

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO.

FACULTAD DE QUIMICA.

DETERMINACION ESTRUCTURAL DE COMPLEJOS
DE NIQUEL.

TESIS DOCTORAL.

QUE PRESENTA

JUAN MANUEL FERNANDEZ GONZALEZ.

PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTOR EN QUIMICA.

MEXICO D.F.

1974



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.

ESTA TESIS SE REALIZO EN EL INSTITUTO
DE QUIMICA DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO BAJO LA DIRECCION
DEL DOCTOR JACOBO GOMEZ LARA.

LOS ESTUDIOS DE DOCTORADO Y PARTE DE
ESTA TESIS FUERON POSIBLES GRACIAS A
UNA BECA OTORGADA POR LA DIRECCION -
GENERAL DEL PROFESORADO.

CONTENIDO.

I	INTRODUCCION	1
II	GENERALIDADES	2
III	PARTE EXPERIMENTAL	9
IV	RESULTADOS Y DISCUSION	18
1)	Estudio de los derivados metálicos y de los ligantes por espectroscopía en el infrarrojo.	18
2)	Estudio de los derivados metálicos y de los ligantes por espectroscopía en el lejano infrarrojo.	54
3)	Estudio de los derivados metálicos por espectroscopía en el visible y en el cercano infrarrojo.	62
4)	Estudio de las propiedades magnéticas de los derivados metálicos.	
5)	Estudio por espectrometría de masas de los ligantes y algunos derivados metálicos.	69
V	CONCLUSIONES	84
VI	BIBLIOGRAFIA	85

I INTRODUCCION.

El estudio actualizado de los compuestos de coordinación es cada día más interesante e importante. Tanto desde el punto de vista de la determinación de propiedades estructurales, dinámicas y energéticas, con la ayuda de nuevas técnicas instrumentales, como desde el punto de vista del estudio de sus posibles aplicaciones al laboratorio e industria. Las aportaciones se multiplican rápidamente, el número de trabajos que se realizan es tan grande, que un especialista, se ve en dificultades si quiere mantenerse bien informado.

Todo ello es motivo más que suficiente para el desarrollo de la investigación objeto de esta tesis, en donde se han sintetizado dieciocho derivados metálicos de Ni (II) del tipo NiL_2 , siendo LH un ligante que puede actuar en forma potencial, como tridentado.

En estos compuestos, existen distintas posibilidades de acoplamiento metal-ligante, cada una de las cuales puede producir una geometría específica alrededor del ion metálico.

Para la identificación de las diferentes geometrías de la esfera de coordinación del Ni (II), se manejaron técnicas como espectrometría de masas, espectrofotometría y mediciones de susceptibilidad magnética.

II GENERALIDADES.

Cada una de las técnicas aquí empleadas, se ha desarrollado tan impetuosamente que ya no solo se ven como herramientas, sino que dan lugar a nuevas ramas de estudios específicos.

La investigación de las propiedades magnéticas de compuestos químicos ha evolucionado tanto, que constituye una rama aparte dentro de la Química, la cual se conoce como Magnetoquímica⁽¹⁾.

La magnetoquímica incrementó su desenvolvimiento gracias a que estudió los compuestos de coordinación. Estos presentan características tales como, tener por lo general electrones desapareados, sometidos a diferentes magnitudes de campo eléctrico (según el tipo de ligante y geometría alrededor del ion metálico), resultando una gama de comportamientos magnéticos apreciable.

Las propiedades magnéticas de los compuestos de coordinación, nos dan idea, de como es la estructura y geometría de los complejos, la valencia del ion metálico y el tipo de unión entre el metal y el ligante⁽²⁾.

Dentro de los compuestos de coordinación, los que más se han estudiado son aquellos en donde se encuentra al níquel como ion metálico central. Esto se debe a que

el níquel puede generar a su alrededor, diferentes geometrías: octaédrica, cuadrado plano, tetraédrica y bipyramidal trigonal.

En general, cada una de las geometrías puede identificarse con ayuda del momento magnético.

A continuación se da una tabla (TABLA I), con valores de momento magnético para cada una de las posibles geometrías, en que podemos encontrar compuestos de coordinación de níquel (3).

TABLA I.

(Valores del momento magnético, en magnetones de Bohr, de complejos de níquel con diferentes geometrías y con las dos posibilidades, de alto y bajo espín).

Geometría.	Octa.	B. Trig.	Tetra.	C. Plano.
Alto Espin. (en M.B.)	3.0-3.3	3.0-3.45	3.45-4.0	-----
Bajo Espin. (en M.B.)	-----	0	-----	0

Hay que hacer notar que en algunos compuestos de níquel aún cuando presentan las geometrías mencionadas, el valor del momento magnético no está en el intervalo descrito en la tabla I, lo cual debe interpretarse en relación a características estructurales de los ligantes, -

la magnitud del campo ligante y la temperatura.

Como ejemplo se puede mencionar al Tris (o-fenilen-bis-dimetilarsina) de Ni (II), complejo de simetría octaédrica que es diamagnético. (4).

Resulta interesante estudiar las propiedades magnéticas de sistemas donde se encuentran varios iones metálicos, en los llamados compuestos " cluster ", pues pueden presentarse interacciones (de intercambio espin-espin) de los electrones desapareados pertenecientes a un ion metálico, con los de otro, presentandose esta situación a bajas temperaturas. La consecuencia de lo anterior, es un comportamiento magnético anómalo de los compuestos ya dichos.

Por ejemplo, Ginsberg, Martin y Sherwood (5), estudiando el acetilacetonato de níquel (FIGURA 1), que es un trimero lineal, encuentran a bajas temperaturas (inferiores a 10°K), una interacción ferromagnética de los átomos de níquel, llegando a observarse un valor maximo de 4.1 M.B. por átomo de níquel.

También Ginsberg y su grupo (6), demuestran que la distancia entre los iones, no es un factor determinante en la magnitud de la interacción de intercambio espin-espin, ya que esta interacción puede inclusive, manifestarse a través de los ligantes, sirviendo estos como un puente, para que ocurra la interacción (FIGURA 2).

Por otra parte, desde hace poco tiempo la espectrometría de masas, se empieza a usar como herramienta en la elucidación de estructuras de compuestos de coordinación y de organometálicos.

En el caso de complejos derivados de bases Schiff, los datos existentes en la literatura, son muy escasos, debido a que estos compuestos, tienen presiones de vapor relativamente bajas, lo cual dificulta su introducción a la cámara de ionización.

Actualmente ya se cuenta con técnicas que permiten volatilizar sustancias de alto punto de vaporización, - facilitandose en general, el estudio de compuestos con estas características.

Mediante el estudio por espectrometría de masas de los compuestos de coordinación, podemos obtener información sobre la unión metal-ligante, estructura, conocer potenciales de ionización y otras características, así como confirmar el peso molecular de los compuestos.

Chaston y colaboradores ⁽⁷⁾, por espectrometría de masas, lograron establecer de manera inequívoca la estructura de la benzoilacetonetilendiimina y sus derivados metálicos (estructura II y IIa) la cual, por otras técnicas espectroscópicas se asignó incorrectamente (estructura I y Ia), en la figura 3 podemos observar la diferencia entre las dos estructuras.

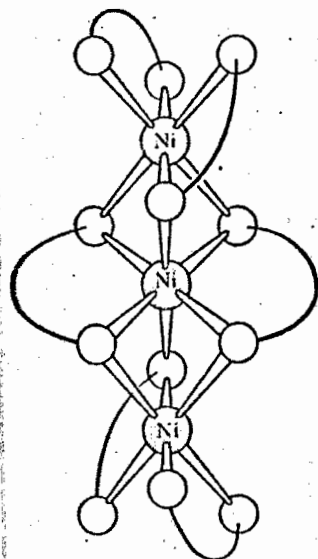


FIGURA 1.
(Acetilacetato de níquel).

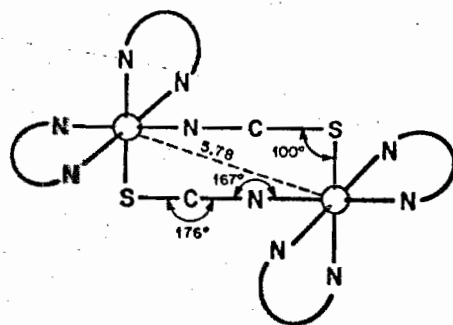
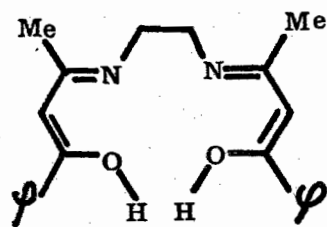
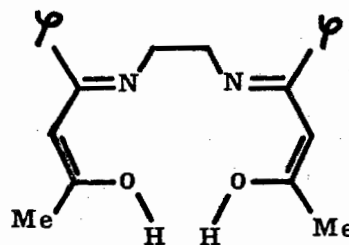


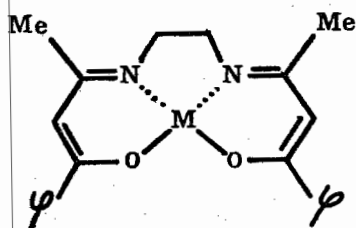
FIGURA 2.
(Yoduro de di- μ - tiocianato tetraquis-
- (etilendiamina) diníquel (II).).



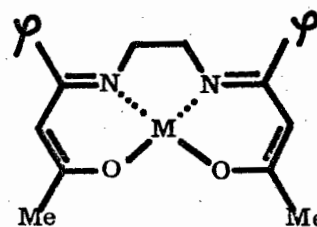
Estructura I.



Estructura II.



Estructura Ia.



Estructura IIa.

FIGURA 3.

(Estructuras propuestas para la benzoilacetonetilendiamina y sus derivados metálicos).

Kantilal y colaboradores (8), estudian en forma comparativa, en cuanto a fragmentación y abundancias relativas, la N,N'-bis (saliciliden) etilendiamina, la N,N'-bis (saliciliden) isobutilendiamina y los derivados metálicos de ambas (Ni^{II} , Co^{II} , Cu^{II} y Pd^{II}), ellos observan que la presencia del ion metálico altera la fragmentación de la molécula original.

Charalambous y su grupo (9), también realizan un estudio comparativo del 8-quinolinol y sus derivados metá-

licos (siendo el metal, trivalente). Se observa una influencia marcada del ion metálico sobre la fragmentación del compuesto de coordinación.

En todos estos trabajos, se describen modos de fragmentación en donde el metal interviene de manera fundamental, estableciendo en forma específica, la descomposición de la molécula. Se observan también cambios en el estado de oxidación del ion metálico así como fragmentos que contienen al mismo.

III PARTE EXPERIMENTAL.

Los puntos de fusión de los compuestos preparados, no fueron corregidos y se determinaron en el aparato Fisher-Johns.

Los espectros de infrarrojo se corrieron en la región de $4000-400\text{ cm}^{-1}$ en pastilla de KBr y los complejos, también fueron corridos en suspensión de hexaclorobutadieno, utilizando un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo 337.

Los espectros de infrarrojo lejano se determinaron en suspensión de nujol usando celdas de CsI, expandiendo la escala en una relación 10:1, en un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo 521.

Los espectros en el infrarrojo cercano fueron determinados en un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo 450.

Los espectros en el visible se corrieron en un Perkin-Elmer modelo 202.

Los espectros de masas se corrieron a 75 eV en un espectrómetro de masas Hitachi-Perkin-Elmer RMU-7H con introducción directa.

La medición de la susceptibilidad magnética se hizo en un aparato con sistema de Faraday a temperatura ambiente.

Los análisis de níquel en los derivados metálicos, se

determinaron complejometricamente. En el caso de 14, 15 y 16 los análisis fueron hechos por el Dr. Franz Pascher en Bonn, Alemania Federal.

En la obtención de los derivados de níquel, se usaron nueve bases de Schiff, que funcionan fácilmente como ligantes tridentados, las bases fueron preparadas por condensación de un aldehído y una amina en presencia de un ácido débil⁽¹⁰⁾.

Los aldehídos que se utilizaron fueron los siguientes : salicilaldehído (grado reactivo), 2-hidroxi-1-naftaldehído (grado reactivo) y 3-hidroxi-2-naftaldehído - (preparado según lo describen Khorana y Pandit ⁽¹¹⁾). Como aminas se usaron : 2-hidroxi-1-propilamina (grado reactivo), acetal metílico del amino acetaldehído (grado reactivo) e hidrazida del ácido 2-hidroxi-3-naftóico (descrito por Fries ⁽¹²⁾).

En la TABLA II, se describen los nueve ligantes y algunas de sus características físicas.

TABLA II.

(Ligantes preparados para coordinarlos con Ni^{II}).

(I) 2-hidroxi-3-naftóilhidrazona del salicilaldehído; cristales de color amarillo, p.f. 300°C.

(II) 2-hidroxi-3-naftóilhidrazona del 2-hidroxi-1-naftaldehído; cristales de color amarillo, p.f. 300°C.

- (III) 2-hidroxi-3-naftoilhidrazona del 3-hidroxi-2-naftaldehído; cristales de color amarillo pálido, p.f. 300°C.
- (IV) N-(2-hidroxi-propil)-salicilidenimina; líquido de color amarillo pálido, p. eb. (a 1.0 mm. de Hg) 188°C.
- (V) N-(2-hidroxi-propil)-2-hidroxi-1-naftilidenimina; cristales de color amarillo, p.f. 149-150°C.
- (VI) N-(2-hidroxi-propil)-3-hidroxi-2-naftilidenimina; cristales de color rojo, p.f. 160°C.
- (VII) N-(2,2-dimetoxi-etil)salicilidenimina; líquido color amarillo claro, p. eb. (a 1.0 mm. de Hg) 192°C.
- (VIII) N-(2,2-dimetoxi-etil)-2-hidroxi-1-naftilidenimina; cristales de color amarillo, p.f. 64-66°C.
- (IX) N-(2,2-dimetoxi-etil)-3-hidroxi-2-naftilidenimina; cristales de color amarillo, p.f. 74-75°C.

De cada ligante se prepararon los correspondientes derivados metálicos octaédricos de Ni^{II} , de acuerdo a la técnica seguida por Yamada ⁽¹³⁾, (TABLA III); de algunos ligantes (I, II, III), también fue posible preparar los compuestos cuadrado plano de Ni^{II} , siguiendo el método recomendado por Sacconi ⁽¹⁴⁾: usando como ligantes en la cuarta posición de coordinación, amoníaco, para obtener una serie de compuestos (TABLA IV) y -

piridina para obtener otra serie (TABLA V).

Yamada prepara complejos octaédricos de Ni^{II} , usando como ligantes bases de Schiff tridentadas, de la siguiente manera:

Se disuelven 2.1 milimoles de ligante en metanol, a esta solución se adiciona un milimol de una sal de níquel y una cantidad estequiométrica de potasa alcoholica, que neutralizará al ácido que se forma durante la reacción - (puesto que el ligante, en general, liberará protones) a continuación, se somete a reflujo la mezcla de reacción y después, se concentra y deja reposar en un refrigerador durante 12 horas, el complejo así formado, se filtra con succión, lava y se deja secar al aire.

El método descrito por Sacconi consiste en adicionar 1.0 milimoles de ligante disuelto en metanol, a una solución constituida por un milimol de una sal de níquel y un exceso de hidroxido de amonio acuoso (de tal manera que se forma el complejo amoniacal de níquel), calentar a reflujo y al poco tiempo cristaliza un sólido rojo, filtrar, lavar con agua y secar al vacío.

En el caso de los derivados con piridina, se sigue el método anterior utilizando en lugar de amoniaco acuoso piridina acuosa.

A continuación, en las tablas III, IV y V, se describen los compuestos de coordinación obtenidos.

TABLA III.

(Derivados metálicos de Ni (II), de los compuestos I-IX obtenidos por el método descrito por Yamada).

(1) Bis-(2-hidroxi-3-naftoilhidrazon-salicilaldehidato) de Ni (II); cristales de color verde, p.f. 300°C.

(2) Bis-(2-hidroxi-3-naftoilhidrazon-2-oxi-1-naftaldehidato) de Ni (II); cristales de color verde, p.f. 300°C.

(3) Bis-(2-hidroxi-3-naftoilhidrazon-2-oxi-3-naftaldehidato) de Ni (II); cristales de color verde-amarillento, p.f. 300°C.

(4) Bis-(N-(2-hidroxi-propil)-salicilideniminato) de Ni (II); cristales de color verde, p.f. 300°C ⁽¹³⁾.

(5) Bis-(N-(2-hidroxi-propil)-2-oxi-1-naftilideniminato) de Ni (II); cristales de color verde-amarillento, p.f. 300°C.

(6) Bis-(N-(2-hidroxi-propil)-2-oxi-3-naftilideniminato) de Ni (II); cristales de color verde, p.f. 300°C.

(7) Bis-(N-(2, 2-dimetoxi-etil)-salicilideniminato) de Ni (II); cristales de color verde, p.f. 300°C

(8) Bis-(N-(2, 2-dimetoxi-etil)-2-oxi-1-naftilideniminato) de Ni (II); cristales de color verde, p.f. 300°C.

(9) Bis-(N-(2, 2-dimetoxi-etil)-2-oxi-3-naftiliden-
iminato) de Ni (II); cristales de color café, p.f.
300°C.

TABLA IV.

(Complejos de Ni (II), de los compuestos I-III y amoniac, obtenidos por la técnica empleada por Sacconi).

(11) 2-hidroxi-3-naftoilhidrazon-salicilaldehidato de monoamino Ni (II); cristales de color anaranjado, - p.f. 300°C.

(12) 2-hidroxi-3-naftoilhidrazon-2-oxi-1-naftaldehidato de monoamino Ni (II); cristales de color anaranjado, p.f. 300°C.

(13) 2-hidroxi-3-naftoilhidrazon-2-oxi-3-naftaldehidato de monoamino Ni (II); cristales de color rojo, - p.f. 300°C.

TABLA V.

(Complejos de Ni (II), de los compuestos I-III y piridina, obtenidos por la técnica empleada por Sacconi).

(21) 2-hidroxi-3-naftoilhidrazon-salicilaldehidato de monopiridino Ni (II); cristales de color anaranjado p.f. 300°C.

(22) 2-hidroxi-3-naftoilhidrazon-2-oxi-1-naftaldehidato de monopiridino Ni (II); cristales de color anaranjado, p.f. 300°C.

(23) 2-hidroxi-3-naftoilhidrazon-2-oxi-3-naftaldehidato de monopiridino Ni (II); cristales de color anaranjado, p.f. 300°C.

En forma similar a los compuestos descritos en las tablas IV y V, se intentó preparar, por el método de Sacconi, los derivados metálicos de los compuestos: (IV), (V), (VI), (VII), (VIII) y (IX), Cuando se usó piridina, se obtuvieron complejos de color verde, cuyas características espectroscópicas y físicas, resultaron ser idénticas con las de los correspondientes compuestos, (4), (5), (6), (7), (8) y (9).

En el caso de amoniaco, se obtuvieron complejos de color rojo, las características espectroscópicas y el análisis, indican que se efectuó una amonólisis en las bases de Schiff, obteniendose tanto para (IV), (V) y (VI), como para (VII), (VIII) y (IX), los compuestos, (14), (15) y (16), que se describen en la tabla VI.

TABLA VI.

(Complejos de Ni (II), obtenidos por amonólisis de los compuestos: (IV), (V), (VI), (VII); (VIII) y (IX).

(14) Bis-(N-salicilaldimina) de Ni (II); cristales de color rojo, p.f. 300°C (27).

(15) Bis-(N-2-oxi-1-naftaldimina) de Ni (II); cristales de color anaranjado, p.f. 300°C.

(16) Bis-(N-2-oxi-3-naftaldimina) de Ni (II); cristales de color rojo, p.f. 300°C.

A todos los derivados metálicos sintetizados, se les determinó el níquel oxidando con ácido nítrico, en forma exhaustiva, la parte orgánica del complejo, el Ni (II), se disuelve en agua, siendo posible cuantearlo complejométricamente mediante una titulación con una solución 0.01 M., de E.D.T.A. (15)

El resultado de los análisis de Ni (II), de acuerdo con la descripción anterior, se dan en la tabla VII.

NOTA: Los valores descritos para los compuestos (14), (15) y (16), fueron determinados por el Dr. Franz Pascher en Bonn, Alemania Federal.

TABLA VII.

(Análisis de Ni (II), de los complejos obtenidos).

Compuesto	% de Ni. Calculado	% de Ni. Observado
(1)	8.77	9.13
(2)	7.87	8.96
(3)	7.87	8.58
(4)	14.14	14.14
(5)	11.39	12.56
(6)	11.39	11.23
(7)	12.35	12.36
(8)	10.20	10.24
(9)	10.20	10.32
(11)	15.44	15.29
(12)	13.65	13.91
(13)	13.65	13.80
(21)	13.28	13.60
(22)	11.93	12.10
(23)	11.93	11.89
(14)	19.63	19.46
(15)	14.71	14.80
(16)	14.71	14.63

IV RESULTADOS Y DISCUSION.

1) Estudio de los derivados metálicos y de los ligantes por espectroscopia en el infrarrojo.

El análisis de los espectros de infrarrojo (en la región de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1}) de los distintos compuestos aquí obtenidos, se hará dividiendo a los complejos en tres grupos, en relación a los diferentes tipos de ligantes que dan lugar a los correspondientes derivados de níquel.

Para no hacer demasiado extensa y árida la discusión, se analizarán al mismo tiempo, los espectros de los ligantes y los de sus derivados metálicos.

Compuestos (I), (II), (III) y (1), (2), (3). Este grupo de compuestos, es interesante pues el ligante puede encontrarse en diferentes formas (vease la figura 4), lo cual traerá como consecuencia, estructuras tetraédricas, octaédricas y hasta cuadrado plano, para los derivados metálicos.

También para cada estructura geométrica que presente un complejo, pueden existir distintas posibilidades de acoplamiento o unión metal-ligante, ya que hay varios sitios activos en el ligante (" dientes "), para la coordinación.

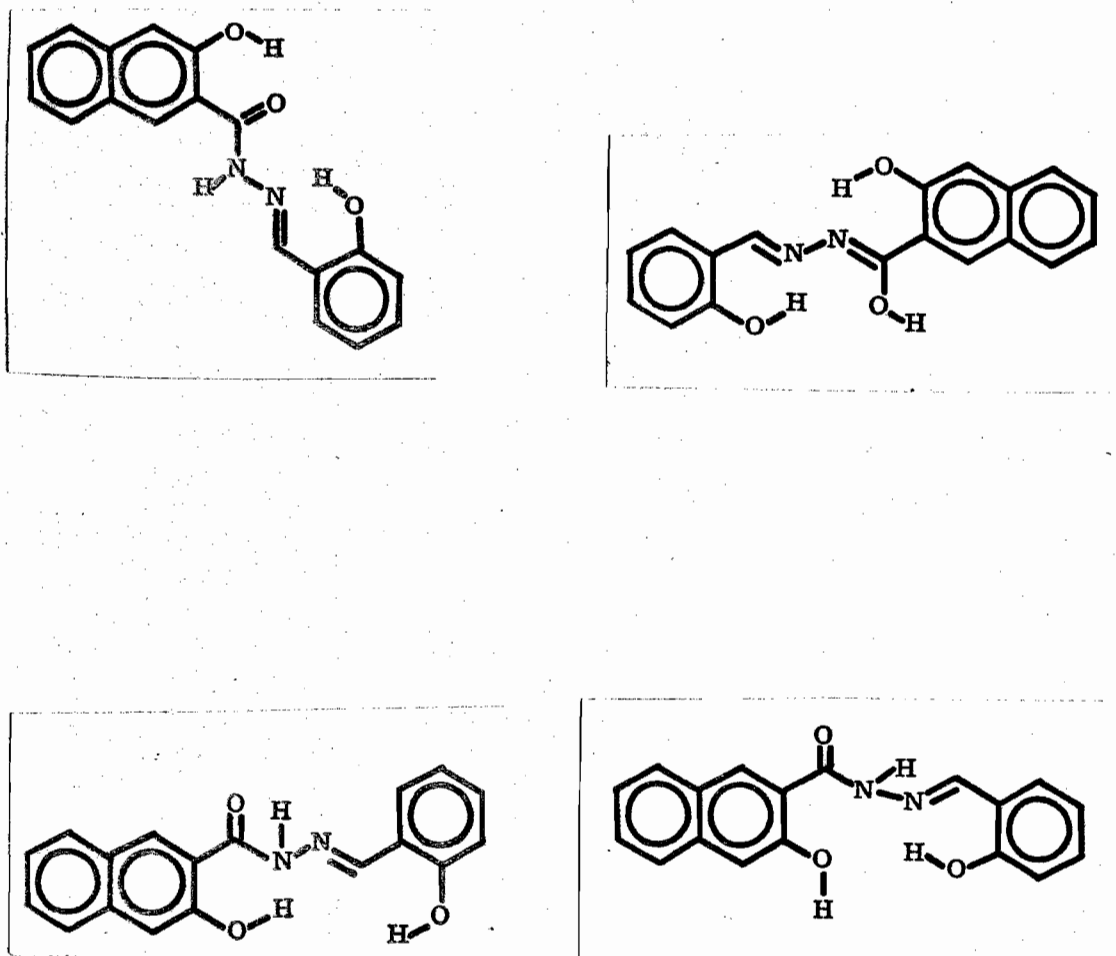


FIGURA 4.

(Formas en que podrían encontrarse los ligantes I-III).

Discutiremos únicamente el caso del compuesto (I) y del complejo (1), pues lo que se proponga y concluya para éstos, cumplirá para (II), (2), (III) y (3), esto puede verse claramente si se consultan las tablas, en donde se enlistan las correspondientes bandas de absorción (TABLAS VIII y IX).

Caso del ligante, para la región de las vibraciones N-H y O-H de tipo longitudinal, se observa una banda ancha centrada a 3300 cm^{-1} . No es posible asignar ni distinguir una de otra, a causa seguramente, de que hay puentes de hidrógeno y se presenta la vibración O-H como una banda bastante ancha y poco definida, lo cual hace que las absorciones se mezclen, quedando obscurecida la del N-H.

La vibración longitudinal C-H aromático es posible observarla a 3070 cm^{-1} .

Para los complejos se sigue observando una banda ancha centrada a 3400 cm^{-1} , esto indica que en los derivados metálicos tenemos aún, al grupo funcional hidroxilo, tampoco podemos observar aquí la vibración N-H puesto que esta obscurecida por el O-H.

Están presentes también, las bandas correspondientes a la vibración C-H longitudinal situada a 3060 cm^{-1} .

Además, podemos hacer notar que en el ligante tenemos dos bandas intensas y agudas en la región del C=O y del C=N a 1660 y 1640 cm^{-1} . Esta descrito ⁽¹⁶⁾ el intervalo 1690 y 1595 cm^{-1} para la vibración longitudinal C=N cuando se presenta como N-C=N; además el carbonilo de las hidrazidas de ácido, absorbe entre 1700 y 1640 cm^{-1} .

Por otra parte, Nakamoto y Martell ⁽¹⁷⁾ proponen que en los complejos de acetilcetona, la banda que está a mayor número de onda, no corresponde a un C=O sino al C=C. Si -

tomamos en cuenta estas dos situaciones y hacemos una analogía de C=O y C=C con C=O y C=N, el cuál es nuestro caso (FIGURA 5), podemos suponer (porque nuestras moléculas son planas y hay deslocalización de enlaces) que el C=N esta en 1660 cm^{-1} y el C=O a 1640 cm^{-1} .

Ahora bien, en el complejo (1), se observa que la banda de 1660 cm^{-1} se desplaza a 1630 cm^{-1} . Esto indica que tanto el C=N como el C=O estan coordinados (lo cual es congruente con los datos descritos en la literatura (18),(19)).

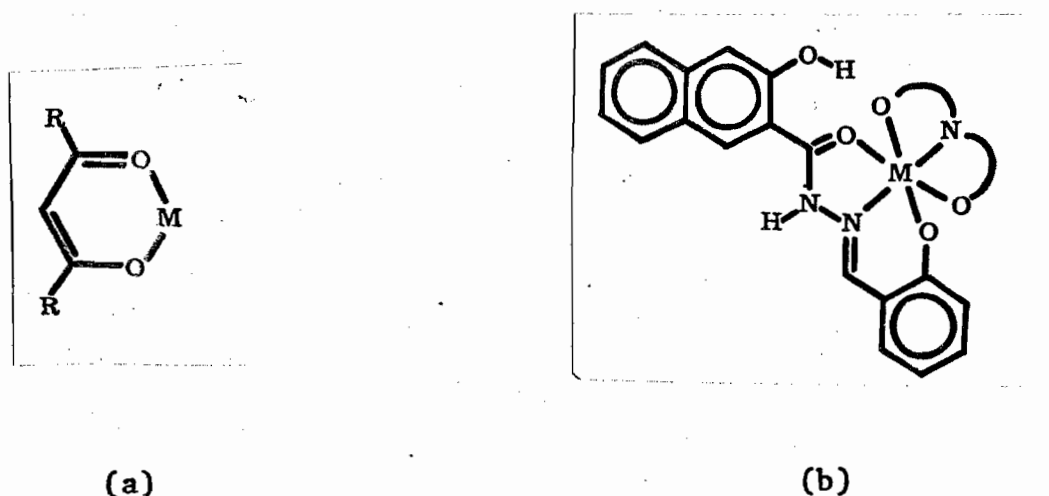


FIGURA 5.

Comparación estructural de un acetilacetonato metálico (a) y el compuesto (1), (b).

Existe una banda adicional que resulta interesante analizar, es la banda CNH del grupo amida que se presenta en el ligante, como una banda muy fuerte en 1550 cm^{-1} (16), en

cuanto a los derivados metálicos (1), (2), (3), esta banda ahora aparece en 1520 cm^{-1} , esto se interpreta en base a una menor contribución inductiva de parte del nitrógeno del grupo " imina " (en los complejos) sobre la vibración longitudinal CN de la amida, dado que el par electrónico de este nitrógeno, está coordinado.

Debido a la complejidad de los espectros es difícil obtener más información en la región $1500-600 \text{ cm}^{-1}$, sin embargo, se observa que en los complejos hay mayor número de bandas y que, las que se encuentran en ambos grupos - (ligantes y complejos) en los derivados metálicos están ligeramente desplazadas en $5-10 \text{ cm}^{-1}$.

TABLA VIII.

(Absorciones en el infrarrojo de los compuestos, (I), (II), (III), en el intervalo $4000-400 \text{ cm}^{-1}$).

I	II	III
3200 r,an	3350 r,an	3280 f,an
3070 r,ag	3070 r,ag	3080 f,an
1665 r,ag	1650 f,ag	1660 f,ag
1640 f,ag	1630 f,ag	1640 f,ag
1570 f,ag	1600 f,ag	1620 f,ag
1535 r,ag	1570 f,ag	1570 f,ag
1500 r,ag	1550 f,ag	1540 f,ag

I	II	III
1480 d,ag	1520 f,ag	1485 f,ag
1460 d,ag	1470 f,ag	1470 f,ag
1415 d,ag	1460 r,ag	1425 r,ag
1390 r,ag	1420 r,ag	1390 f,ag
1380 f,ag	1410 r,ag	1360 r,ag
1320 d,ag	1370 f,ag	1350 f,ag
1300 d,ag	1325 f,an	1300 r,ag
1280 f,r	1245 f,ag	1275 r,ag
1230 f,r	1225 f,an	1230 f,an
1180 r,ag	1195 r,ag	1180 f,ag
1160 r,ag	1155 d,ag	1155 f,ag
1080 r,ag	1075 d,ag	1125 d,ag
1040 d,ag	1040 d,ag	1075 d,ag
1020 d,ag	1020 d,ag	1020 d,ag
955 d,r	960 d,r	955 f,ag
915 d,r	930 d,ag	923 d,ag
875 r,ag	900 d,ag	900 d,ag
840 d,r	870 d,r	875 f,ag
795 d,ag	840 d,ag	845 d,ag
760 r,ag	820 r,r	830 d,ag
750 r,ag	795 d,ag	795 d,ag
640 d,ag	745 f,ag	740 f,r
635 d,ag	725 d,ag	710 d,r
600 d,ag	675 d,ag	670 d,r

(I)	(II)	(III)
585 d,ag	655 d,ag	630 d,ag
565 d,ag	625 d,ag	605 f,ag
480 r,ag	600 d,ag	520 d,ag
410 d,an	545 d,ag	480 r,ag
	535 d,ag	455 r,ag
	510 d,r	430 d,r
	475 d,r	
	435 d,an	
r: regular	f: fuerte	d: débil
an: ancha	ag: aguda	h: hombro

TABLA IX.

(Absorciones en el infrarrojo de los compuestos (1), (2), (3), en el intervalo 4000-400 cm^{-1}).

(1)	(2)	(3)
3350 d,an	3400 r,an	3380 d,an
3050 d,r	3080 r,an	3030 d,r
2950 d,r	2950 r,an	1645 f,ag
1630 f,ag	2880 d,r	1610 f,ag
1610 f,ag	1630 f,ag	1590 f,ag
1590 f,h	1610 f,ag	1520 f,ag
1540 f,ag	1600 f,ag	1450 r,ag

(1)	(2)	(3)
1520 f,h	1500 f,ag	1380 r,ag
1510 r,h	1445 f,ag	1350 f,ag
1470 d,ag	1420 d,ag	1330 r,ag
1430 d,ag	1390 r,ag	1310 r,r
1380 r,ag	1360 r,ag	1270 r,h
1340 d,r	1340 f,ag	1250 r,h
1280 r,an	1320 d,an	1240 r,h
1225 r,an	1250 d,r	1220 f,an
1200 r,r	1225 d,ag	1175 f,an
1160 r,r	1200 r,ag	1148 f,r
1135 d,ag	1175 d,r	1120 r,ag
1085 r,r	1150 r,ag	1065 r,ag
1045 d,ag	1100 d,an	1010 d,r
950 d,r	1070 d,r	950 d,an
910 d,r	1040 d,r	920 d,ag
875 d,an	1020 d,r	910 d,ag
750 r,an	980 d,r	880 r,r
620 d,an	950 d,an	850 d,ag
580 d,an	910 d,r	805 d,ag
	870 d,r	740 f,r
	825 r,f	705 r,ag
	805 d,ag	675 d,an
	775 d,ag	625 d,r
	745 f,r	605 d,r

(1)	(2)	(3)
	685 d,an	635 d,an
	665 d,r	505 d,r
	652 d,r	475 r,ag
	623 d,ag	
	545 d,r	
	530 d,r	
	520 d,r	
	475 r,r	
	455 d,r	
	420 d,an	

r: regular

f: fuerte

d: débil

an: ancha

ag: aguda

h: hombro

Los derivados metálicos, (11), (12) y (13), presentan una banda característica en 3300 cm^{-1} (TABLA X), - que se identifica como causada por la vibración longitudinal N-H, estando el nitrógeno coordinado (20), aquí no se observa la banda correspondiente al O-H, pero las bandas C-H aromático de tipo longitudinal, se identifican - más fácilmente, presentandose a 3060 cm^{-1} .

En forma similar a los compuestos (1), (2), (3), - existe un desplazamiento de la banda correspondiente al C=N a 1630 cm^{-1} , mientras que la banda del C=O no se ve

afectada y se presenta a 1640 cm^{-1} , ésta banda podría también identificarse como causada por la absorción de un segundo grupo C=N, con lo cual nuestro sistema, tendría una planaridad mayor.

Como en el caso de (1), (2) y (3), la vibración CNH se desplaza a 1525 cm^{-1} , debido a las mismas razones que en el caso anterior.

De igual forma se presentan en la región $1500-600 \text{ cm}^{-1}$ una serie de bandas, que son difíciles de asignar, de manera tal, que se puede decir lo mismo que para el grupo de complejos antes tratado.

TABLA X.

(Absorciones en el infrarrojo de los compuestos (11), (12), (13), en el intervalo $4000-400 \text{ cm}^{-1}$).

(11)	(12)	(13)
3570 f,ag	3350 r,r	3440 r,r
3300 r,an	3220 r,ag	3370 h
3070 d,ag	3180 r,ag	3325 h
1640 f,ag	3040 r,ag	3300 f,r
1620 f,ag	1635 f,ag	3230 r,r
1580 h	1610 f,ag	3150 r,ag
1570 h	1600 f,ag	3040 r,ag
1550 h	1580 h	1640 f,ag

(11)	(12)	(13)
1525 f,r	1570 h	1630 f,ag
1480 r,ag	1530 f,ag	1600 f,ag
1460 r,ag	1465 r,ag	1590 h
1410 r,ag	1450 f,ag	1580 h
1350 r,ag	1395 r,ag	1530 f,ag
1315 r,ag	1350 r,ag	1480 h
1293 r,r	1330 r,ag	1470 r,ag
1260 d,r	1320 r,ag	1450 r,ag
1223 r,r	1277 r,ag	1390 r,ag
1203 d,r	1250 r,ag	1365 r,ag
1170 d,r	1238 r,ag	1350 r,ag
1150 d,r	1198 f,ag	1310 r,ag
1085 d,ag	1170 r,ag	1265 d,r
1065 d,r	1148 r,ag	1242 f,ag
1045 d,ag	1095 d,r	1220 r,ag
1015 d,ag	1068 r,ag	1185 f,ag
970 d,ag	1033 d,r	1170 r,ag
950 d,ag	1012 d,r	1147 r,ag
910 r,ag	977 d,ag	1122 d,ag
873 r,ag	942 d,ag	1090 d,r
840 d,r	904 d,ag	1063 d,r
797 r,ag	865 d,ag	1010 d,r
775 h	820 r,ag	950 d,an
760 h	800 r,ag	908 d,ag

(11)	(12)	(13)
740 f,r	870 h	867 r,ag
660 r,an	860 h	830 d,r
623 r,ag	850 h	810 d,ag
595 r,ag	740 f,r	780 h
540 d,an	660 d,ag	765 r,ag
	650 d,ag	753 r,ag
	545 d,ag	740 f,ag
	515 d,ag	718 d,ag
	470 f,ag	665 d,ag
	420 f,ag	627 d,ag
		613 d,ag
		570 d,ag
		538 r,ag
		473 r,ag

r: regular

f: fuerte

d: débil

an: ancha

ag: aguda

h: hombro

Para los complejos (21), (22) y (23), tenemos la misma situación que en los complejos (11), (12) y (13), en cuanto a la vibración C-H aromático en 3060 cm^{-1} . No se presentan las bandas de tipo N-H longitudinal coordinado y la O-H se presenta como una banda de intensidad débil y muy ancha.

Es notable que la intensidad relativa de la vibración C-H aumenta considerablemente (respecto a los ligantes) pues aquí tenemos un ciclo aromático adicional, con lo cual el número de uniones C-H crece (TABLA XI). La banda correspondiente al C=O tampoco se ve afectada (1640 cm^{-1}), la correspondiente al C=N, como en los casos anteriores, se desplaza a 1630 cm^{-1} . En forma similar, la del grupo CNH aparece a 1525 cm^{-1} , lo cual indica que el nitrógeno del grupo imina, sigue actuando en la forma ya descrita.

Nuevamente no se pueden identificar de manera satisfactoria las bandas de $1500-600 \text{ cm}^{-1}$, no obstante hay que hacer notar que los espectros, son más complicados donde se presentan las vibraciones de los aromáticos y que las vibraciones C-H aromático fuera del plano, son más intensas.

TABLA XI.

(Absorciones en el infrarrojo de los compuestos (21), (22), (23), en el intervalo $4000-400 \text{ cm}^{-1}$).

(21)	(22)	(23)
3080 d,r	3100 d,r	3050 r,an
2950 d,r	3060 d,r	3000 d,ag
2875 d,r	2980 d,r	2920 d,ag

(21)	(22)	(23)
1645 f,ag	2880 d,r	2850 d,ag
1610 f,ag	1640 f,ag	1640 f,h
1580 f,ag	1610 f,ag	1620 f,ag
1530 f,ag	1580 f,ag	1600 f,ag
1495 f,ag	1530 f,ag	1570 f,ag
1465 f,ag	1475 f,ag	1520 f,ag
1445 f,ag	1440 f,ag	1480 f,ag
1400 d,ag	1450 f,ag	1465 f,ag
1350 f,ag	1424 d,ag	1440 f,ag
1315 f,ag	1400 f,ag	1375 r,h
1270 d,ag	1355 f,ag	1350 f,ag
1245 r,ag	1335 f,ag	1340 f,ag
1225 f,ag	1320 f,ag	1320 f,ag
1170 d,ag	1270 d,ag	1265 d,ag
1150 r,ag	1250 f,ag	1225 f,ag
1130 d,ag	1225 f,ag	1190 f,ag
1090 d,ag	1200 f,ag	1170 d,ag
1070 d,r	1175 d,r	1150 r,ag
1025 d,ag	1150 r,ag	1125 d,ag
1015 d,ag	1100 d,r	1105 f,ag
945 d,r	1075 f,ag	1095 d,ag
910 d,r	1050 d,ag	1065 r,ag
865 d,r	1035 d,ag	1035 r,ag
840 d,r	1010 d,ag	1010 d,ag

(21)	(22)	(23)
800 d,ag	980 d,ag	950 d,ag
755 f,an	945 d,ag	905 d,ag
690 d,ag	910 d,ag	860 r,ag
660 d,ag	895 d,ag	835 d,ag
625 d,ag	875 d,ag	805 f,ag
615 d,ag	825 f,ag	775 d,ag
550 d,ag	805 d,ag	750 f,r
525 d,ag	775 h	720 d,ag
480 d,r	765 f,ag	700 f,r
460 d,ag	755 f,ag	670 d,ag
	745 f,ag	650 d,h
	735 h,f	625 d,ag
	695 f,ag	610 d,ag
	665 r,ag	590 d,ag
	655 d,ag	540 d,an
	640 d,ag	470 f,ag
	625 d,ag	410 f,an
	590 d,ag	
	580 d,ag	
	545 d,ag	
	530 d,ag	
	520 d,ag	
	475 r,ag	
	460 d,ag	

(21)

(22)

(23)

440 d,ag

420 d,ag

El siguiente grupo de compuestos que se analizará, (TABLAS XII y XIII), es el constituido por (IV), (V), (VI) y (4), (5), (6). Esta serie de compuestos es interesante porque los ligantes presentan dos tipos de hidroxilos, uno fenolico y otro alcoholico, pudiendo coordinarse ambos al níquel, generando una geometría octaédrica, o bien coordinarse unicamente el fenolico, dando como resultado una geometría tetraédrica o cuadrado plano (FIGURA 6).

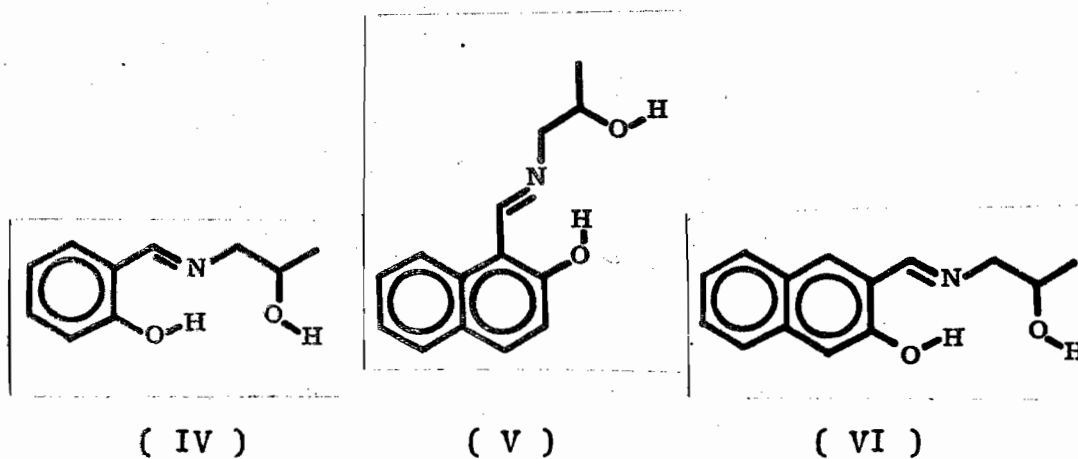


FIGURA 6.

(Estructuras de los ligantes (IV), (V) y (VI)).

En los ligantes (IV), (V) y (VI), aparece una banda ancha centrada en 3300 cm^{-1} , que se debe al O-H. En los correspondientes complejos (4), (5) y (6), observamos que la banda del O-H sigue presente, pero ahora esta se ha hecho más ancha y menos definida, a tal punto que podríamos considerar, que comienza en 3400 cm^{-1} y termina en 2300 cm^{-1} , esto puede interpretarse en términos de una coordinación del hidroxilo (17).

La región de las vibraciones C-H longitudinal (tanto aromático como alifático) se presenta en ligantes y complejos a 3060 , 2950 y 2830 cm^{-1} .

Los ligantes presentan una banda aguda e intensa en 1630 cm^{-1} , se asigna al grupo C=N (16), en los derivados metálicos sufre un corrimiento de 20 cm^{-1} , hacia número de onda menor, como ya se dijo, esto se debe a que el nitrógeno se encuentra coordinado.

Observamos tanto en ligantes como en complejos, las bandas correspondientes a los aromáticos, metilenos y metilo, situadas en 1600 , 1550 , 1500 , 1450 y 1375 cm^{-1} .

Resulta importante hacer notar que las vibraciones O-H de deformación que se presentan en 1420 , 1390 - 1330 , 1260 1180 cm^{-1} (16), pueden identificarse en los ligantes.

En los complejos se presentan también, dichas vibraciones pero son menos intensas y están ligeramente desplazadas, la disminución en intensidad puede deberse a que

en los complejos tenemos sólo un hidroxilo. El desplazamiento se atribuye a que el O-H está coordinado.

El resto de los espectros es muy similar en ligantes y complejos, sin embargo, los espectros de los complejos son más complicados, las bandas están mejor resueltas y en general, son más intensas.

TABLA XII.

(Absorciones en el infrarrojo de los compuestos (IV) (V), (VI), en el intervalo 4000-400 cm^{-1}).

(IV)	(V)	(VI)
3400 r,an	3250 f,an	3400 f,an
3070 d,r	3070 r,ag	3050 d,ag
2970 r,ag	2980 r,ag	2960 r,ag
2940 d,an	2960 r,ag	2940 r,r
1640 f,ag	2920 r,ag	1660 f,ag
1620 r,h	1660 f,ag	1600 d,ag
1590 d,ag	1560 f,ag	1570 r,ag
1570 d,ag	1530 r,ag	1530 f,ag
1550 d,h	1515 r,ag	1480 r,ag
1530 d,ag	1460 d,ag	1460 h
1510 r,ag	1430 r,ag	1430 d,ag
1490 r,h	1375 f,ag	1390 r,ag
1370 r,ag	1330 r,ag	1375 r,ag

(IV)	(V)	(VI)
1330 d,an	1265 r,ag	1340 f,ag
1285 d,an	1240 d,ag	1265 r,ag
1215 d,an	1210 f,ag	1235 d,ag
1135 d,an	1185 f,ag	1175 f,ag
1050 d,ag	1160 d,ag	1140 f,ag
1030 d,ag	1135 r,ag	1115 d,ag
940 d,an	1090 d,r	1075 d,an
885 d,an	1050 d,ag	1037 f,ag
840 d,an	990 d,an	1010 d,ag
755 r,an	940 d,an	995 d,ag
740 d,h	855 r,r	978 d,ag
655 d,an	830 r,ag	950 r,ag
450 d,an	750 f,ag	940 h
	715 d,r	905 d,ag
	630 d,r	895 d,ag
		875 f,ag
		840 d,ag
		830 d,ag
		770 d,ag
		750 r,ag
		740 f,ag
		708 d,ag
		655 d,an
		620 d,ag

(IV)	(V)	(VI)
		603 d,ag
		510 d,ag
		485 f,ag
r: regular	f: fuerte	d: débil
an: ancha	ag: aguda	h: hombro

TABLA XIII.

(Absorciones en el infrarrojo de los compuestos (4), (5), (6), en el intervalo 4000-400 cm^{-1}).

(4)	(5)	(6)
3100 r,ag	3350 r,an	3060 r,ag
3050 r,an	3030 d,r	2970 r,ag
2970 r,ag	2950 r,ag	2930 r,ag
2900 f,r	2900 d,r	2900 r,ag
2800 h	1630 f,ag	2600 h
2700 h	1590 r,ag	2450 h
1640 f,ag	1550 f,ag	1650 f,ag
1620 h	1520 r,ag	1630 f,ag
1600 r,ag	1470 f,ag	1590 f,ag
1540 f,ag	1445 f,ag	1560 d,ag
1470 f,ag	1430 h	1490 d,ag
1450 f,ag	1400 d,r	1460 f,ag

(4)	(5)	(6)
1400 d,ag	1385 f,ag	1415 d,ag
1380 f,ag	1350 r,ag	1340 f,ag
1360 f,ag	1320 d,ag	1270 r,ag
1315 f,ag	1255 r,ag	1233 d,r
1235 d,r	1210 d,ag	1190 f,ag
1195 r,ag	1190 f,ag	1145 f,ag
1155 f,ag	1163 r,ag	1128 r,ag
1132 r,ag	1140 r,an	1050 r,ag
1054 r,ag	1110 d,an	1015 d,ag
1037 r,ag	1055 d,r	975 d,r
975 d,r	1033 d,ag	942 d,r
935 h	970 f,ag	918 d,an
903 r,ag	935 d,ag	885 h
845 r,r	910 d,ag	865 r,ag
755 f,ag	855 d,ag	835 d,r
738 r,ag	873 f,ag	790 h
655 d,ag	760 r,ag	780 d,r
598 r,r	747 f,ag	745 f,ag
540 d,an	675 h	718 d,ag
440 d,an	658 r,ag	665 d,r
	565 d,r	630 d,ag
	538 d,ag	615 d,ag
	523 d,ag	550 d,an
	435 r,an	475 r,ag

Se intentó preparar para (IV), (V) y (VI), derivados con amoniaco y piridina (TABLA XIV), similares a los descritos para (I), (II) y (III), en el caso del amoniaco se obtuvieron sólidos de color rojo, - que después se identificaron como productos de hidrólisis, substituyendo el amoniaco a la amina primaria en la base de Schiff, a estos productos los denominaremos como, (14), (15) y (16).

En el caso de los derivados con piridina, se obtuvieron nuevamente, (4), (5) y (6).

En los complejos (14), (15) y (16), no se observa la banda correspondiente al O-H pero se presenta una banda de intensidad regular en 3300 cm^{-1} , esta se debe a la vibración N-H del nitrógeno coordinado ⁽²⁰⁾, observamos también, las vibraciones de tipo longitudinal C-H aromático en 3060 cm^{-1} .

La vibración C=N está situada en 1610 cm^{-1} , se identifican las bandas de los aromáticos en 1600, 1580, 1550 y 1500 cm^{-1} .

Desaparece una banda característica que es la correspondiente a la vibración O-H de deformación (que suele presentarse en 1270 cm^{-1}), no aparece tampoco otra banda debida al O-H que en los ligantes se observa en $1075-1035\text{ cm}^{-1}$.

En relación a las características de los espectros, -

para la región $1500-600\text{ cm}^{-1}$, puede decirse lo mismo que se ha dicho para los complejos anteriores, las bandas están mejor resueltas, en general son más intensas y ligeramente desplazadas, es importante recalcar que, comparando los espectros de los ligantes (IV), (V) y (VI) con los de (14), (15) y (16), los de éstos son más sencillos, puesto que ahora con la hidrólisis, el nuevo ligante tiene una estructura más simple.

TABLA XIV.

(Absorciones en el infrarrojo de los compuestos (14), (15), (16), en el intervalo $4000-400\text{ cm}^{-1}$).

(14)	(15)	(16)
3270 r,ag	3300 r,ag	3280 f,ag
3050 d,ag	3070 d,r	3030 d,r
3020 d,ag	1616 f,ag	1625 f,ag
1620 f,ag	1600 f,ag	1590 d,ag
1610 r,ag	1595 f,h	1555 d,ag
1590 d,ag	1545 f,ag	1490 d,ag
1550 f,ag	1510 f,ag	1470 d,ag
1490 f,ag	1470 f,ag	1450 d,ag
1460 f,ag	1440 f,ag	1420 d,ag
1440 f,ag	1410 f,ag	1350 f,ag
1375 f,ag	1375 f,ag	1285 r,r

(14)	(15)	(16)
1350 f,ag	1350 f,ag	1272 r,r
1265 r,ag	1325 f,r	1210 d,r
1225 f,r	1270 d,r	1178 f,ag
1190 r,r	1250 r,r	1168 f,ag
1142 f,ag	1215 r,r	1140 r,ag
1115 f,ag	1175 r,r	1118 r,ag
1020 d,ag	1145 r,r	1010 d,r
968 d,an	1125 d,r	950 d,ag
930 d,ag	1085 f,r	925 d,ag
900 f,ag	1035 d,ag	895 r,ag
855 d,ag	980 f,ag	840 d,an
812 f,ag	940 d,r	805 d,h
805 f,ag	855 r,r	795 r,ag
752 f,ag	830 f,r	750 d,ag
726 d,ag	803 f,r	740 r,ag
718 d,ag	775 f,ag	730 d,h
698 f,ag	745 f,r	695 r,ag
655 d,ag	673 r,r	665 d,an
593 r,ag	655 r,r	640 d,r
550 d,an	580 d,r	610 d,r
500 f,ag	548 f,ag	540 r,ag
485 r,ag	523 r,ag	495 d,r
467 f,ag	478 r,ag	480 d,r
460 f,h	450 f,ag	460 d,r

(14)

(15)

(16)

430 f,r

r: regular

f: fuerte

d: débil

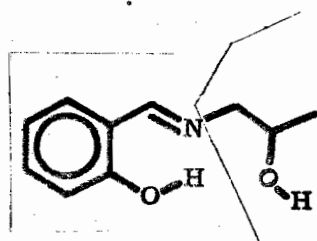
an: ancha

ag: aguda

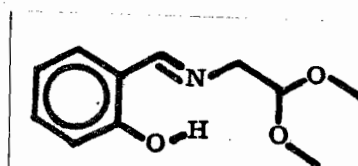
h: hombro.

El último grupo de compuestos, es el constituido por (VII), (VIII) y (IX) con sus correspondientes derivados metálicos (7), (8) y (9), (TABLAS XV y XVI).

Estructuralmente, la situación diferencial de (IV), (V) y (VI), similar a la de (VII), (VIII) y (IX), es que en éstos últimos, existen dos grupos metoxilo (de tipo acetálico) en el mismo sitio, cuya posibilidad para actuar como agentes coordinantes, se comparará con la del hidroxilo (FIGURA 7).



(IV)



(VII)

FIGURA 7.

(Estructura de los ligantes (IV) y (VII)).

La banda correspondiente al O-H, se presenta en los ligantes, como una banda ancha centrada en 3400 cm^{-1} , en los complejos no se observa ninguna absorción que pudiese interpretarse como causada por un O-H, es decir desaparece.

Las vibraciones características de tipo longitudinal, C-H aromático y alifático, se identifican claramente tanto en ligantes como en complejos a 3060 , 2950 y 2830 cm^{-1} .

El enlace C=N absorbe en los ligantes en 1640 cm^{-1} , en los respectivos complejos existe el desplazamiento característico, absorbiendo estos a 1625 cm^{-1} . Como en los casos anteriores aparecen en ligantes y complejos, las bandas típicas de aromáticos.

En 1350 cm^{-1} , hay una absorción intensa para (VII), (VIII) y (IX), correspondiente a los metoxilos de tipo acetálico, en (7), (8) y (9), la banda se torna más intensa y se desplaza 20 cm^{-1} , a número de onda mayor, es claro que esto es indicativo de que el metoxilo está coordinando al níquel.

También (como en los compuestos anteriores) se observa en los ligantes, la banda O-H de deformación en 1280 cm^{-1} , con su consiguiente desaparición en los complejos de níquel.

La presentación general de los espectros, es igual a la

ya discutida para los compuestos anteriores.

Se intentó preparar para (VII), (VIII) y (IX), derivados con amoniaco y piridina, obteniendose en el caso de amoniaco (14), (15) y (16); en el caso de piridina (7), (8) y (9).

TABLA XV.

(Absorciones en el infrarrojo de los compuestos (VII) (VIII) y (IX), en el intervalo 4000-400 cm^{-1}).

(VII)	(VIII)	(IX)
3450 d,an	3390 d,an	3400 d,an
3080 d,ag	3070 d,r	3050 d,ag
3020 d,ag	3020 d,ag	3030 d,ag
2990 f,ag	2980 d,ag	2980 d,ag
2930 f,ag	2950 d,ag	2960 r,ag
2850 f,ag	2850 d,ag	2925 d,ag
1665 f,ag	1650 f,ag	2870 r,ag
1640 f,h	1630 f,ag	2845 r,ag
1610 f,ag	1610 d,ag	1650 f,ag
1525 f,ag	1555 f,ag	1620 d,ag
1490 f,ag	1500 r,ag	1580 d,ag
1440 r,ag	1496 d,ag	1530 r,ag
1390 r,ag	1490 d,ag	1480 d,ag
1380 r,h	1420 d,ag	1465 d,ag

(VII)	(VIII)	(IX)
1315 f,ag	1400 d,ag	1455 d,ag
1280 r,ag	1380 d,ag	1420 d,ag
1270 f,r	1365 f,ag	1390 d,ag
1255 r,r	1340 d,ag	1375 d,ag
1200 f,r	1330 d,ag	1370 d,ag
1155 r,r	1272 f,r	1340 f,ag
1135 f,r	1255 d,r	1330 d,ag
1075 f,an	1212 r,an	1270 d,an
1030 r,ag	1292 r,ag	1245 d,r
1000 d,ag	1145 r,ag	1210 r,ag
965 f,r	1078 f,r	1192 f,ag
920 d,ag	1068 d,ag	1182 f,ag
895 r,ag	1045 d,ag	1145 d,ag
845 f,an	1025 d,ag	1135 f,ag
780 r,ag	987 r,r	1120 r,ag
760 f,an	890 d,r	1100 f,ag
735 r,ag	875 d,r	1075 f,ag
655 d,ag	865 d,ag	1050 r,ag
	845 r,ag	1035 r,ag
	758 r,ag	1020 d,ag
	748 r,ag	980 f,ag
	650 d,r	960 f,ag
	560 d,r	925 d,ag
	535 d,r	890 r,ag

(VII)

(VIII)

(IX)

505 d,ag

870 f,ag

478 d,ag

830 r,ag

808 f,ag

787 d,ag

760 f,ag

735 d,ag

705 d,ag

622 d,ag

603 d,ag

555 d,ag

545 d,ag

528 d,ag

477 f,ag

443 d,ag

r: regular

f: fuerte

d: débil

an: ancha

ag: aguda

h: hombro

TABLA XVI.

(Absorciones en el infrarrojo de los compuestos (7),
 (8), (9), en el intervalo 4000-400 cm^{-1}).

(7)

3070 d,r

(8)

3070 d,r

(9)

3070 d,ag

(7)	(8)	(9)
3000 d,ag	3030 d,ag	3020 r,ag
2940 d,ag	3020 d,ag	2940 f,r
2840 d,ag	2950 d,ag	2830 f,r
1625 f,ag	2840 d,ag	1620 f,ag
1610 r,ag	1610 f,ag	1580 r,ag
1580 d,r	1550 f,ag	1550 d,ag
1515 f,ag	1500 d,ag	1490 d,ag
1480 f,ag	1460 f,ag	1460 f,ag
1470 f,ag	1440 f,ag	1435 r,ag
1445 f,ag	1420 f,ag	1400 d,ag
1410 d,ag	1370 f,ag	1380 d,h
1370 r,ag	1350 f,ag	1350 f,ag
1340 r,ag	1320 r,r	1280 f,r
1270 d,r	1245 d,r	1190 f,r
1260 d,r	1195 f,ag	1145 r,ag
1235 d,r	1165 d,ag	1125 f,r
1212 r,r	1142 r,ag	1095 d,r
1195 r,h	1130 f,ag	1070 d,h
1150 r,h	1115 f,ag	1060 f,r
1130 f,r	1090 r,ag	1030 d,ag
1085 f,r	1075 r,ag	1010 d,ag
1050 f,r	1057 f,ag	980 d,ag
1020 r,h	985 d,ag	960 d,ag
970 d,r	975 f,ag	922 d,ag

(7)

960 d,r
 920 d,r
 850 d,r
 750 f,r
 600 d,an

(8)

955 d,ag
 935 d,ag
 905 d,r
 880 d,r
 845 d,ag
 820 f,ag
 780 d,h
 770 d,ag
 735 f,ag
 655 d,ag
 623 d,ag
 580 d,r
 540 r,ag
 485 r,an
 430 r,r
 420 r,r

(9)

895 d,ag
 868 f,ag
 840 d,ag
 800 r,ag
 757 r,h
 748 f,ag
 715 d,ag
 660 d,r
 630 d,ag
 620 d,ag
 545 d,am
 472 r,r

r: regular

an: ancha

f: fuerte

ag: aguda

d: débil

h: hombro.

En las figuras 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 y 15, aparecen espectros de infrarrojo (en la región $4000-400\text{ cm}^{-1}$) de algunos ligantes y sus respectivos derivados de níquel.

Las figuras 8, 11 y 14, representan a ligantes que pertenecen a cada uno de los grupos en que se dividieron a los compuestos obtenidos

En las figuras 9, 10, 12, 13 y 15, correspondientes a los derivados metálicos, la línea continua pertenece al espectro corrido en pastilla de bromuro de potasio, la línea punteada corresponde al espectro corrido en suspensión de hexaclorobuta-1,3-dieno, esto tiene como objetivo, apreciar si hay bandas O-H en los complejos, o bien, si hay moléculas de agua.

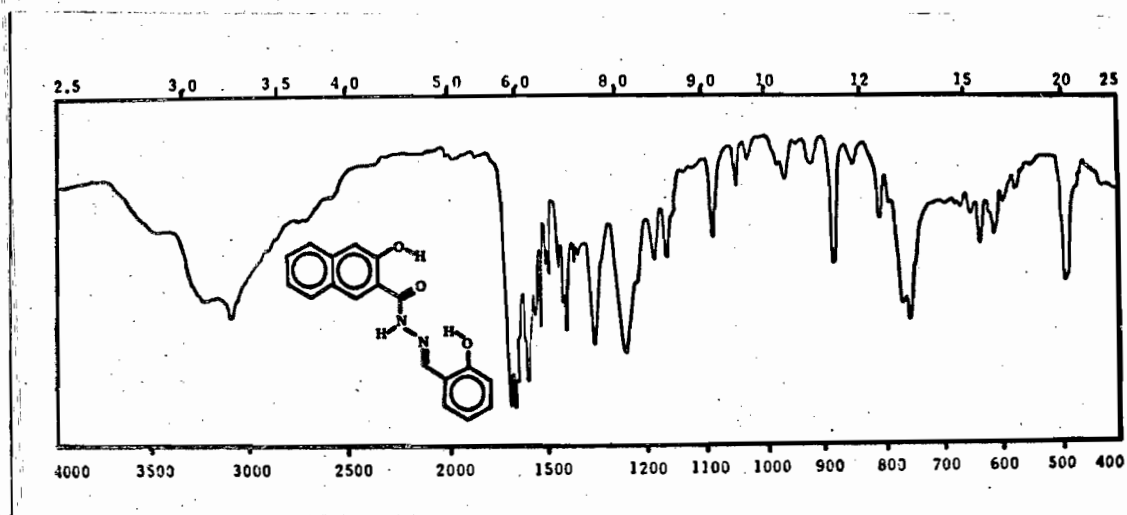


FIGURA 8.

(Espectro de infrarrojo del ligante (I)).

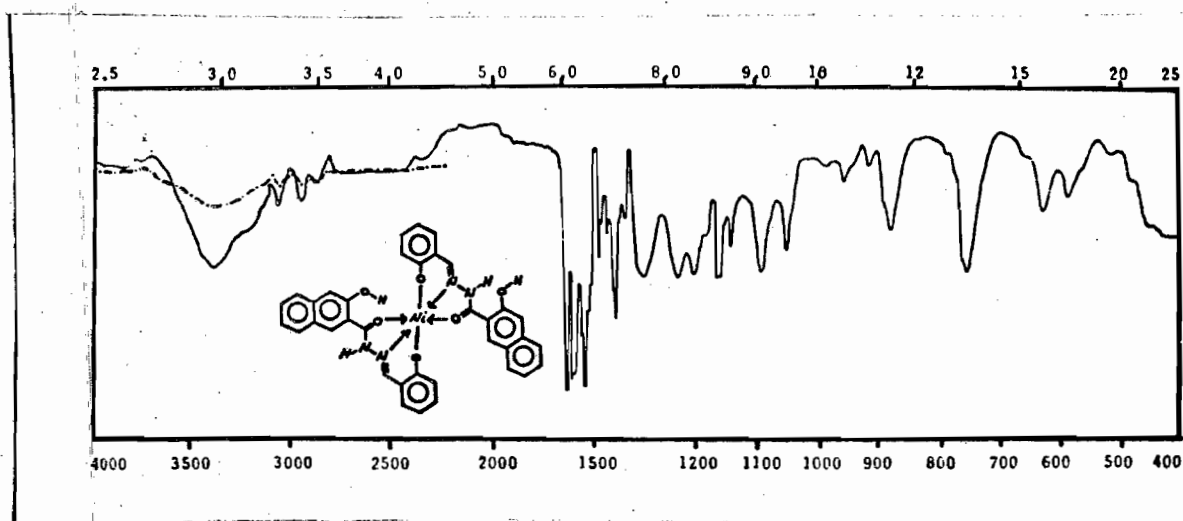


FIGURA 9.

(Espectro de infrarrojo del complejo (1)).

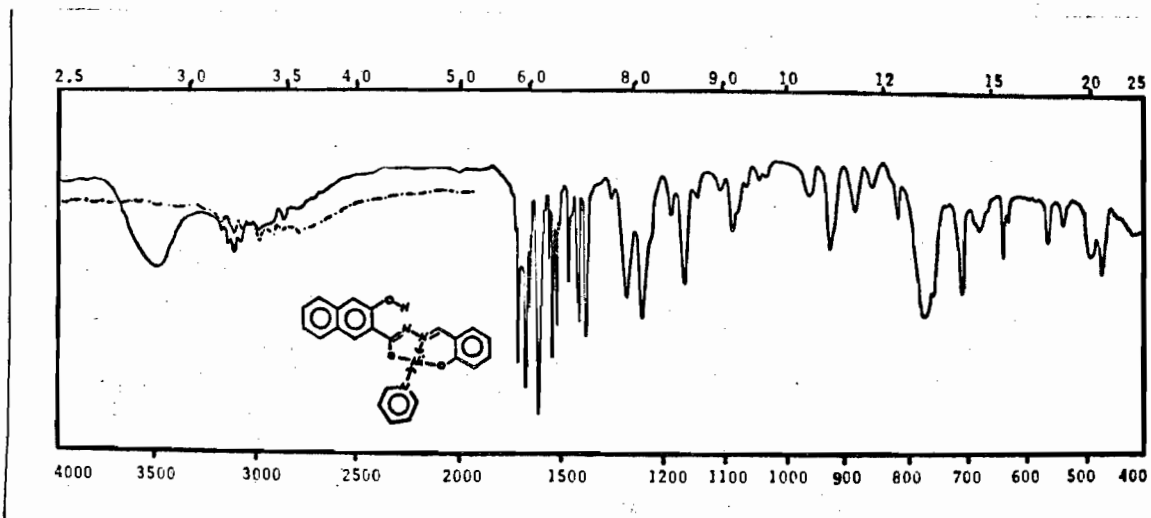


FIGURA 10.

(Espectro de infrarrojo del complejo (11)).

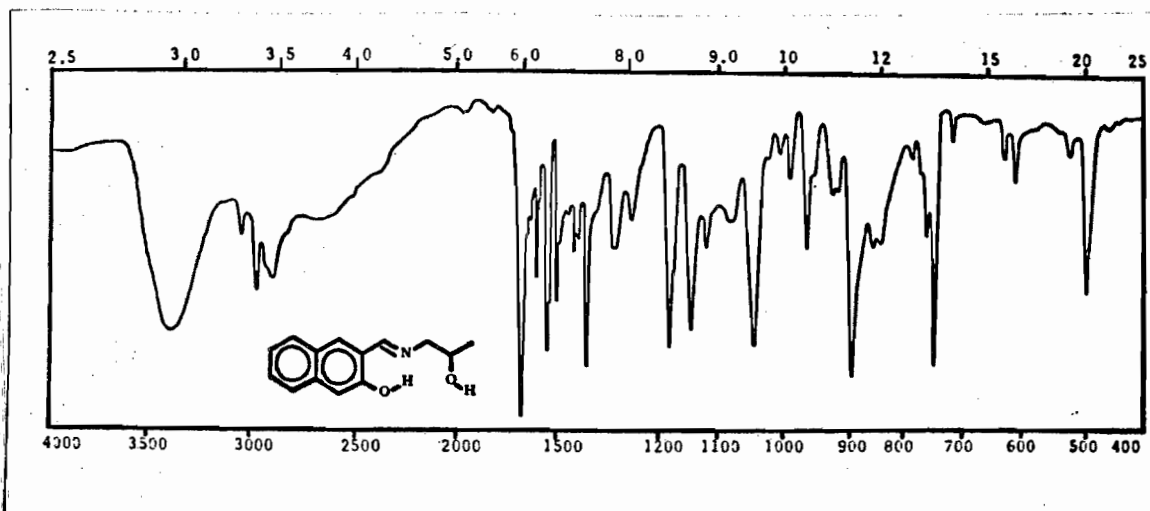


FIGURA 11.

(Espectro de infrarrojo del ligante (VI)).

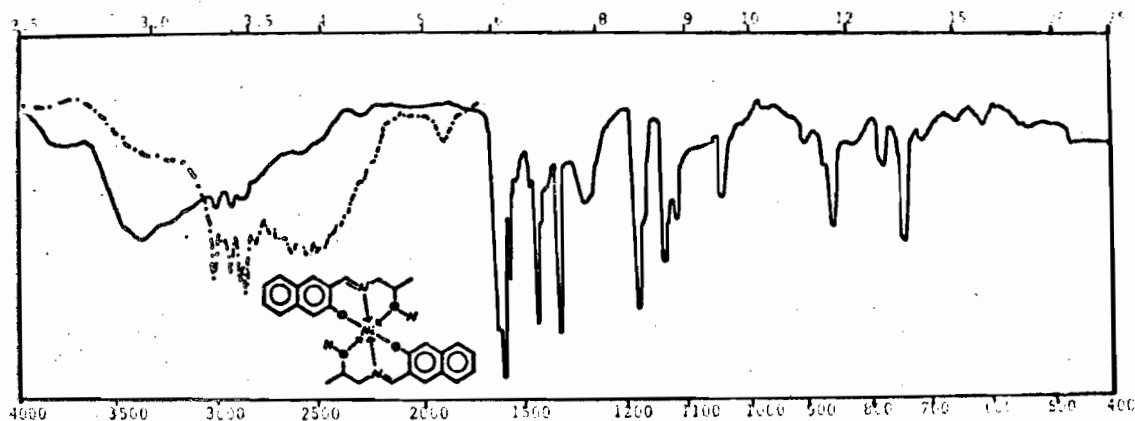


FIGURA 12.

(Espectro de infrarrojo del complejo (6)).

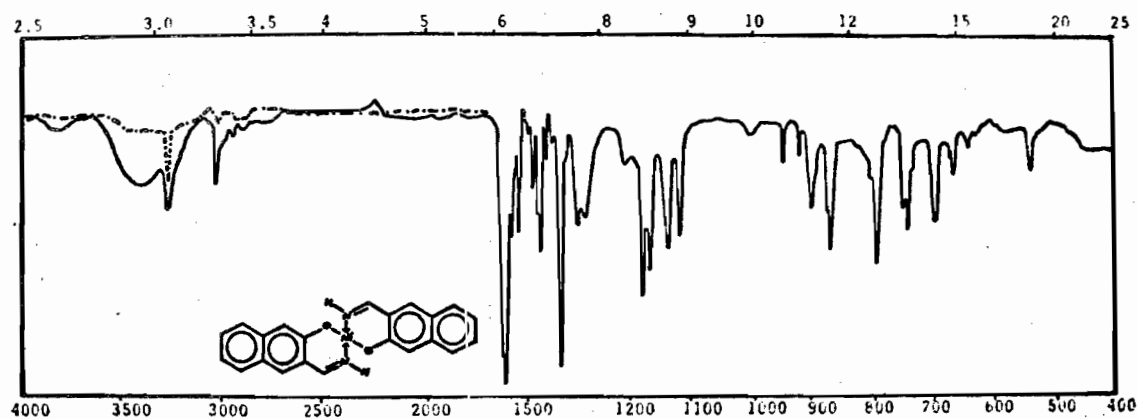


FIGURA 13.

(Espectro de infrarrojo del complejo (16)).

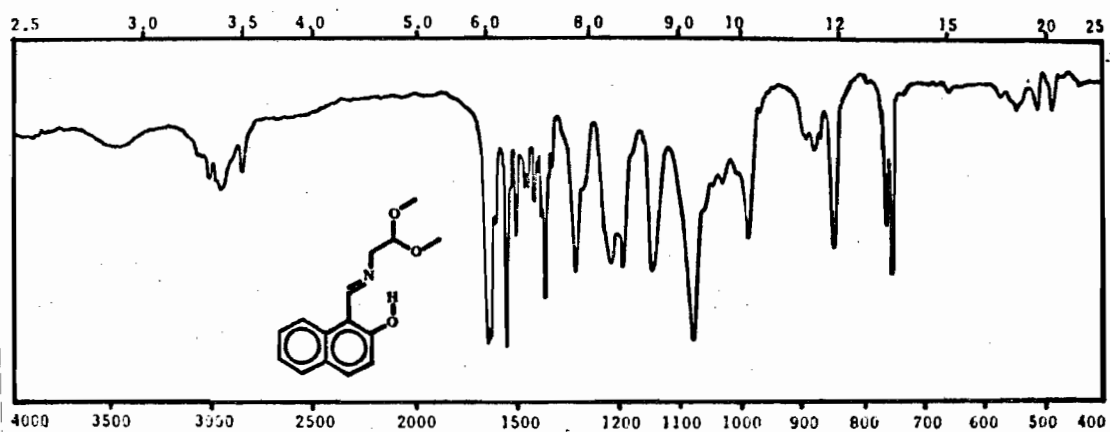


FIGURA 14.

(Espectro de infrarrojo del ligante (VIII)).

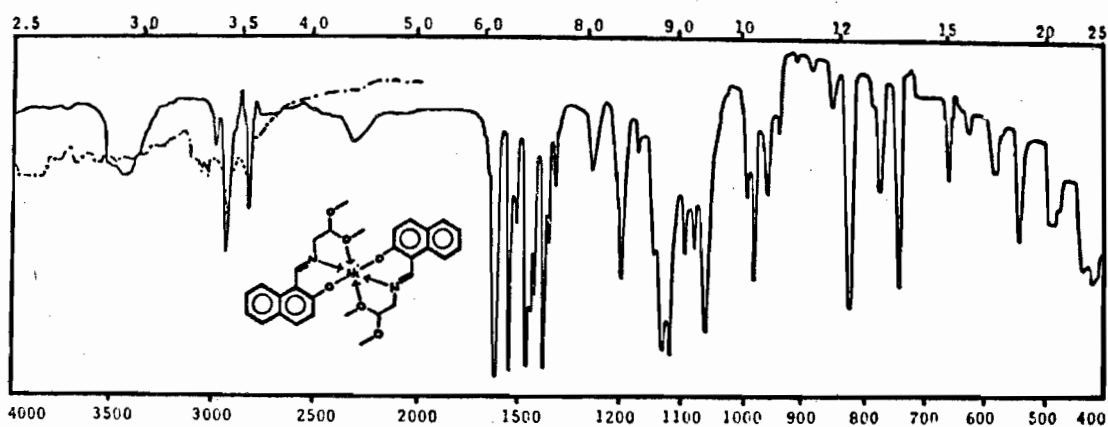


FIGURA 15.

(Espectro de infrarrojo del complejo (8)).

2) Estudio de los derivados metálicos y de los ligantes por espectroscopía en el lejano infrarrojo.

Para tener mayor información sobre la estructura de los complejos que se obtuvieron, éstos y los ligantes, se corrieron en suspensión de nujol (utilizando placas de yoduro de cesio) en la región de $600-250 \text{ cm}^{-1}$, además para identificar más facilmente las bandas, se expandió la escala, en una relación 10:1.

Como se sabe ⁽¹⁷⁾, en esta región se presentan las vibraciones M-O y M-N longitudinal, de torsión y otras. Podemos observar (TABLA XVII), que en todos los complejos se presenta una banda entre $400-500 \text{ cm}^{-1}$, que podemos atribuirle de acuerdo con Nakamoto ⁽¹⁷⁾, a la vibración longitudinal M-O. Desafortunadamente, debido a la falta de medios, no fue posible distinguir la absorción correspondiente a: C=O-M de la \emptyset -O-M, o bien, R-O-M. No obstante podemos hacer notar que en los compuestos octaédricos, la banda de absorción se presenta a un número de onda mayor que en los derivados con geometría cuadrado plano.

Por otra parte, en cuanto a la vibración M-N, es posible concluir que la banda aparece en $298-315-330 \text{ cm}^{-1}$, sin embargo no es posible identificar a que modo de vibración corresponde, ni en el caso de los complejos -

octaédricos (1), (2) y (3), cual de los dos nitrógenos está interviniendo en la absorción, si el C=N o el N-H que se encuentran formando parte del ligante.

Takemoto (21), describe que la vibración longitudinal C=N-M, aparece a $225-235 \text{ cm}^{-1}$ y que la Py-M longitudinal (Py = Piridina), se encuentra en $230-235 \text{ cm}^{-1}$, por otra parte Nakamoto (17), sitúa a la vibración longitudinal M-NH₃ en 334 cm^{-1} .

Es claro que las vibraciones que se han descrito no son las únicas que se presentan en el espectro, además de que pueden aparecer armónicos de estas a número de onda mayor.

En los complejos cuadrado plano (exceptuando a (14), (15) y (16)), hay dos nitrógenos de diferente naturaleza, en los espectros aparecen perfectamente diferenciadas, dos bandas en la región de $290-320 \text{ cm}^{-1}$, cada una de las bandas podría asignarse a cada uno de los nitrógenos coordinados que tenemos en el sistema.

También podemos observar en la tabla, que todos los complejos presentan una banda nueva alrededor de 540 cm^{-1} , la cual es posible relacionar con vibraciones M-L, no se puede afirmar de manera rotunda, si corresponde a una vibración M-O, o bien M-N, se propone se deba a una vibración M-O, de acuerdo a los datos que se encuentran en la literatura (22).

TABLA XVII.

(Absorciones de ligantes y derivados metálicos en el infrarrojo lejano, para el intervalo $600-250 \text{ cm}^{-1}$).

(I)	(II)	(III)
562 h	527 r,an	534 d,r
468 f,an	498 r,r	509 d,an
403 d,an	460 f,an	473 f,r
337 r,an	436 r,r	446 d,an
324 h	422 h	416 d,r
307 d,an	406 d,r	400 d,r
282 d,an	337 r,an	343 r,an
	320 d,r	320 r,ag
	309 d,an	286 f,an
	282 r,an	

(1)	(2)	(3)
581 r,an	520 r,an	563 r,r
567 h	470 f,an	482 f,r
506 r,an	442 r,an	469 f,ag
471 r,an	414 r,an	401 r,r
442 f,an	379 h	384 h
405 d,an	371 h	371 d,r
305 d,r	346 d,an	346 d,ag

(1)

298 d,an

(2)

322 d,an

315 r,ag

301 r,r

288 h

(3)

307 d,ag

290 f,ag

246 d,an

(11)

548 f,r

512 d,an

470 f,r

446 r,r

404 d,an

382 r,an

342 f,an

314 r,r

298 r,r

(12)

587 d,r

550 f,r

529 d,r

518 r,r

473 f,ag

440 d,r

425 d,r

412 f,ag

384 r,r

342 r,r

329 d,r

320 d,r

313 d,ag

300 d,ag

280 d,an

259 d,r

(13)

567 r,r

530 r,r

466 f,an

440 r,r

419 r,r

406 r,r

375 r,r

359 r,r

330 h

312 r,an

298 d,r

283 h

(21)

544 r,r
 518 r,r
 461 f,r
 449 f,r
 392 d,an
 337 f,ag
 333 f,ag
 310 r,an
 295 r,an

(22)

542 f,r
 527 h
 516 f,r
 466 f,ag
 457 f,r
 437 r,r
 410 f,r
 389 r,an
 343 h
 336 f,ag
 318 f,r
 305 f,ag
 297 r,r

(23)

565 d,r
 532 f,ag
 490 d,r
 465 f,ag
 445 f,r
 423 r,r
 398 d,r
 343 r,r
 335 f,r
 322 f,r
 308 r,r
 302 r,r
 292 r,an

(IV)

570 r,r
 538 h
 465 f,an
 402 r,an
 350 h
 315 f,ag
 302 r,r
 285 h

(V)

538 d,an
 503 f,an
 449 h
 433 r,r
 393 r,an
 346 r,r
 335 r,ag
 321 d,r

(VI)

574 r,an
 505 r,an
 481 f,an
 442 r,an
 382 r,an
 343 r,ag
 298 h
 285 r,ag

(IV)

263 r,an

(V)

311 ad,r

303 d,r

(VI)

(4)

592 h

560 f,r

525 r,r

509 h

453 f,an

406 f,an

346 f,an

314 r,an

280 r,r

262 h

(5)

565 r,ag

532 r,an

518 d,r

505 h

482 d,r

467 d,r

422 f,an

382 h

358 h

343 h

329 d,ag

315 d,ag

263 h

(6)

573 f,r

552 f,r

503 r,r

469 f,an

432 r,an

401 r,r

382 h

356 h

342 f,r

301 h

294 r,r

277 h

260 r,an

(14)

552 d,r

532 d,r

494 f,ag

(15)

550 f,ag

525 f,ag

479 f,ag

(16)

532 r,r

488 d,an

474 r,an

(14)

480 r,r
 457 f,an
 394 r,an
 343 r,r
 337 f,ag
 282 r,an

(15)

445 f,ag
 430 f,r
 345 d,r
 330 f,ag
 317 r,ag
 256 d,r

(16)

446 f,ag
 389 d,an
 338 f,ag
 285 d,an

(VII)

579 r,an
 560 r,an
 545 h
 485 d,an
 455 f,an
 446 h
 353 d,an
 316 r,ag
 301 h
 272 d,an
 262 d,an

(VIII)

558 r,r
 538 r,an
 526 r,an
 495 r,r
 470 f,r
 427 f,r
 406 r,an
 348 d,an
 332 h
 311 d,ag
 266 h

(IX)

544 r,ag
 527 r,r
 471 f,r
 439 f,r
 398 r,r
 341 d,an
 299 d,ag
 288 d,ag
 255 d,an
 245 h

(7)

577 d,an

(8)

579 f,r

(9)

558 r,an

(7)	(8)	(9)
507 f,r	537 f,r	540 f,an
485 r,an	510 h	468 f,an
457 f,an	482 f,an	443 f,r
406 r,an	424 f,r	400 r,an
358 h	406 d,r	381 d,an
342 d,an	381 h	345 r,r
324 d,an	354 h	322 r,r
313 h	342 d,r	314 r,r
284 d,an	314 r,ag	296 r,r
260 h	300 r,r	
	274 r,r.	

r: regular

an: ancha

f: fuerte

ag: aguda

d: débil

h: hombro.

3) Estudio de los derivados metálicos por espectroscopía en el visible y cercano infrarrojo.

En la discusión de esta espectroscopía es pertinente dividir en dos grupos a los complejos aquí obtenidos.

Primer grupo:

Compuestos (1), (2), (3), (4), (5), (6), (7), (8) y (9).

Los datos que proporcionó esta técnica (TABLA XVIII), confirman una geometría octaédrica alrededor del ion metálico.

La banda situada cerca de 10500 cm^{-1} , puede considerarse debida a la transición ${}^3A_{2g} \text{ ----- } {}^3T_{2g} (\text{D}_1)$, la de cerca de 16000 cm^{-1} a la transición denominada ${}^3A_{2g} \text{ ----- } {}^3T_{1g} (\text{F}) (\text{D}_2)$. Considerando Dq , como 1000 cm^{-1} ($\lambda = -275 \text{ cm}^{-1}$; $F_2 = 14F_4 = 1260 \text{ cm}^{-1}$), y según el nomograma de Liehr y Ballhausen (23), deberíamos esperar absorciones a 10000 cm^{-1} (${}^3A_{2g} \text{ ----- } {}^3T_{2g}$); a 17000 cm^{-1} (${}^3A_{2g} \text{ ----- } {}^3T_{1g} (\text{F})$) y una banda adicional cerca de 27000 cm^{-1} (${}^3A_{2g} \text{ ----- } {}^3T_{1g} (\text{P})$) (24). No es posible identificar esta última banda, puesto que cerca de 27000 cm^{-1} se presentan absorciones muy intensas, de naturaleza diferente a las que estamos analizando (ya sea debidas al ligante o de transferencia de carga), con lo cual queda obscurecida totalmente la -

banda d-d que se presenta en ese número de onda.

Segundo grupo.

Compuestos (11), (12), (13), (14), (15), (16)
(21), (22), (23).

Como puede verse (TABLA XIX), estos complejos no presentan ninguna absorción en el cercano infrarrojo ⁽²⁰⁾.

En cuanto a las absorciones en el visible, podemos notar que estas no son originadas por transiciones d-d, puesto que los coeficientes de extinción son muy grandes; sin embargo Bosnich ⁽²⁵⁾, propone que en complejos cuadrado plano, estas bandas son de transferencia de carga de tipo metal--ligante y él las sitúa en 448, 412 y 388 nm. Es de notarse que los complejos de este segundo grupo, absorben en estas regiones, lo cual confirma que la simetría al rededor del ion metálico es cuadrado plano.

En general no es fácil observar las transiciones d-d en complejos de simetría cuadrado plano.

TABLA XVIII.

(Absorciones en el cercano infrarrojo y visible de los compuestos (1), (2), (3), (4), (5), (6), (7), (8) y (9). Utilizando piridina como disolvente a 20°C).

Compuesto	λ cm ⁻¹
(1)	-----
(2)	8400 $\epsilon=3.7$; ν_1 12400 $\epsilon=62.6$; ν_2 18450 $\epsilon=344.5$
(3)	8300 $\epsilon=11.3$; ν_1 11230 $\epsilon=34$; -----
(4)	ν_1 10500 $\epsilon=22$ ν_2 16800 $\epsilon=147$
(5)	ν_1 10500 $\epsilon=22$ ν_2 17080 $\epsilon=60$
(6)	ν_1 10500 $\epsilon=27.6$ ν_2 -----
(7)	ν_1 10500 $\epsilon=22$ ν_2 16300 $\epsilon=62$
(8)	ν_1 10500 $\epsilon=27.5$ ν_2 16700 $\epsilon=17$
(9)	ν_1 10500 $\epsilon=25.4$ ν_2 16900 $\epsilon=127$

Nota: El compuesto (1) es tan insoluble, que no es posible observar en forma adecuada las bandas que nos interesan

TABLA XIX.

(Absorciones en el visible de los compuestos (11), (12), (13), (14), (15), (16), (21), (22) y (23), Utilizando como disolvente N,N-dimetilformamida, a 20°C).

Compuesto	λ cm ⁻¹		
(11)	27322 $\epsilon=7800$	24096 $\epsilon=8550$	-----
(12)	26595 $\epsilon=8100$	23364 $\epsilon=9000$	22123 $\epsilon=6000$
(13)	27472 $\epsilon=8500$	22883 $\epsilon=9500$	-----
(14)	-----	24272 $\epsilon=6500$	-----
(15)	-----	23585 $\epsilon=7000$	-----
(16)	27134 $\epsilon=8500$	-----	20661 $\epsilon=7500$
(21)	27027 $\epsilon=8400$	23980 $\epsilon=11000$	-----
(22)	26455 $\epsilon=9282$	23364 $\epsilon=13119$	22321 $\epsilon=7200$
(23)	25252 $\epsilon=8493$	22936 $\epsilon=5000$	-----

Se intentó correr espectros adicionales, usando la técnica de suspensión del complejo al estado sólido (26), desafortunadamente no se obtuvieron resultados satisfactorios.

4) Estudio de las propiedades magnéticas de los derivados metálicos de los ligantes (I)-(IX).

Se determinaron las susceptibilidades magnéticas de los complejos preparados, usando el método de Faraday y a temperatura ambiente (23°C).

Los valores de los momentos magnéticos obtenidos (TABLA XX), pueden relacionarse con dos geometrías, octaédrica y cuadrado plano.

Es interesante hacer mención del valor del momento magnético correspondiente al complejo (9), puesto que es menor que cero, lo cual indica que el complejo es diamagnético.

El interés radica en que los complejos similares en estructura (7) y (8), presentan valores de momento magnético mayores que cero (o sea son paramagnéticos), que coinciden con valores descritos para geometrías octaédricas alrededor del ion metálico. Por otra parte en general, todo complejo diamagnético de níquel, presenta geometría cuadrado plano.

De lo anterior, vemos que el complejo (9), tiene características espectroscópicas (visible y cercano infrarrojo) que indican una geometría octaédrica y características magnéticas que podrían asociarse a una geometría cuadrado plano.

La diferencia de geometrías, puede explicarse recordando que en solución coexisten diferentes especies con una simetría específica, para un mismo complejo ⁽²⁴⁾, mientras que al estado sólido, en general, solo se presenta una geometría.

Para los otros complejos estudiados, si hay una concordancia entre los datos espectroscópicos y los datos magnéticos.

TABLA XX.

(Valores de μ_{eff} en Magnetones de Bohr, de los complejos (1)- (23), determinados por el método de Faraday a 23°C).

Compuesto	μ_{eff} .
(1)	2.95
(2)	3.06
(3)	3.15
(4)	3.10
(5)	3.20
(6)	3.21
(7)	3.10
(8)	3.15
(9)	Diamag.
(11)	Diamag.

Compuesto	μ_{eff} .
(12)	Diamag.
(13)	Diamag.
(14)	Diamag.
(15)	Diamag.
(16)	Diamag.
(21)	Diamag.
(22)	Diamag.
(23)	Diamag.

Diamag. = Diamagnético.

Los valores de momento magnético de todos los derivados metálicos, fueron corregidos mediante las constantes de Pascal.

5) Estudio por espectrometría de masas, de los ligantes (I)-(IX) y algunos derivados metálicos.

Se determinaron los espectros de masas de los compuestos (I)-(IX), los iones moleculares concuerdan con el peso molecular esperado para cada ligante (TABLA XXI).

TABLA XXI.

(Iones moleculares y picos base pertenecientes a los ligantes (I)-(IX)).

Compuesto	Pico Base (m/e)	Ion Molecular (m/e).
(I)	170	306
(II)	170	356
(III)	170	356
(IV)	51	179
(V)	184	229
(VI)	184	229
(VII)	75	209
(VIII)	182	259
(IX)	75	259

También se determinaron los espectros de masas de los complejos (7), (8), (9), (14), (15) y (16). Los espectros de (7), (8) y (9), presentan al ion

molecular (TABLA XXII), con su correspondiente contribución isotópica, en donde se observa la presencia del níquel.

TABLA XXII.

(Iones moleculares y picos base de los complejos (7) - (9)).

Compuesto	Pico Base (m/e)	Ion Molecular (m/e).
(7)	75	474
(8)	269	574
(9)	75	574

En (7) y (8), la abundancia relativa del ion molecular es mayor del 20 %, mientras que en (9), ésta es menor del 5 %, lo cual sugiere que el compuesto (9), es menos estable que (7) y (8), esto se ratifica, observando la escasez de fragmentos con m/e grande y abundancia relativa apreciable para (9) (FIGURA 21). Puede decirse que estos complejos siguen dos patrones de fragmentación:

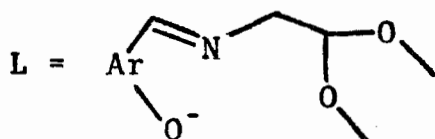
El primero va a través de una pérdida de metoxilo (m/e 31) o metanol (m/e 32) del ion molecular (FIGURAS 24 y 26 y 28), una subsecuente pérdida de metoxilo o metanol fragmentandose, posteriormente el resto de la molécula -

de manera muy complicada, presentandose los fragmentos - resultantes, con abundancias relativas muy pequeñas.

El segundo patrón (FIGURAS 24, 26 y 28) puede repre - sentarse mediante la siguiente reacción.



En donde:



El ion ML^+ se sigue descomponiendo en fragmentos más sencillos que aún contienen al níquel, están presentes además fragmentos sin níquel que se observan en el espectro del ligante libre (FIGURAS 23, 25 y 27).

Hay que hacer notar que para (7) y (9), en forma similar a (VII) y (IX), el pico base es m/e 75, mientras que para (8), el pico base es m/e 269, fragmento que contiene níquel.

Para el caso de los compuestos (14), (15) y (16), tenemos lo siguiente:

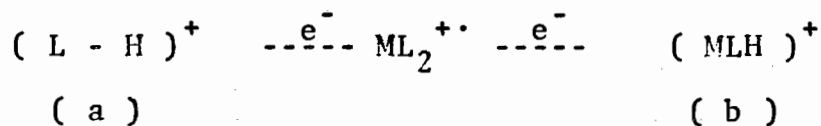
Puede observarse al ion molecular y las contribuciones isotópicas características para níquel (FIGURA 22), nuevamente el complejo con el naftaleno substituido en la posición 2,3 (compuesto (16)), es poco estable, observandose un ion molecular (TABLA XXIII), cuya abundancia relativa es muy pequeña.

TABLA XXIII.

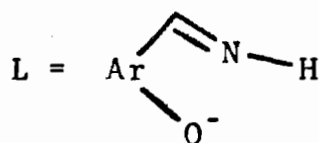
(Iones moleculares y picos base de los derivados metálicos (14), (15) y (16)).

Compuesto	Pico Base (m/e)	Ion Molecular (m/e)
(14)	179	298
(15)	398	398
(16)	169	398

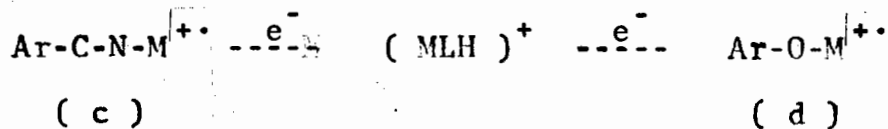
El ion molecular puede descomponerse en dos fragmentos, - uno contiene níquel y el otro no.



En donde:



En el caso de (14) y (15), el fragmento (b), se puede descomponer, por dos caminos, uno conduce al fragmento (c) y el otro al fragmento (d), los dos conservan al metal. En (16), el único fragmento que contiene níquel es el ion molecular.



En las figuras 16, 17, 18, 19 y 20, se presentan los espectros de masas de los compuestos (I), (IV), (VII) (VIII) y (IX).

La figura 21, corresponde a los complejos (7), (8) y (9); en la figura 22, aparecen los espectros de los complejos (14), (15) y (16).

Las figuras 23, 24, 25, 26, 27 y 28, muestran los esquemas de fragmentación correspondientes a : (VII), (7), (VIII), (8), (IX) y (9).

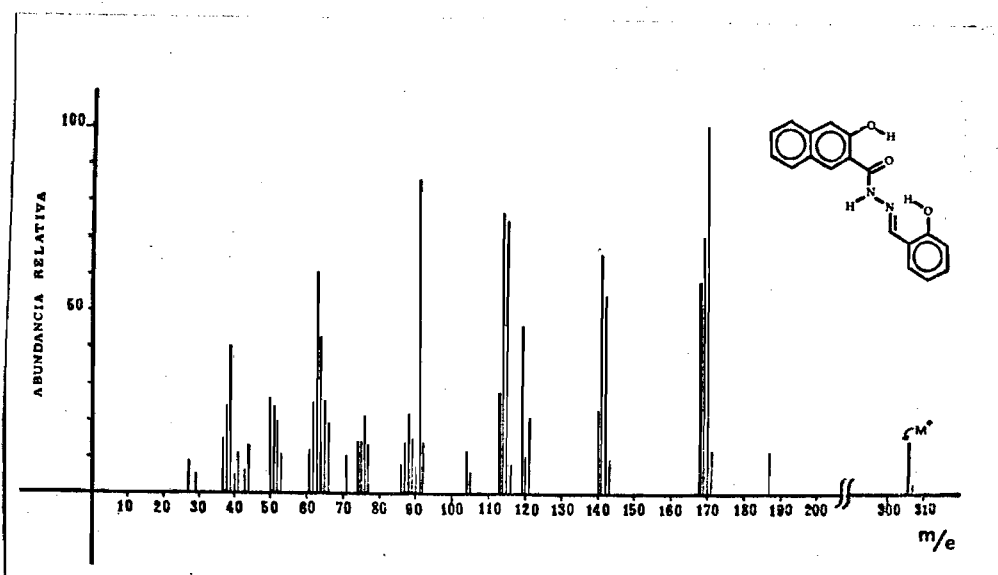


FIGURA 16.

(Espectro de masas del ligante (I)).

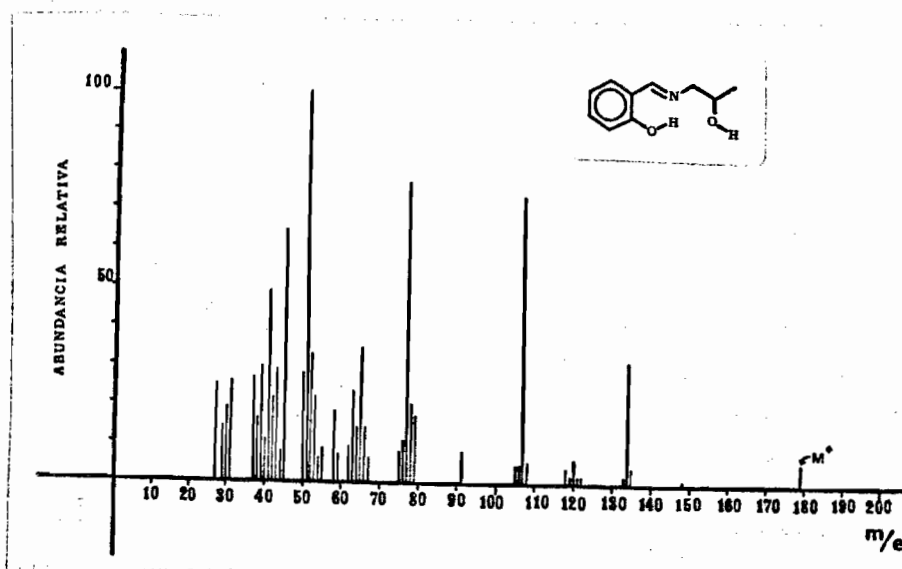


FIGURA 17.

(Espectro de masas del ligante (IV)).

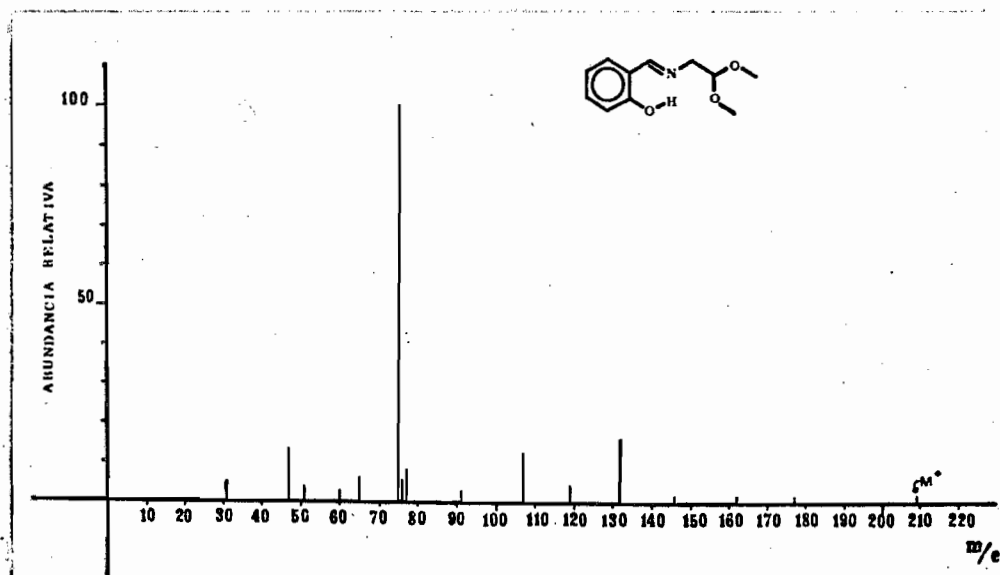


FIGURA 18.

(Espectro de masas del ligante (VII)).

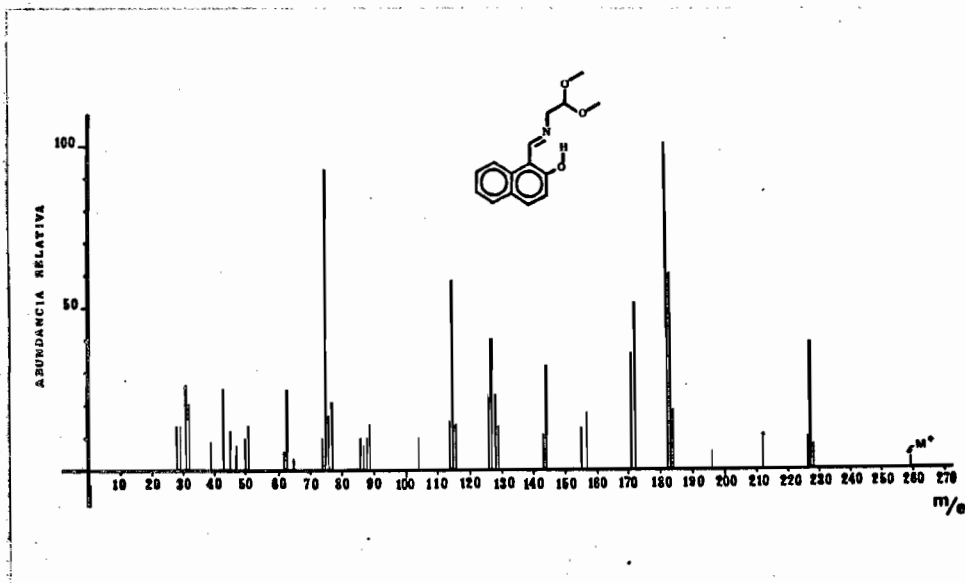


FIGURA 19.
(Espectro de masas del ligante (VIII)).

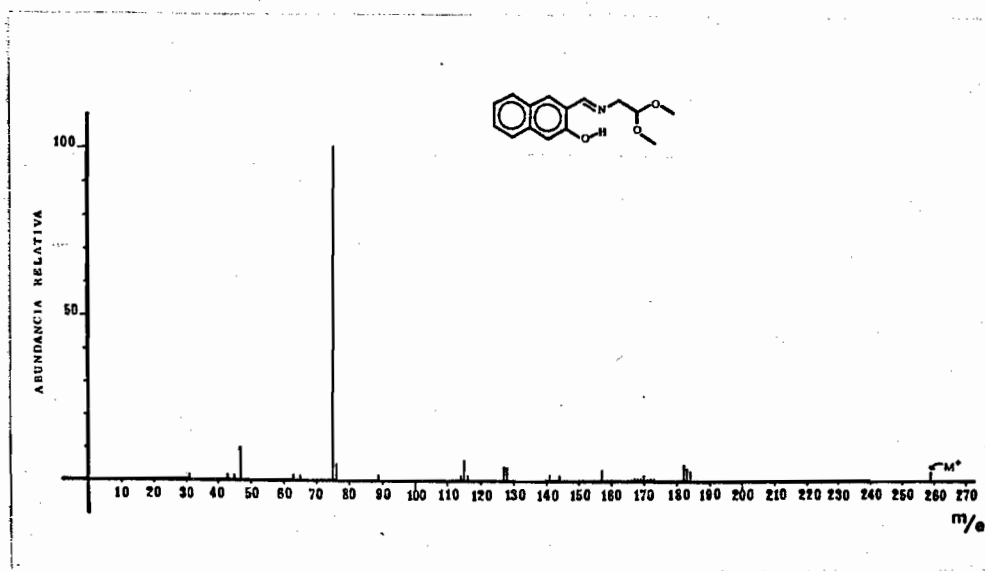


FIGURA 20.
(Espectro de masas del ligante (IX)).

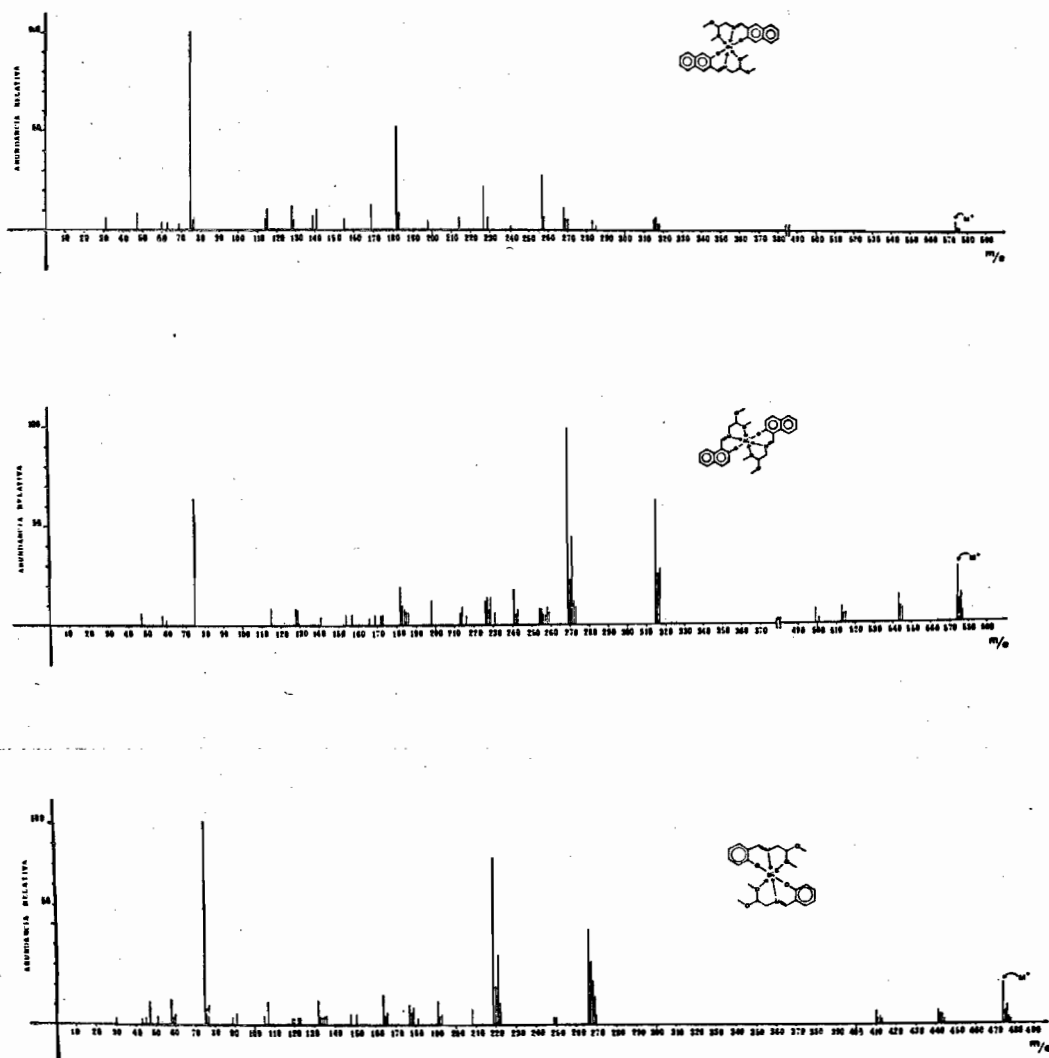


FIGURA 21.

(Espectro de masas de los compuestos (7), (8) y (9)).

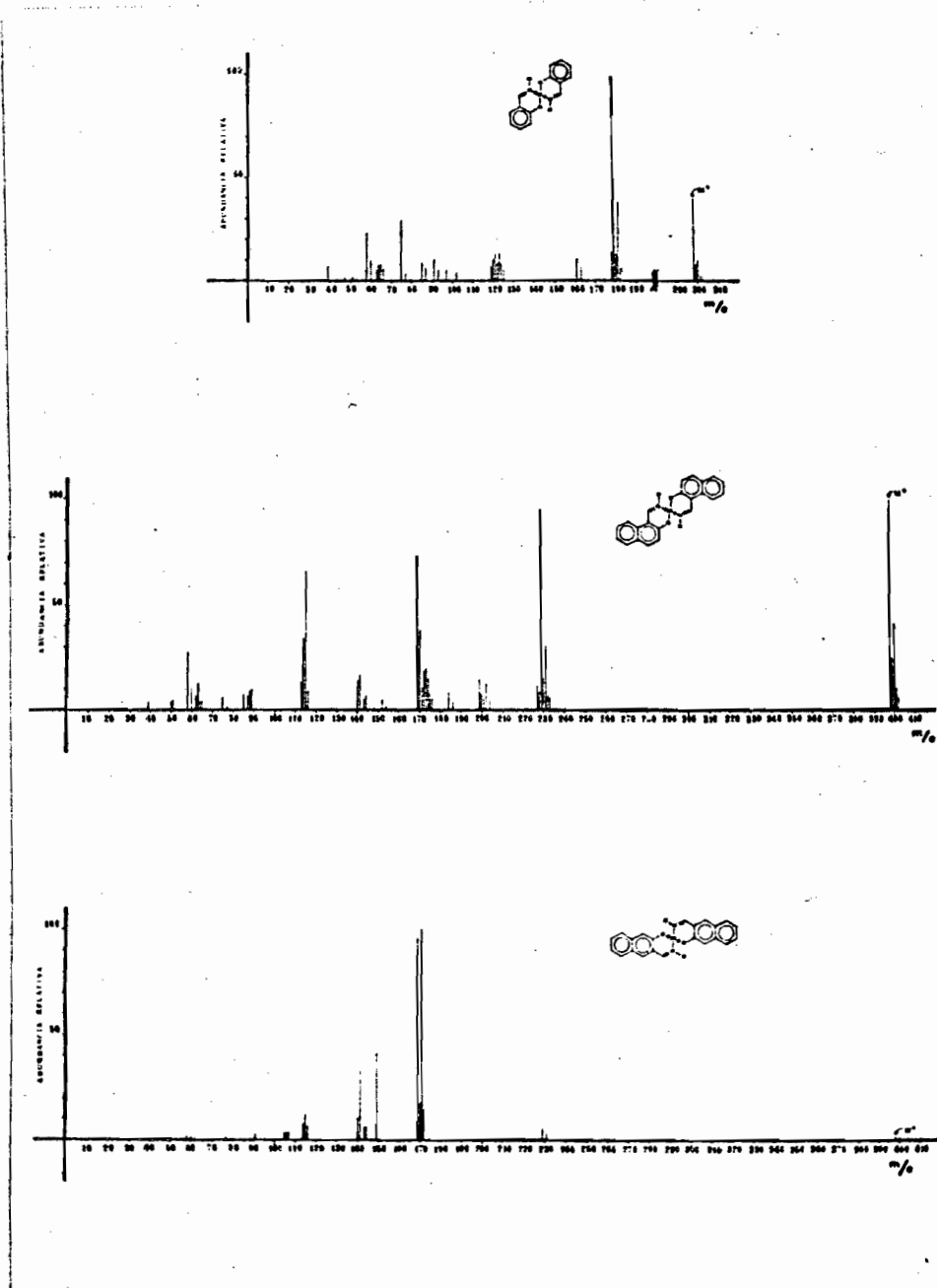


FIGURA 22.

(Espectro de masas de los compuestos (14), (15) y (16)).

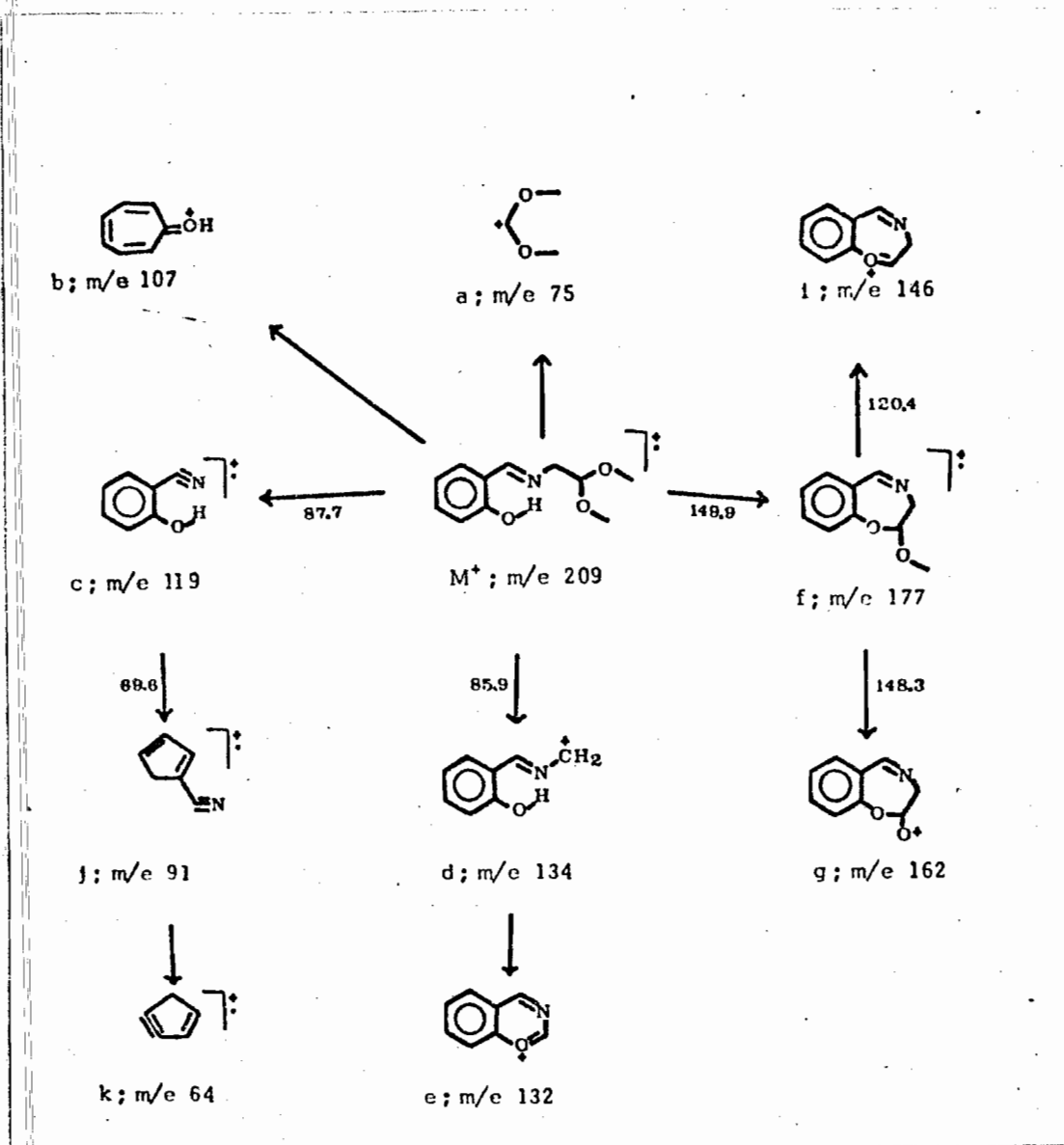


FIGURA 23.

(Esquema de fragmentación del compuesto (VII)).

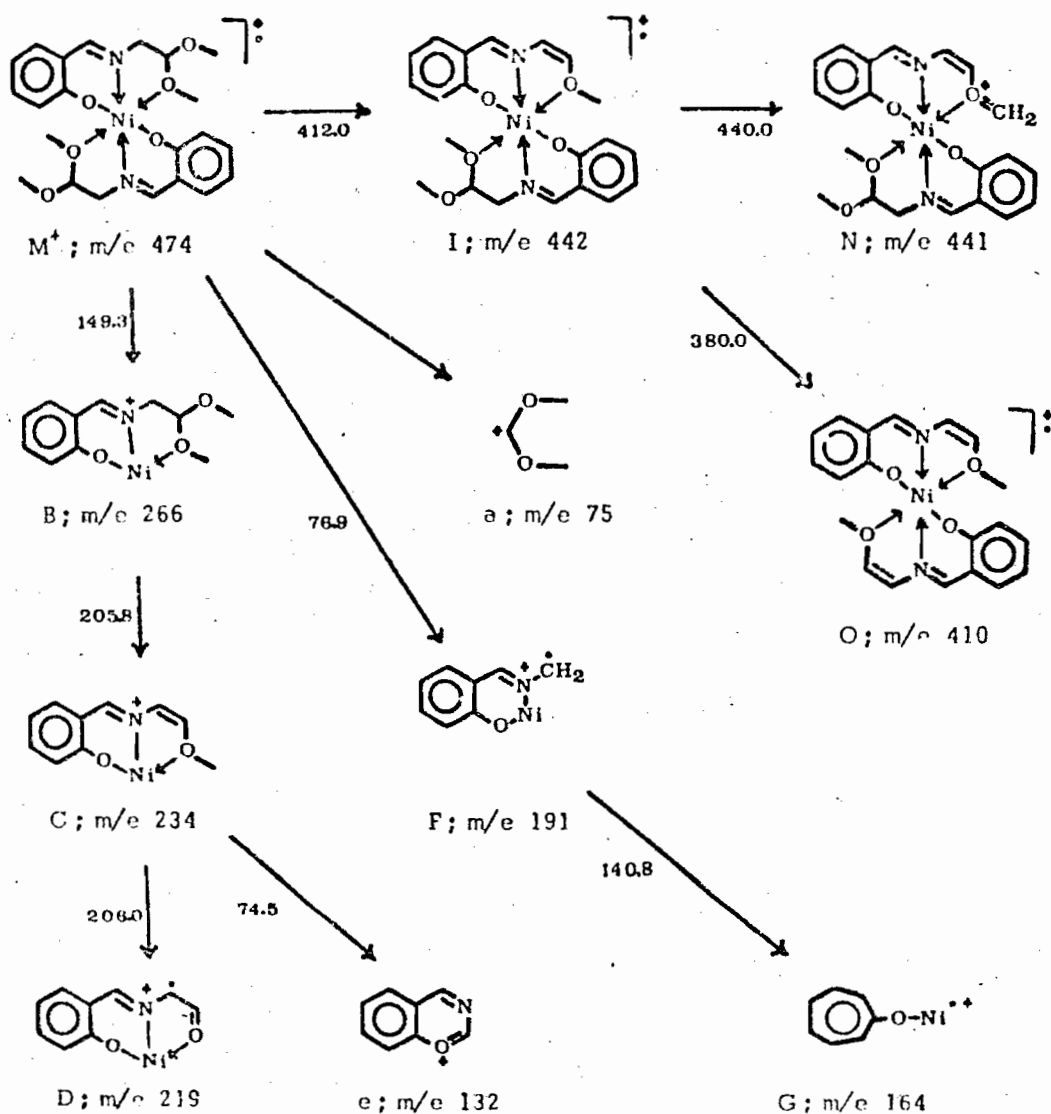


FIGURA 24.

(Esquema de fragmentación del compuesto (7)).

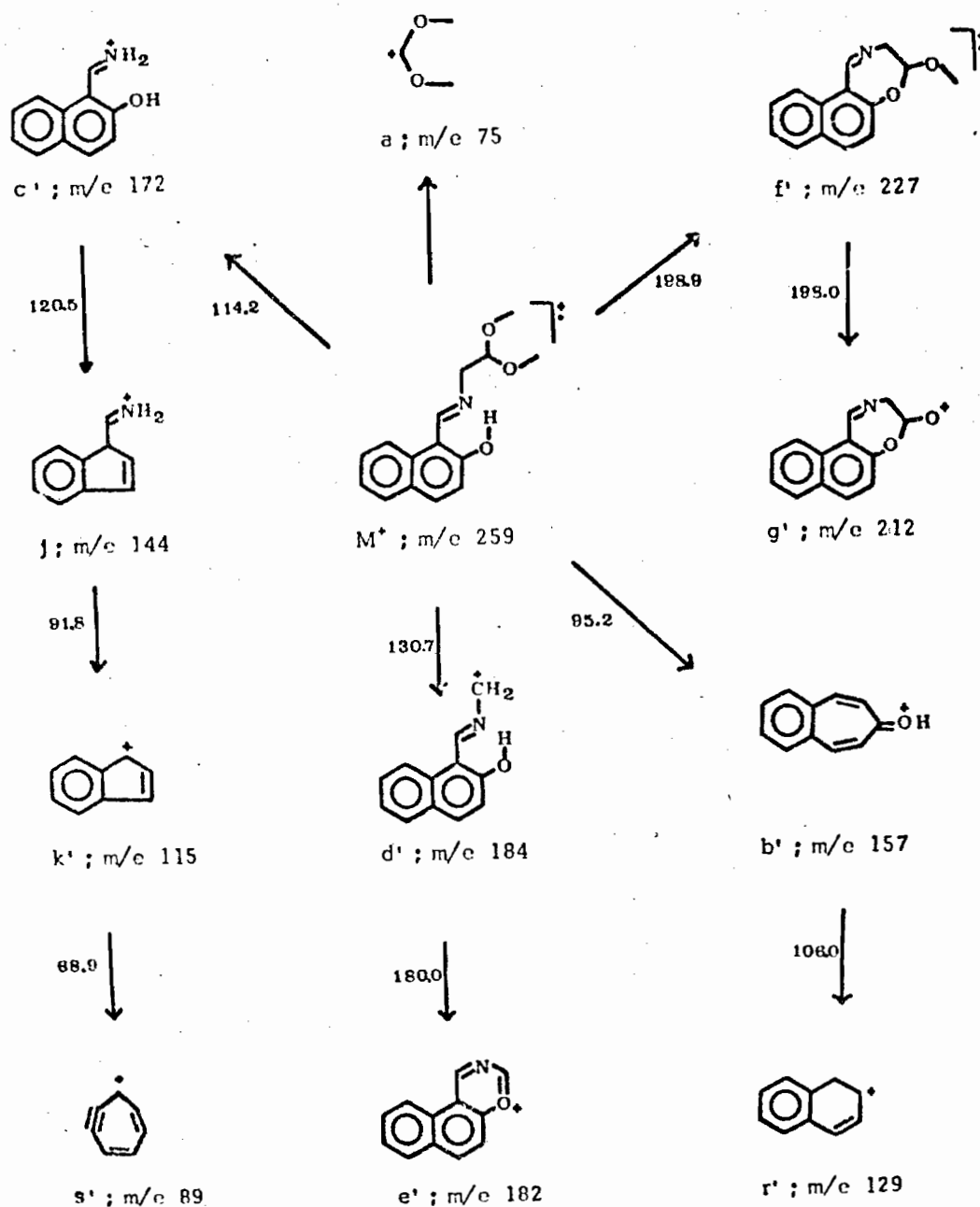


FIGURA 25.

(Esquema de fragmentación del compuesto (VIII)).

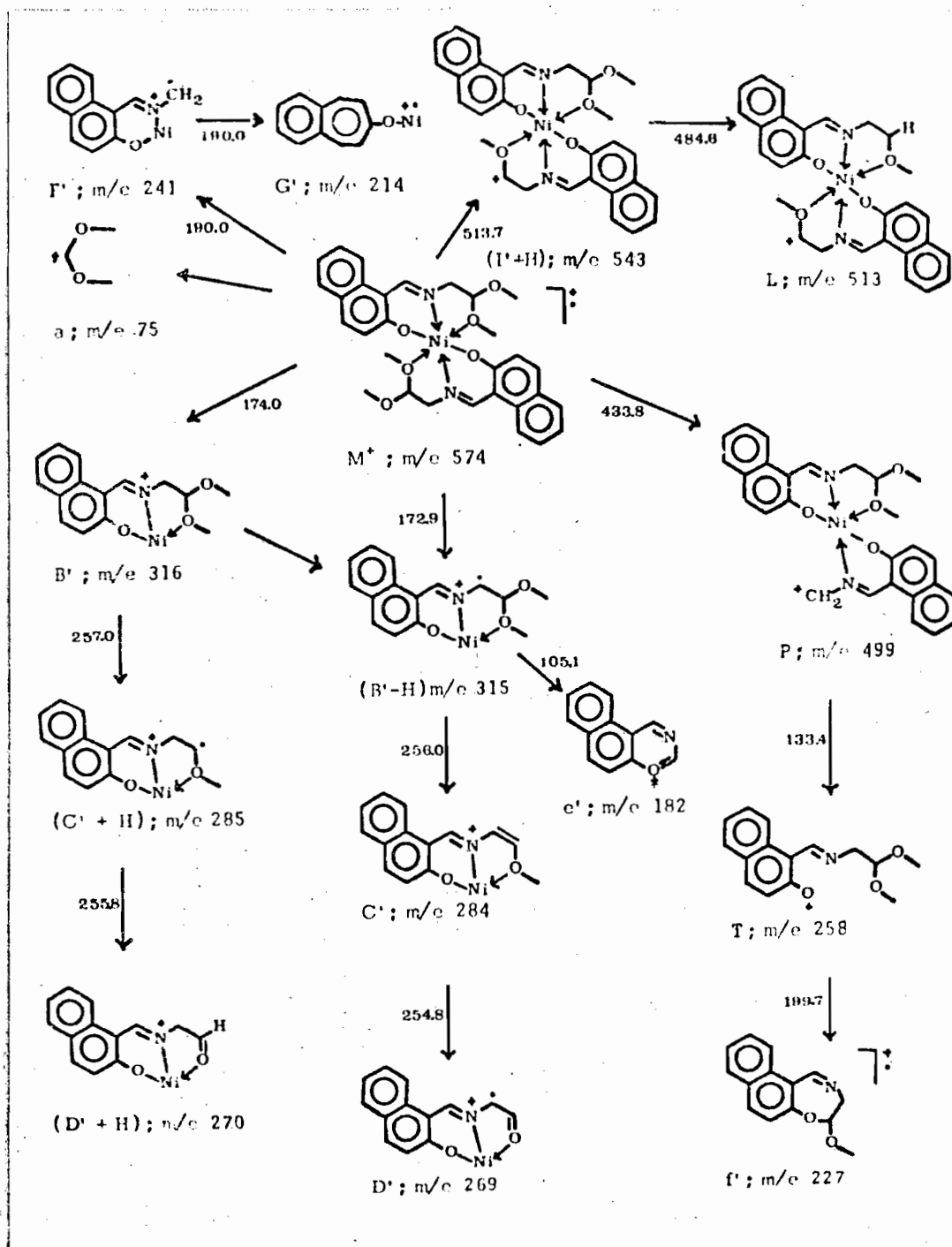


FIGURA 26.

(Esquema de fragmentación del compuesto (8)).

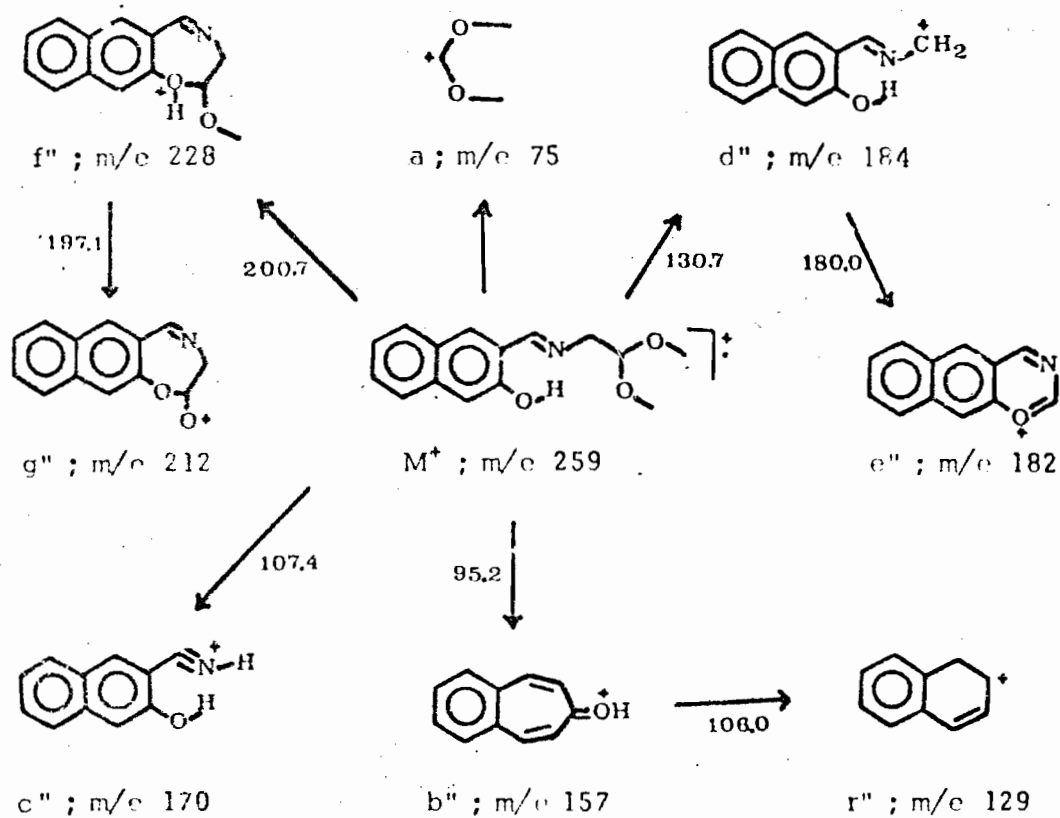


FIGURA 27.

(Esquema de fragmentación del compuesto (IX)).

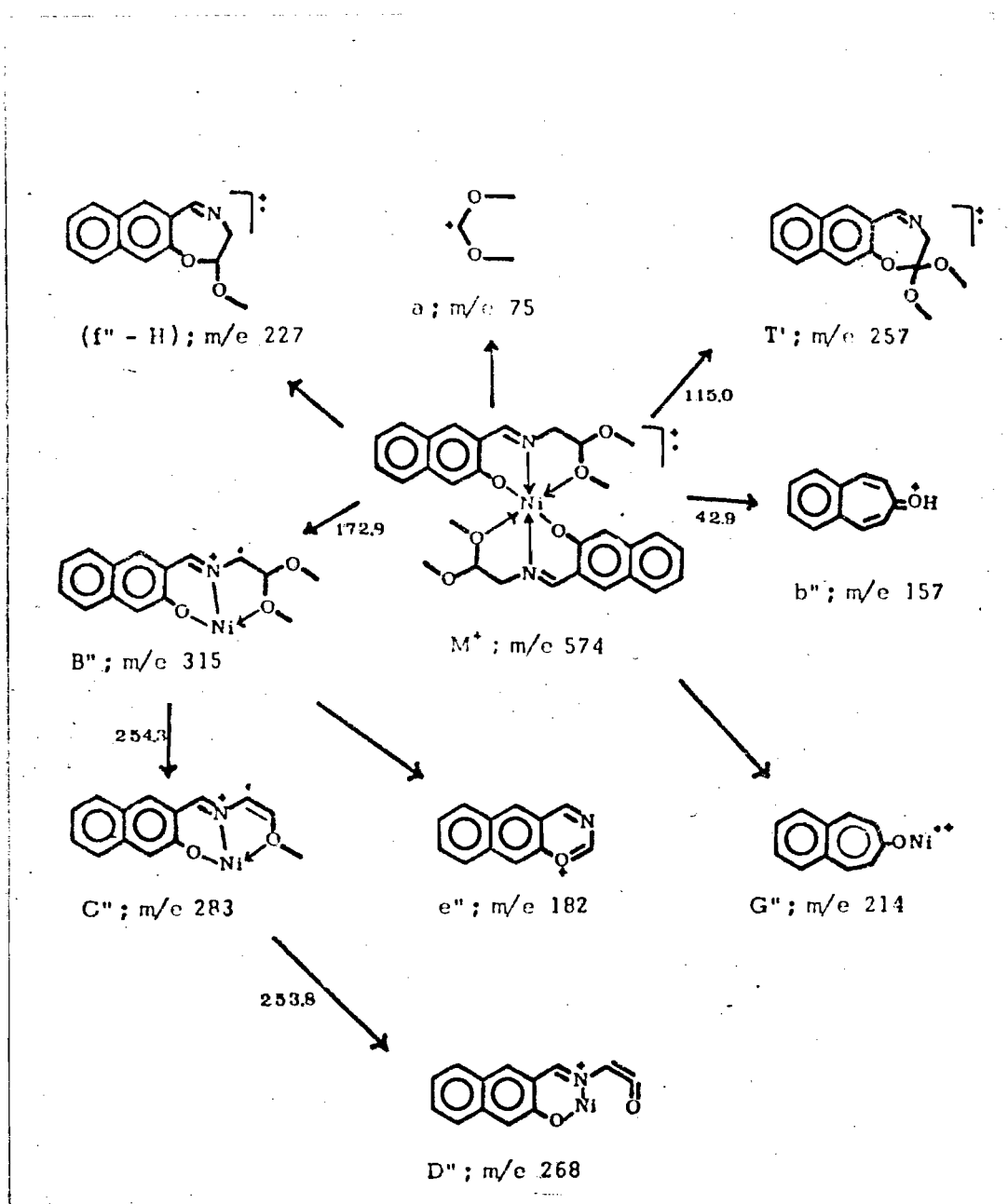


FIGURA 28.

(Esquema de fragmentación del compuesto (9)).

V CONCLUSIONES.

1) Se sintetizaron 18 compuestos de coordinación de níquel, de los cuales únicamente 2 están descritos en la literatura.

2) Los compuestos de coordinación de níquel se estudiaron por espectroscopías en el lejano infrarrojo, infrarrojo, visible, cercano infrarrojo y se les midió la susceptibilidad magnética.

3) Por espectrometría de masas se determinó el peso molecular de todos los ligantes.

4) Se logró obtener el espectro de masas de 6 complejos comprobándose el peso molecular de éstos, también se proponen los correspondientes mecanismos de fragmentación.

5) Mediante la información obtenida, se determinó la estructura de los derivados metálicos, observándose como geometrías específicas alrededor del ion metálico: cuadrado plano para un grupo de complejos (compuestos (11), (12), (13), (14), (15), (16), (21), (22) y (23)), y octaédrica para otro (compuestos (1), (2), (3), (4), (5), (6), (7), (8) y (9)).

VI BIBLIOGRAFIA.

- (1) Lewis, J., and Wilkins, R.G. " Modern Coordination Chemistry ". Principles and Methods. Interscience - Publ., Inc., New York 1960.
- (2) Nyholm, R.S., J. Inorg. Nuclear Chem. 8 , 401 - (1958).
- (3) Barefield, E.K., and Busch, D.H., Quarterly Reviews 22 (4), 457 (1968).
- (4) Nyholm, R.S., J. Chem. Soc., 2061 (1950).
- (5) Ginsberg, A.P., Martin, R.L., and Sherwood, R.C. Inorg. Chem. 7 (5), 932 (1968).
- (6) Ginsberg, A.P., Martin, R.L., et. al., Inorg. Chem. 11 (12), 2884 (1972).
- (7) Chaston, S.H.H., Livingstone, S.E., et. al., - Aust. J. Chem. 18 , 1539 (1965).
- (8) Kantilal, S., Patel, K.L., et. al., Organic Mass Spectrometry 4 , 441 (1970).
- (9) Charalambous, J., Frazer, M.J., et. al., Organic Mass Spectrometry 5 , 1169 (1971).
- (10) Patai, S., Editor " The Chemistry of the amino - group ". John Wiley & Sons. Ltd. London 1968.
- (11) Khorana, M.L., and Pandit, S.Y., J. Indian Chem. Soc. 40 , 789 (1963).
- (12) Fries, K., Ber. 58 , 2845 (1925).

- (13) Yamada, S., Kuge, K., and Yamagouchi, K., Bull. Chem. Soc. Japan 40 , 1864 (1967).
- (14) Sacconi, L., Gazz. Chim. Ital. 83 , 884 (1953)
- (15) Welcher, F.J., " The analitical uses of ethyle-
nediaminetetraacetic acid ". Van Nostrand Co. Inc. New
York 1958.
- (16) Colthup, N.B., and Daly, L.H., " Introduction to
infrared and raman spectroscopy ". Academic Press. New -
York 1964.
- (17) Nakamoto, K., " Infrared spectra of inorganic -
and coordination compounds ". John Wiley & Sons. Inc. -
New York 1963.
- (18) Kovacic, J.E., Spectrochim. Acta. 23 A , 183 -
(1967).
- (19) Aggarwal, R.C., and Prasad, B., J. Inorg. Nu-
clear Chem. 33 , 3984 (1971).
- (20) Green, M., and Tasker, P.A., J. Chem. Soc. A. -
2531 (1970).
- (21) Takemoto, J.H., Inorg. Chem. 12 (4), 949 (1973)
- (22) Nakamoto, K., et. al., J. Am. Chem. Soc. 83 ,
1066, 1272 (1961).
- (23) Liehr, A.D., and Ballhausen, C.J., Ann. Phys. 2
134 (1959).
- (24) Chakravorty, A., Fennessey, J.P., and Holm, R.H.
Inorg. Chem. 4 (1), 26 (1965).

- (25) Bosnich, B., J. Am. Chem. Soc. 90 , 627 (1968).
- (26) Lee, R.H., Griswold, E., and Kleinberg, J., --
Inorg. Chem. 3 , 1278 (1964).
- (27) Tyson, G.N., and Adams, S.C., J. Am. Chem. Soc.
62 , 1228 (1940).