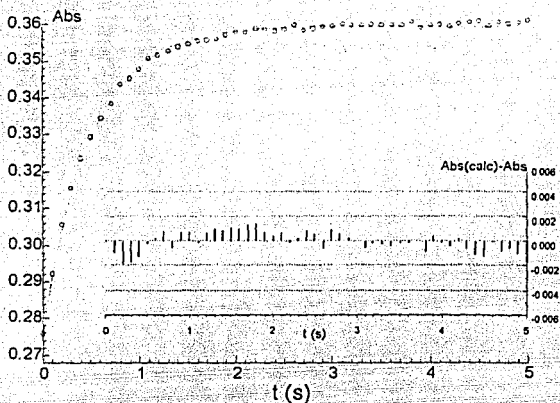


Figura 27. Ajuste del modelo II a los datos experimentales de un experimento típico.

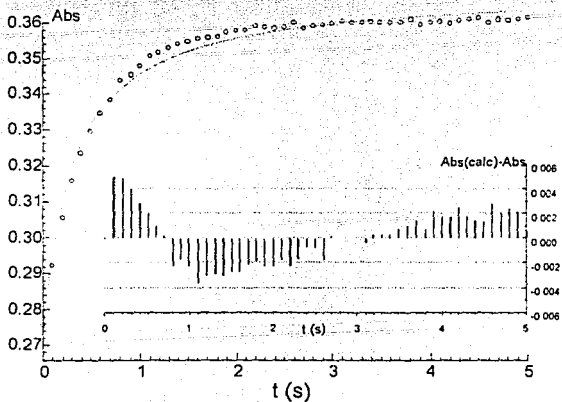


Figura 28. Ajuste del modelo III a los datos experimentales de un experimento típico.

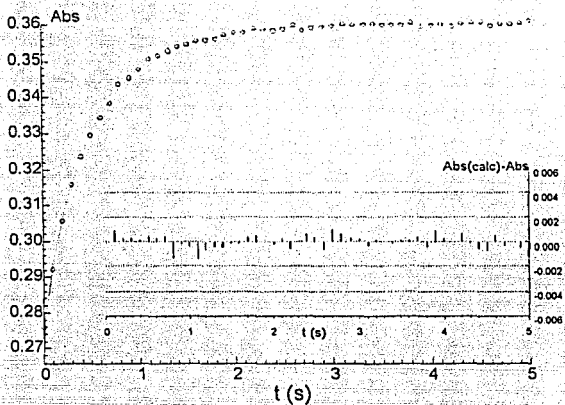


Figura 29. Ajuste del modelo IV a los datos experimentales de un experimento típico.

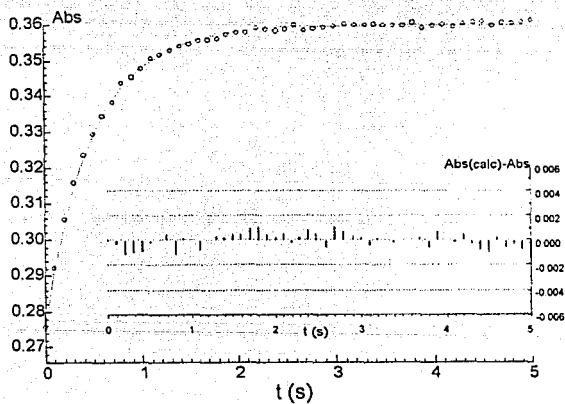


Figura 30. Ajuste del modelo IVa a los datos experimentales de un experimento típico.

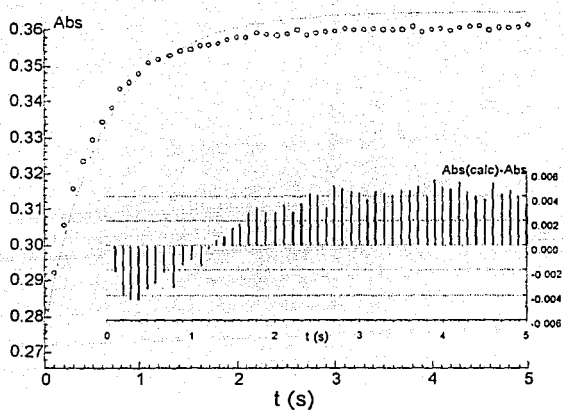


Figura 31. Ajuste del modelo IVb a los datos experimentales de un experimento típico.

Apéndice II.

El programa de regresión no lineal y los modelos empleados.

El análisis de regresión es la aplicación de métodos estadísticos y matemáticos para el análisis de datos experimentales y el ajuste de modelos matemáticos a estos datos por estimación de los parámetros no conocidos en los modelos [17]. El análisis más familiar es aquel en el que una variable experimental, medida como función de una variable independiente o de control, se ajusta a la ecuación de una línea recta, evaluándose dos parámetros (pendiente y ordenada al origen).

Los modelos que se emplean para describir los fenómenos naturales rara vez son lineales. Los fundamentos que permiten efectuar regresiones con modelos no lineales y que contienen más de dos parámetros se conocen desde hace mucho tiempo; pero dado que su aplicación requiere del empleo de matrices y muchas iteraciones, no eran aplicables en la práctica. En estas condiciones, muchas veces se tenían que linealizar los modelos empleando logaritmos o combinando parámetros. Con la aparición de las computadoras los métodos de regresión no lineal se volvieron aplicables.

El programa de regresión no lineal.

El programa de análisis de regresión no lineal empleado en el proceso de datos para este trabajo es una modificación del programa originalmente desarrollado y publicado por Alkis Constantinides [17] para ejecutarse en una computadora compatible con el sistema PC. Este programa tiene las siguientes características:

- Emplea el método de Marquardt para minimizar la suma de cuadrados de los residuos (valores calculados menos valores experimentales), el cual es uno de los procedimientos más eficientes que se conocen hasta ahora, muchos otros programas se basan en este método para minimizar desviaciones.[34,35]

- Puede realizar una regresión múltiple, es decir que puede ajustar más de una variable experimental con el mismo conjunto de parámetros simultáneamente; si se es capaz de medir al mismo tiempo la evolución de dos variables del sistema (concentraciones, potencial eléctrico, etc.) el programa evaluará los parámetros que mejor ajustan el modelo a todas las variables simultáneamente.

- Incorpora un algoritmo para integración por el método de Runge-Kutta de cuarto orden, lo que le permite ajustar modelos diferenciales, sin tener que integrar las ecuaciones explícitamente. Esto es útil cuando el modelo consiste en un conjunto de ecuaciones diferenciales cuya integración pudiera ser muy complicada.

- Mide la exactitud de la estimación de los parámetros y de la variable calculada construyendo los

intervalos del 95% de confianza con la distribución de t .

- Mide la correlación entre los parámetros por examen de la matriz de coeficientes de correlación.

- Cuando se dispone de mediciones repetidas, efectúa un análisis de varianzas, que descompone la suma de cuadrados de los residuos en dos componentes, una por error experimental y otra por carencia de ajuste al modelo. Con esto es posible decidir cuándo un modelo proporciona un ajuste satisfactorio a los datos, dentro del error experimental.

- Efectúa una prueba de distribución de F que permite discriminar entre modelos que compiten y verifica cuándo experimentos repetidos proceden de la misma población de datos.

- Efectúa una prueba que permite establecer si los residuos entre el modelo y los datos están o no aleatoriamente distribuidos.

Antes de emplear el programa, se realizaron las siguientes modificaciones:

El programa original está escrito para el intérprete de BASIC de *Microsoft*, muchas de las subrutinas están escritas como doce subprogramas en archivos separados del programa principal. El programa fué modificado para ejecutarse mediante el compilador Turbo-Basic de *Borland*, la mayor parte de los subprogramas fué convertida en subrutinas del programa principal, de manera que el conjunto se redujo a tres programas, el programa de regresión, un programa de entrada de datos, y un programa para presentar resultados, los dos últimos pueden ejecutarse dentro del programa principal o independientemente. Con esto se consiguió incrementar la velocidad del programa, sobre todo en el proceso de regresión.

Dentro del compilador Turbo-Basic no se requieren números de línea para las instrucciones, por lo que se facilita la transcripción del modelo al código del programa, así mismo es entonces posible incluir otras subrutinas, como procedimientos iterativos, dentro del propio modelo.

El programa original empleaba variables de precisión sencilla, en el programa modificado las variables se convirtieron a doble precisión.

Se modificó el formato de los archivos de datos y parámetros interno del programa de binario a código ASCII, de esta manera los archivos pueden ser fácilmente construidos y editados por programas comerciales.

Se incluyeron en el programa de entrada de datos subrutinas que agilizan la edición de los archivos de datos y de los parámetros internos del programa.

La salida de datos fue redireccionada de la pantalla a un archivo, el cual puede examinarse e imprimirse

posteriormente. En el archivo se dió un formato a los resultados numéricos que facilita su lectura.

Se incluyó una rutina que permite seguir el desarrollo de la regresión con los valores de los parámetros, la suma de cuadrados y el número de iteraciones completadas. De manera que puede determinarse si el programa diverge o si los parámetros han escapado de los límites razonables.

Se añadió una rutina que permite detener la regresión en cualquier momento sin terminar la ejecución del programa, de manera que si el programa requiere que se ajusten parámetros internos, como el criterio de convergencia, esto se puede hacer rápidamente y reiniciar inmediatamente el cálculo.

El archivo de resultados completo puede ser extremadamente grande, por los que se incluyó la opción de guardar los resultados principales en un archivo más pequeño y que se puede ampliar con los resultados de otra regresión. Esto es útil sobre todo cuando se trata de procesar varios juegos de datos en secuencia y comparar los resultados.

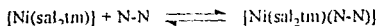
En el programa de presentación de resultados se incluyeron una rutina que permite examinar lentamente el gráfico de resultados y otra que permite imprimir las gráficas del ajuste más eficientemente que el volcado de pantalla (*screen dump*) del sistema operativo.

Los modelos.

A continuación se presentan los diferentes modelos matemáticos empleados en el proceso de datos.

Isoterma de enlace.

Considerando el equilibrio:



La constante de equilibrio fué evaluada ajustando las lecturas de absorbancia a la ecuación de la isoterma de enlace [16]:

$$\frac{\Delta \text{Abs}}{b} = \frac{K \cdot S_0 \cdot \Delta \varepsilon \cdot L}{1 + K \cdot L}$$

donde:

S_0 es la concentración del $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$, que se mantiene constante.

L es la concentración de la diimina, que varía.

ΔAbs es el cambio de absorbancia en una mezcla de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ y diimina (N-N), medido respecto a la disolución de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ puro.

b es la longitud del paso óptico de la celda donde se efectuaron las mediciones, 1 cm.

$\Delta \varepsilon$ es el cambio de absorvidad molar:

$$\Delta \varepsilon = \varepsilon_{[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{N-N})]} - (\varepsilon_{[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]} + \varepsilon_{\text{N-N}})$$

y en este caso $\varepsilon_{\text{N-N}} = 0$

K es la constante de equilibrio

$$K = \frac{C_{[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{fen})]}}{C_{[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]} \cdot C_{\text{fen}}}$$

Los parámetros a determinar son $\Delta \varepsilon$ y K .

La ecuación de la isoterma de enlace requiere que se conozca el valor de L , que no se puede medir directamente en este caso, lo que se conoce es L_0 , la concentración total de diimina. Connors [16] sugiere emplear una solución aproximada mediante una serie de Taylor:

$$L = L_0 - \frac{1}{g'(L_0)} \left[\frac{K \cdot S_0 \cdot L_0}{1 + K \cdot L_0} \right]$$

$$g'(L_0) = 1 + \frac{K \cdot S_0}{1 + 2K \cdot L_0 + K^2 \cdot L_0^2}$$

De esta manera se puede contruir la isoterma de enlace en términos de L_0 .

Pero con ciertas combinaciones de L_0 y K la aproximación no es válida. Este es el caso de la formación del aducto de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ con 1,10-fenantrolina. Se requirió entonces de emplear la solución exacta:

$$L = \frac{\left[(1 + K(S_0 - L_0))^2 + 4K \cdot L_0 \right]^{1/2} - K(S_0 - L_0) - 1}{2K}$$

Este fué el modelo aplicado en los dos casos estudiados.

Parámetros termodinámicos.

Los valores de constantes de equilibrio, a diferentes temperaturas, fueron ajustados a la ecuación:

$$\ln K = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R \cdot T}$$

donde:

K es la constante de equilibrio.

T la temperatura.

R , la constante del gas ideal (8.314510 J/K·mol)[14]

ΔS^0 es la entropía de la reacción.

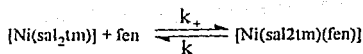
ΔH^0 es la entalpia de la reacción.

Los parámetros a evaluar son ΔS^0 y ΔH^0 .

Modelos cinéticos.

Modelo general para la variación de la absorbancia con el tiempo.

Considerando la reacción:



Sean:

$$N = C_{[Ni(sal2tm)]}$$

$$F = C_{fen}$$

$$M = C_{[Ni(sal2tm)(fen)]}$$

La absorbancia del sistema en cualquier momento quedará definida por

$$A = \frac{Abs}{b} = \varepsilon_{[Ni(sal2tm)]} N + \varepsilon_{fen} F + \varepsilon_{[Ni(sal2tm)(fen)]} M$$

considerando que la fenantrolina no absorbe en las longitudes de onda estudiadas:

$$A = \varepsilon_{[Ni(sal2tm)]} N + \varepsilon_{[Ni(sal2tm)(fen)]} M$$

y el balance de materia: $M = N_0 - N$

$$F = F_0 - N_0 + N$$

Se puede escribir:

$$A = (\varepsilon_{[Ni(sal2tm)]} - \varepsilon_{[Ni(sal2tm)(fen)]}) N + \varepsilon_{[Ni(sal2tm)(fen)]} N_0$$

Derivando:

$$\frac{dA}{dt} = (\varepsilon_{[Ni(sal2tm)]} - \varepsilon_{[Ni(sal2tm)(fen)]}) \frac{dN}{dt}$$

y $\frac{dN}{dt}$ está dada por la ley de velocidad de la reacción.

Se consideraron cuatro casos posibles:

I. Modelo de primer orden.

$$\frac{dN}{dt} = -k_+ \cdot N$$

$$N = \frac{A - \varepsilon_{[Ni(sal2tm)(fen)]} \cdot N_0}{\varepsilon_{[Ni(sal2tm)]} - \varepsilon_{[Ni(sal2tm)(fen)]}}$$

$$\frac{dN}{dt} = -k_+ \cdot \frac{A - \varepsilon_{[Ni(sal2tm)(fen)]} \cdot N_0}{\varepsilon_{[Ni(sal2tm)]} - \varepsilon_{[Ni(sal2tm)(fen)]}}$$

$$\frac{dA}{dt} = -k_+ (A - \varepsilon_{[Ni(sal2tm)(fen)]} \cdot N_0)$$

Los parámetros a determinar fueron:

$$\varepsilon_{[Ni(sal2tm)(fen)]} \text{ y } k_+$$

II. Modelo de segundo orden:

$$\frac{dN}{dt} = -k_+ \cdot N \cdot F$$

$$N = \frac{A - \varepsilon_{[Ni(sal2tm)(fen)]} \cdot N_0}{\varepsilon_{[Ni(sal2tm)]} - \varepsilon_{[Ni(sal2tm)(fen)]}}$$

$$F = F_0 - N_0 + N$$

$$\frac{dN}{dt} = -k_+ \cdot N (F_0 - N_0 + N)$$

$$\frac{dA}{dt} = -k_+ (A - \varepsilon_{[Ni(sal2tm)(fen)]} \cdot N_0) (F_0 - N_0 + N)$$

Los parámetros a determinar fueron:

$$\varepsilon_{[Ni(sal2tm)(fen)]} \text{ y } k_+$$

III. Modelo de primer orden reversible.

$$\frac{dN}{dt} = -k_+ \cdot N + k_- \cdot M$$

$$M = N_0 - N$$

$$\frac{dN}{dt} = k_- \cdot N_0 - (k_+ + k_-) N$$

$$N = \frac{A - \varepsilon_{[Ni(sal2tm)(fen)]} \cdot N_0}{\varepsilon_{[Ni(sal2tm)]} - \varepsilon_{[Ni(sal2tm)(fen)]}}$$

$$\frac{dA}{dt} = -A(k_+ + k_-) + (k_- \varepsilon_{[Ni(sal2tm)(fen)]} + k_+ \varepsilon_{[Ni(sal2tm)]}) N_0$$

Los parámetros a determinar fueron:

$$\varepsilon_{[Ni(sal2tm)(fen)]}, k_+ \text{ y } k_-$$

IV. Modelo de segundo orden reversible:

$$\frac{dN}{dt} = -k_+ \cdot N \cdot F + k_- \cdot M$$

$$M = N_0 - N$$

$$F = F_0 - N_0 + N$$

$$\frac{dN}{dt} = -k_+ \cdot N(F_0 - N_0 + N) + k_- (N_0 - N)$$

$$N = \frac{A - \varepsilon_{[Ni(sal2tm)(fen)]} \cdot N_0}{\varepsilon_{[Ni(sal2tm)]} - \varepsilon_{[Ni(sal2tm)(fen)]}}$$

$$\frac{dA}{dt} = (\varepsilon_{[Ni(sal2tm)]} - \varepsilon_{[Ni(sal2tm)(fen)]}) [k_+ \cdot N(F_0 - N_0 + N) - k_- (N_0 - N)]$$

Los parámetros a determinar fueron:

$$\varepsilon_{[Ni(sal2tm)(fen)]}, k_+ \text{ y } k_-.$$

De este modelo se elaboraron dos versiones modificadas:

IVa en ella se introdujo el valor de $\varepsilon_{[Ni(sal2tm)(fen)]}$ evaluado mediante la isotermia de enlace, los parámetros a determinar fueron: k_+ y k_- .

IVb en esta, además de $\varepsilon_{[Ni(sal2tm)(fen)]}$, también se introdujo el valor de K , el único parámetro a determinar fué k_+ .

Parámetros de activación.

Los valores de las constantes de rapidez de reacción se ajustaron a la ecuación:

$$\ln k = \ln \left(\frac{R \cdot T}{N_A \cdot h} \right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{R \cdot T}$$

donde:

k es la constante de rapidez.

T la temperatura.

R la constante del gas ideal (8.314510 J/K·mol) [14]

N_A el número de Avogadro (6.0221367×10^{23} L/mol) [14]

h la constante de Planck ($6.6260755 \times 10^{-34}$) [14]

ΔS^\ddagger es la entropía de la reacción.

ΔH^\ddagger es la entalpía de la reacción.

Los parámetros a evaluar son ΔS^\ddagger y ΔH^\ddagger .

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Bibliografía

1. Akhtar F. *Acta Cryst.* B37, 84-8, (1981).
2. Aue D.H., Webb H.M., Davidson W.R., Toure P., Hopkins H.P., Moulis S.P. y Jahagirdar D.V. *J. Am. Chem. Soc.* 113, 1770-80, (1991).
3. Bailey N.A., Higson B.M. y McKenzie E.D. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 503-8, (1972).
4. Basolo F. y Matousch W.R. *J. Am. Chem. Soc.* 75, 5663-6, (1953).
5. Berkessel A., Bats J.W. y Schwarz C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29, 106-8, (1990).
6. Bonamico M., Dessy G., Fares V., Flamini A. y Scaramuzza L. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1743-6, (1976).
7. Busch D.H. *J. Chem. Ed.* 41, 77-, (1964).
8. Calligaris M., Manzini G., Nardin G. y Randaccio L. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 543-7, (1972).
9. Calligaris M., Nardin G. y Randaccio L. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1079-, (1970).
10. Castellano E.E., Hodder O.J.R., Prout C.K. y Sadler C.K. *J. Chem. Soc. A* 2620-7, (1971).
11. Castro B. y Freire C. *Inorg. Chem.* 29, 5113-9, (1990).
12. Catalán J., de Paz J.L.G., Yañez M., Claramunt R.M., López C., Elguero J., Anvía F., Quian J.H., Taagepera M. y Taft R.W. *J. Am. Chem. Soc.* 112, 1303-12, (1990).
13. Cayley G.R. y Margerum D.W. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1002-4, (1974).
14. Cohen E.R. y Taylor B.N. (comp.) *Fundamental Physical Constants. 1986 CODATA Recommended Values.* U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standards. Special Publication 731. Octubre de 1987.
15. Conley R.T. *Espectroscopia Infrarroja.* Alhambra. Madrid (1979).
16. Connors K.A. *Binding Constants. Measurement of Molecular Complex Stability.* John Wiley & Sons. New York. (1987), 42-45.
17. Constantinides A. *Applied Numerical Methods with Personal Computers.* McGraw-Hill. New York. (1978). Capítulo 7.
18. Cotton F.A. y McCleverty J.A. *Inorg. Chem.* 3, 1398, (1964).
19. Cotton A.F. y Wilkinson G. *Advanced Inorganic Chemistry.* 5ª ed. John Wiley & Sons. New York. (1988)
20. Coucouvanis D. y Fackler J.P. *Inorg. Chem.* 6, 2047-53, (1967).
21. Cozens R.J. y Murray K.S. *Aust. J. Chem.* 25, 911-7, (1972).
22. Cusumano M. *Inorg. Chem.* 18, 3612-5, (1979).
23. Cusumano M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2133-6, (1976).
24. Cusumano M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2137-40, (1976).
25. Cusumano M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2456-61, (1980).
26. Dakternicks D., Orlandini A. y Sacconi L. *Inorg. Chim. Acta* L205-6, (1978).
27. Dakternicks D.R. y Graddon D.P. *Aust. J. Chem.* 24, 2509-18, (1971).
28. Emmenegger F.P. *Inorg. Chem.* 28, 2210-4, (1989).
29. Ewert A., Wannowius K.J. y Elias H. *Inorg. Chem.* 17, 11691-3, (1978).
30. Fabrizzi L., Micheloni, M. y Paoletti, P. *Inorg. Chem.* 19, 535-8, (1980).
31. Fackler, J.P. *Prog. Inorg. Chem.* 7, 361, (1966).
32. Fayyaz M.V. y Grant M.W. *Aust. J. Chem.* 30, 285-92, (1977).
33. Fayyaz M.V. y Grant M.W. *Aust. J. Chem.* 31, 1439-47, (1978).
34. Giacomelli A., Rotunno T. y Senatore L. *Inorg. Chem.* 24, 1303-6, (1985).
35. Giacomelli A., Rotunno T., Senatore L. y Settambolo R. *Inorg. Chem.* 28, 3552-5, (1989).
36. Grant M.W. y Magee R.J. *Aust. J. Chem.* 29, 749-58, (1976).
37. Greenwood N.N. y Earnshaw A. *Chemistry of the Elements.* Pergamon Press. Oxford (1986).
38. Harris C.M., Lenzer S.L. y Martin R.L. *Aust. J. Chem.* 11, 331-5, (1958).

39. Harris C.M., Lenzer S.L. y Martin R.L. *Aust. J. Chem.* **14**, 420-35, (1961).
40. Henrick. K. y Tasker P.A. *Inorg. Chim. Acta* **47**, 47-58, (1980).
41. Huheey, J.E. *Inorganic Chemistry. Principles of Structure and Reactivity*. 3^a ed. Harper International SI Edition. Cambridge (1983). Capítulos 9 y 10.
42. Katakis D. y Gordon G. *Mechanisms of Inorganic Reactions*. John Wiley & Sons, Inc. New York (1987). Capítulo 6.
43. Kimura E., Koike T., Nada H. e Iitaka Y. *Inorg. Chem.* **27**, 1036-40, (1988).
44. Kimura E., Machida R. y Kodama M. *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 5497-505, (1984).
45. Kimura E., Sakonaka A y Machida R. *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 42555-7, (1982).
46. Kustin K., Pasternack R.F. y Weinstock M. *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 4610-5, (1966).
47. Lauffer R.B., Heistand R.H. y Que L. *Inorg. Chem.* **22**, 50-5, (1983).
48. Lee J.D. *Concise Inorganic Chemistry*. 4^a ed. Chapman and Hall. London (1991). Capter 7.
49. Lloret F., Julve M., Mollar M., Castro I., Latorre J., Faus J., Solans X. y Morgenstern-Badarau I. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 729-38, (1989).
50. Lloret F., Mollar M., Faus J., Julve M., Castro I. y Diaz W. *Inorg. Chim. Acta* **189**, 195-206, (1991).
51. Malfant I., Morgenstern-Badarau I., Philoche-Levisalles M. y Lloret F. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1338-1340, (1990).
52. Martell A.E. y Smith R.M. *Critical Stability Constants*. Plenum Press. New York. (1982), Vol 5, 248,254.
53. Matsumoto N., Hara T., Hirano A. y Olyoshi A. *Bull. Chem Soc Jpn.* **56**, 2727-32, (1983).
54. Miyamura K., Satoh K. y Gohshii Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **62**, 45-50, (1989).
55. Moreno Esparza R. Tesis de Licenciatura. Síntesis y Caracterización de Nuevos Compuestos de Coordinación de Níquel. Facultad de Química, UNAM. México (1978).
56. Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 3^a ed. John Wiley and Sons. New York (1978).
57. Okawa H., Kakimoto M., Izumitani T., Nakamura M. y Kida S. *Bull. Chem Soc Jpn.* **56**, 149-52, (1983).
58. Poddar S.N. y Biswas D.K. *J. Inorg. and Nucl. Chem.* **31**, 565-7, (1969).
59. Prestcs E., Clerc T., Scibl J. y Simon W. Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos. 2^a ed. corregida. Alhambra. Madrid. (1985).
60. Purcell K.F. y Kotz J.C. *Química Inorgánica*. Editorial Reverté. Barcelona (1979). Capítulos 4, 9, 10, 13 y 14.
61. Schumann M. y Elias H. *Inorg. Chem.* **24**, [20], 3187-92, (1985)
62. Schumann M., von Holtum A., Wannowius K.J. y Elias H. *Inorg. Chem.* **21**, 606-12, (1982).
63. Shriver D.F., Atkins P.W. y Langford C.H. *Inorganic Chemistry*. Oxford (1990). Capítulos 7, 14 y 15.
64. Srinivasan K., Michaud P. y Kochi J.K. *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 2309-2320, (1986).
65. Vargas Baca I. Estudio de la Interacción del Ni(II) con el Ligante Tetradentado N,N'-trimetileno-bis(salicilidenedimina). Tesis de Licenciatura. Facultad de Química, UNAM. México (1989).
66. Vicente R., Escuer A. Ribas J., Dei A., Solans X. y Calvet T. *Polyhedron* **2**, 1729-1735, (1990).
67. Vogel A.I. *A Text-book of Practical Organic Chemistry*. 3^a ed. Longman Group Limited. London (1956). 156.
68. Watts R.J., Harrington J.S. y Van Houten J. *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 2179-87, (1977).
69. Wilkins R.G. *Acc. Chem. Res.* **3**, 408-16, (1970).
70. Wilkinson G., Gillard R.D. y McCleverty J.A. (eds). *Comprehensive Coordination Chemistry. The Synthesis, Reactions, Properties & Applications of Coordination Compounds*. Pergamon Press (1987). Capítulo 7.1, 50.
71. Yamada S., Ohno E., Kuge Y., Takeuchi A., Yamanouchi K. e Iwasaki K. *Coord. Chem. Rev.* **247-54**, (1968).