



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO DE LA INTERACCION DEL Ni (II) CON EL LIGANTE TETRADENTADO N,N'-TRIMETILEN-BIS (SALICILIDENIMINA)

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C O
P R E S E N T A
IGNACIO VARGAS BACA

FALLA DE ORIGEN

MEXICO, D. F.

1989



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.

Indices

Indice general

Introducción	
Objetivo	1
Antecedentes	
Bases de Schiff	2
Complejos de Bis-Salicilideniminas con Ni(II)	5
<u>Síntesis</u>	6
<u>Estructura</u>	9
<u>Espectro Electrónico</u>	10
<u>Electroquímica</u>	13
<u>Otros Estudios</u>	16
Reactividad de los Bis-salicilideniminatos de Ni(II)	
<u>1)Reacciones del ligante</u>	18
<u>2)Reacciones de desplazamiento</u>	19
<u>3)El centro metálico como aceptor electrónico</u>	20
<u>4)El complejo como donador electrónico</u>	22
<u>5)Química de las especies de Ni (I)</u>	24

Indices

Resultados y Discusión	25
El ligante H_2sal_2tm	26
El complejo protonado	
$[Ni(H_2sal_2tm)_2](PF_6)_2$	37
Las especies polinucleares	
$\{Ni[Ni(sal_2tm)](NO_3)_2\}$ y $\{Ni[Ni(sal_2tm)]_2(NO_3)_2\}$	46
El complejo $[Ni(sal_2tm)]$	58
El complejo $[Ni(sal_2tm)(H_2O)]$	73
Tablas comparativas	81
Parte Experimental	
Instrumentos empleados en la caracterización	85
Reactivos y Disolventes	86
Síntesis de los compuestos	
H_2sal_2tm 9	87
Na_2sal_2tm 39	88
$[Ni(H_2sal_2tm)_2](PF_6)_2 \cdot 4(EtOH)$ 38*	89
$[Ni(H_2sal_2tm)_2](PF_6)_2$ 38	89
$[Ni[Ni(sal_2tm)]_2(NO_3)_2] \cdot 2H_2O$ 40	90
$[Ni[Ni(sal_2tm)](NO_3)_2] \cdot 2H_2O$ 41	91
$[Ni[Ni(sal_2tm)]_2(CH_3COO)_2]$ 42	92
$[Ni(sal_2tm)]$ 2	93
$[Ni(sal_2tm)(H_2O)]$ 43	94

Indices

Conclusiones	96
Apéndice	
Determinación de las estructuras cristalinas de [Ni(sal ₂ tm)] y [Ni(sal ₂ tm)(H ₂ O)]	102
Bibliografía	114

Indice de espectros y termogramas.

Espectro 1. IR. de H_2sal_2tm 9	27
Espectro 2. R.M.N. 1H de H_2sal_2tm 9	28
Espectro 3. Masas de H_2sal_2tm 9	30
Espectro 4. UV.-V. de H_2sal_2tm 9	36
Espectro 5. UV.-V. de la mezcla de H_2sal_2tm y $Ni(NO_3)_2$	38
Espectro 6. UV.-V. de $\{Ni(H_2sal_2tm)_3\}(PF_6)_2 \cdot 4EtOH$ 38'	40
Termograma 1. $\{Ni(H_2sal_2tm)_3\}(PF_6)_2 \cdot 4EtOH$ 38'	42
Espectro 7. IR. de $\{Ni(H_2sal_2tm)_3\}(PF_6)_2$ 38	43
Espectro 8. R.M.N. 1H de $\{Ni(H_2sal_2tm)_3\}(PF_6)_2 \cdot 4EtOH$ 38'	44
Espectro 9. UV.-V. de $\{Ni(H_2sal_2tm)_3\}(PF_6)_2$ 38	45
Espectro 10. IR. de $\{Ni[Ni(sal_2tm)]_2(NO_3)_2\} \cdot 2H_2O$ 40	47
Termograma 2. $\{Ni[Ni(sal_2tm)]_2(NO_3)_2\} \cdot 2H_2O$ 40	49
Espectro 11. UV.-V. de $\{Ni[Ni(sal_2tm)]_2(NO_3)_2\} \cdot 2H_2O$ 40	50
Espectro 12. Masas de $\{Ni[Ni(sal_2tm)]_2(NO_3)_2\} \cdot 2H_2O$ 40	51
Espectro 13. IR. de $\{Ni[Ni(sal_2tm)](NO_3)_2\} \cdot 2H_2O$ 41	54
Espectro 14. IR. de $\{Ni[Ni(sal_2tm)]_2(CH_3COO)_2\}$ 42	55
Espectro 15. IR. de $\{Ni(sal_2tm)\}$ 2	59
Espectro 16. R.M.N. 1H de $\{Ni(sal_2tm)\}$ 2	60
Espectro 17. Masas de $\{Ni(sal_2tm)\}$ 2	62
Espectro 18. UV.-V. de $\{Ni(sal_2tm)\}$ 2	66
Termograma 3. $\{Ni(sal_2tm)(H_2O)\}$ 43	74
Espectro 19. IR. de $\{Ni(sal_2tm)(H_2O)\}$ 43	75

Indice de tablas

Tabla 1. Posición de las señales características en los espectros de IR.	81
Tabla 2. Algunas propiedades de los compuestos estudiados	82
Tabla 3. Señales en los espectros de R.M.N. ¹ H de H ₂ sal ₂ tm y [Ni(sal ₂ tm)]	83
Tabla 4. Comparación de longitudes de enlace	84
Tabla 5. Coordenadas atómicas de [Ni(sal ₂ tm)]	104
Tabla 6. Longitudes de enlace en [Ni(sal ₂ tm)]	105
Tabla 7. Angulos de enlace en [Ni(sal ₂ tm)]	106
Tabla 8. Parámetros anisotrópicos térmicos de [Ni(sal ₂ tm)]	107
Tabla 9. Coordenadas atómicas de [Ni(sal ₂ tm)(H ₂ O)]	108
Tabla 10. Longitudes de enlace en [Ni(sal ₂ tm)(H ₂ O)]	110
Tabla 11. Angulos de enlace en [Ni(sal ₂ tm)(H ₂ O)]	111
Tabla 12. Parámetros anisotrópicos térmicos de [Ni(sal ₂ tm)(H ₂ O)]	113

Indice de figuras

Figura 1	11
Figura 2	12
Figura 3	16
Figura 4	26
Figura 5	31
Figura 6	32
Figura 7	32
Figura 8	33
Figura 9	33
Figura 10	34
Figura 11	35
Figura 12	64
Figura 13	65
Figura 14	65
Figura 15	67
Figura 16	68
Figura 17	69
Figura 18	70
Figura 19	71
Figura 20	72
Figura 21	77
Figura 22	78
Figura 23	79
Figura 24	80
Figura 25	96

Abreviaturas

DMF: dimetilformamida

DMSO: dimetilsulfóxido

EtOH: etanol

IR.: infrarrojo, espectroscopía

R.P.E.: resonancia paramagnética electrónica, espectroscopía

R.M.N.¹H: resonancia magnética nuclear protónica, espectroscopía

R.X.: rayos X

sal₂en: N,N'-etilen-bis(salicilideniminato)

sal₂fn: N,N'-fenilen-bis(salicilideniminato)

sal₂pn: N,N'-propilen-bis(salicilideniminato)

sal₂tm: N,N'-trimetilen -bis(salicilideniminato)

THF: tetrahidrofurano

UV.-V.: ultravioleta-visible, espectroscopía

μ_{ef}: momento magnético efectivo

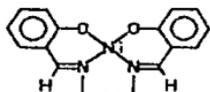
La cita a estructuras incluidas dentro del texto se indica con números en caracteres gruesos: **43**

La cita a referencias bibliográficas se indica por medio de números pequeños dentro de paréntesis: (40)

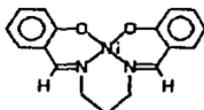
Introducción

Objetivo

Este trabajo se inició al intentar obtener complejos mixtos de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{en})]$ 1 con ligantes del tipo de la fenantrolina. La nula reactividad observada en este complejo condujo a intentar las reacciones con un complejo muy parecido, que contiene a un ligante más flexible: el $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ 2.



1



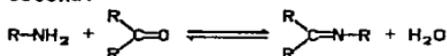
2

Como primer paso, se planeó preparar el $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ a partir del ligante protonado y una sal de níquel, tal y como ya se había hecho para el $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{en})]$. Pero la síntesis de aquél no resultó tan sencilla como la de éste; en las condiciones empleadas se observaron comportamientos a los que hasta ahora no se había hecho referencia en publicación alguna. Se emprendió entonces un estudio dirigido a establecer las condiciones óptimas para obtener el producto deseado y, de ser posible, explicar las anomalías encontradas; los resultados se presentan a continuación.

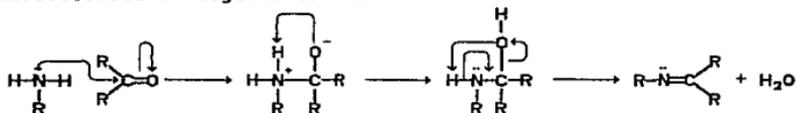
Antecedentes

Bases de Schiff

Se llaman Bases de Schiff los compuestos que contienen el grupo azometino ($R_2C=N-R$) y se forman por medio de la condensación de una amina primaria con el grupo carbonilo de un aldehído o una cetona:⁽³²⁾



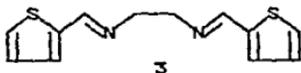
La reacción procede mediante un mecanismo de sustitución nucleofílica de segundo orden:



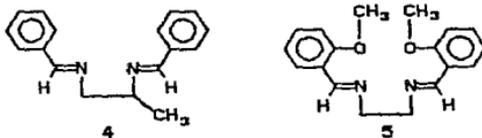
El nitrógeno del grupo azometino posee un par electrónico no compartido, por lo que es capaz de actuar como donador en la formación de complejos de coordinación. Un ión metálico puede estabilizar o desestabilizar termodinámicamente al doble enlace carbono nitrógeno y alterar la cinética de su formación. Un estudio sobre la formación de la base derivada de salicilaldehído y glicina en presencia de níquel (II) mostró que el metal retarda la formación del azometino y disminuye la cantidad de base de Schiff en el equilibrio.⁽⁴⁰⁾

Antecedentes

En virtud de la formación del doble enlace con el átomo de carbono, el nitrógeno del grupo azometino tiene un mayor carácter "s" que el de una amina, es más electronegativo y por ello no es tan buen donador como el de ésta.⁽³⁴⁾ Suele incluirse en estos ligantes un átomo que también actúe como donador, como oxígeno, azufre o nitrógeno de otro tipo, cerca del grupo azometino de manera que se generan anillos de cinco o seis miembros al formar el quelato.⁽³²⁾ Con el ligante 3 se ha intentado obtener los complejos de cobre (II) coordinados tan sólo por los nitrógenos, al parecer existen en disolución las especies 1:1 y 1:2; pero los intentos de aislarlas fracasaron, estos compuestos terminan siempre hidrolizándose.⁽¹⁵⁾

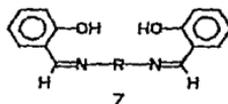
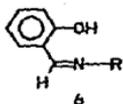


Sacconi⁽³²⁾ ha informado de la existencia de complejos 1:1 de níquel con los ligantes 4 y 5, proponiendo que en el segundo caso el ligante también se coordina sólo por los nitrógenos.

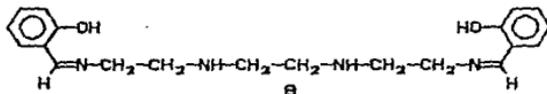


Un tipo particular de Base de Schiff son las derivadas del salicilaldehído, llamadas salicilaldíminas o salicilidéniminas. Existen dos tipos principales de salicilidéniminas: 6 y 7.

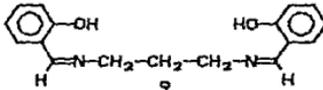
Antecedentes



Las del tipo de 6 pueden actuar como ligandos bidentados y las del tipo de 7 (bis-salicylideniminas) como tetradentados; además se han sintetizado ligandos polidentados al introducir átomos donadores en los grupos R, como por ejemplo B.⁽¹⁴⁾



En este trabajo se empleó la bis-salicylidenimina 9, N,N'-trimetilen-bis(salicylidenimina) = H₂Sal₂tm.

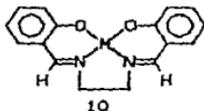


En 1840 Ettling aisló el que sin duda es el primer complejo metálico con una base de Schiff, un producto verde oscuro y cristalino obtenido de la reacción entre acetato de níquel, salicilaldehído y amoníaco acuoso. En 1869 Schiff preparó los correspondientes compuestos N-fenil y N-aril sustituidos y estableció correctamente la estequiometría 1:2 metal-ligante del producto. Posteriormente sintetizó los derivados de salicilaldehído y urea. En 1899 Delépine confirma los resultados al preparar los complejos a partir de metilamina y benzilamina en alcohol.⁽¹⁵⁾

Antecedentes

El estudio sistemático de los complejos con bases de Schiff no comienza sino hasta 1931, con los trabajos del grupo encabezado por Pfeifer, quienes desde entonces y hasta 1942 obtuvieron una gran variedad de productos a partir de salicilaldehído y sus derivados sustituidos, o-aminobenzaldehído y pirrol-2-aldehído. Publicaron una serie de artículos que hoy son considerados como clásicos.⁽³²⁾

También en 1931 Dubsky y Sokól aislan los primeros complejos, de cobre y de níquel, con bis-salicilideniminas a partir de etilendiamina y salicilaldehído, y los formulan correctamente como $[M(\text{sal}_2\text{en})] 10$.⁽³²⁾



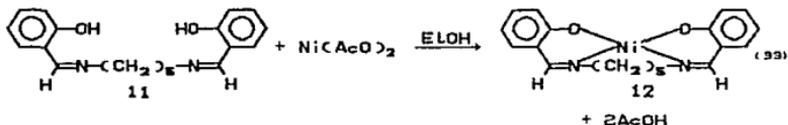
Complejos de bis-salicilideniminas con Ni(II)

A partir de la síntesis de $[Ni(\text{sal}_2\text{en})] 1$ reportada por Dubsky y Sokól se han estudiado extensamente sus propiedades y, con ciertas limitaciones, las de sus análogos. A continuación se presenta un panorama general de los trabajos relativos a estos compuestos que son accesibles mediante los índices del *Chemical Abstracts* hasta el año de 1988.

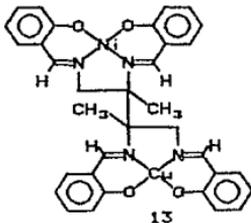
Síntesis

En la síntesis de complejos de coordinación con salicilaldiminas se han empleado los siguientes métodos:⁽³²⁾

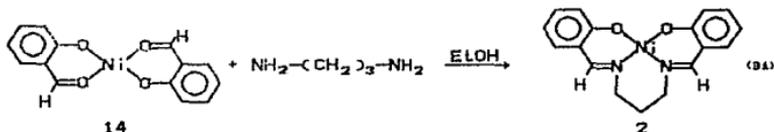
1. Reacción entre el metal y la base de Schiff en presencia de una base. Llevada a cabo generalmente en etanol o mezcla etanol-agua con una base como acetato, hidróxido o trietilamina.



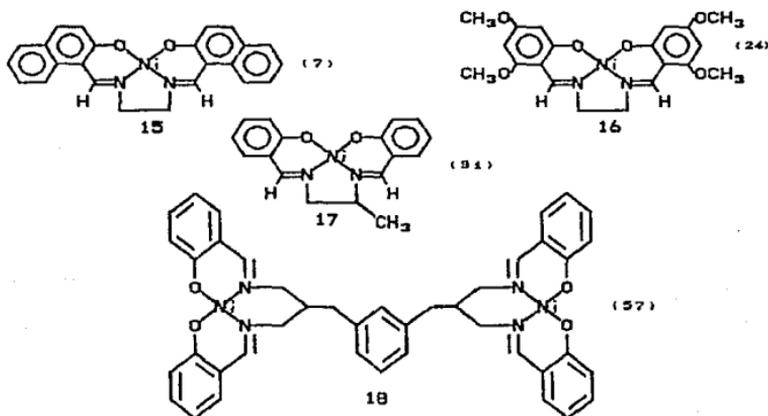
Pese a que este método es muy limitado por la facilidad con la que se puede hidrolizar el grupo azometino su uso ha permitido obtener especies heterobinucleares del tipo de 13.⁽⁴²⁾



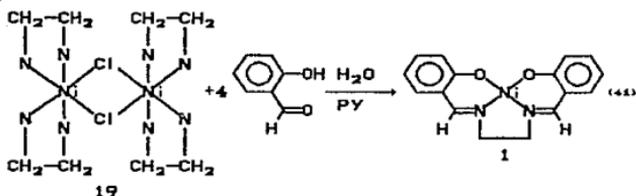
2. Reacción de hormado entre la amina primaria y el *bis-* o *tris*-salicilaldehidato complejo 14 del metal. El salicilaldehidato es calentado en reflujo junto con un exceso de la amina en disolventes como etanol o cloroformo, por períodos cortos y el producto es aislado por precipitación o por concentración, generalmente es fácil purificarlo por recristalización.



Este es el procedimiento originalmente descubierto por Schiff y explotado por Pfeifer, es el más extendido e importante.⁽³²⁾ Con él se han obtenido la mayor parte de estos compuestos, con modificaciones en el puente, sustituyentes en los anillos aromáticos e inclusive especies binucleares. Algunos ejemplos se incluyen en seguida.

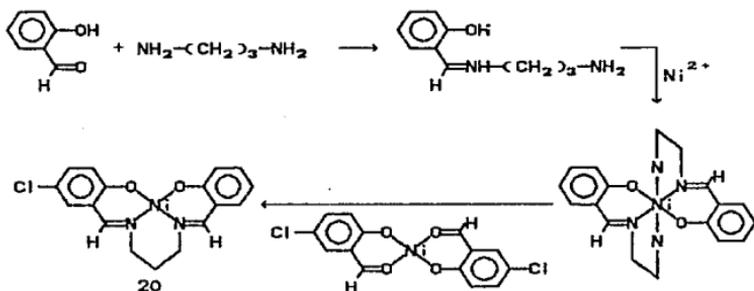


3. Reacción de hormado entre un complejo del metal con diaminas y salicilaldehído. A una disolución del complejo 19 se le añade el aldehído, en presencia de una pequeña cantidad de piridina.⁽⁴³⁾



Se ha propuesto que en este caso la piridina rompe al dímero produciéndose el intermediario $trans\text{-}[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{py})_2]^{2+}$, el salicilaldehído desplaza a la piridina y entonces tiene lugar la condensación produciendo $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{en})]$ 1. Los rendimientos obtenidos al aplicar esta técnica suelen ser muy altos.

Elder ha propuesto un método combinado que permite obtener especies sustituidas asimétricamente en los anillos aromáticos como 20, además mejora sensiblemente los rendimientos de las especies simétricas.⁽⁴⁰⁾

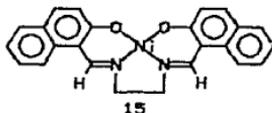


Antecedentes

Estructura

[Ni(sal₂en)] 1 es un típico complejo tetracoordinado plano de níquel (II), diamagnético tanto en sólido como en disolución, aún en disolventes coordinantes. Los estudios mediante difracción de rayos X han mostrado que en el sólido existe como dímero centrosimétrico, con un enlace Ni-Ni que mide 3.21Å y forma un ángulo de 75° con el plano de los átomos donadores; pero la interacción intermetálica es tan débil que se conserva el diamagnetismo del complejo.

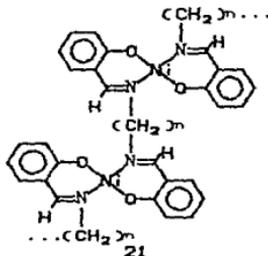
Una situación semejante se ha observado en un compuesto análogo, derivado del 2-hidroxo-1-naftilaldehidato, 15. En éste la distancia metal-metal es de 3.32Å y el ángulo con el plano de 76°.⁽²⁾



La mayoría de los complejos de Ni (II) con bis-salicilaldiminatos han mostrado ser planos y diamagnéticos. No obstante, se ha observado que el incremento de la longitud del puente alifático entre los grupos salicilaldiminato parece inducir un cambio en la geometría del centro metálico, se ha informado que los complejos con más de cinco metilenos en el puente son paramagnéticos.^(2a)

Antecedentes

Se ha propuesto la existencia de estructuras del tipo 21 con tres metilenos en el puente ($[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$)⁽²⁴⁾ y de ocho a doce metilenos⁽²³⁾, en el primer caso esta hipótesis ha sido descartada a la luz de los resultados experimentales obtenidos por varios autores,^(5,15,31,43,48) estableciéndose que la estructura de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ es 2.



Espectro electrónico

Los espectros electrónicos de los compuestos de Ni(II) con bis-salicilaldiminatos han sido estudiados extensamente, desde los trabajos de Pfeifer.⁽³²⁾ Muchos de estos ligantes suelen ser rígidos y sus complejos solubles en disolventes no donadores, esto ha hecho posible estudiar al ión Ni(II) tetracoordinado, con geometría plana, evitando complicaciones como la presencia de especies pseudotetraédricas o asociadas con el disolvente.

El empleo combinado de las técnicas de espectro de absorción, dicroísmo circular y dispersión óptica rotatoria junto, con cálculos teóricos ha permitido asignar las transiciones observadas en los espectros.

Antecedentes

El espectro de absorción de estos compuestos presenta una serie de tres bandas intensas en la región del ultravioleta y un hombro ancho de baja intensidad entre 600 y 450nm. El dicroísmo circular ha permitido descomponer el hombro en tres bandas principales. Desde el punto de vista de la teoría del campo cristalino estas bandas se han asignado a transiciones $d \rightarrow d^{(3D)}$ (figura 1).

Las bandas en la región de ultravioleta han sido asignadas a procesos de transferencia de carga del metal al ligante ($d \rightarrow \pi^*$)⁽⁵⁾ y se propone que en frecuencias aún mayores existen bandas de transferencia de carga del ligante (σ ó π)^(4,8) Pese a los efectos de repulsión interelectrónica los espectros de dicroísmo circular son semejantes a los correspondientes de cobre (II).

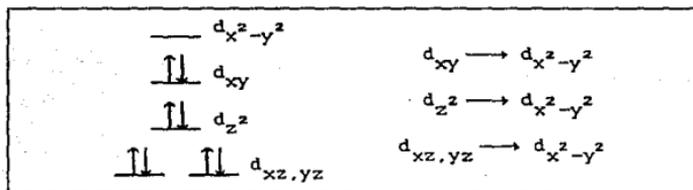


Figura 1. Configuración electrónica de níquel (II) en un campo cuadrado y transiciones electrónicas que se espera observar en el espectro de absorción UV.-vis.

Antecedentes

Empleando el método CNDO para construir los orbitales moleculares del $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{en})]$ 1 se consigue una interpretación diferente (figura 2). El estado basal queda conformado por orbitales análogos a los de las porfirinas o ftalocianinas metálicas, el LUMO se forma principalmente de las contribuciones de los orbitales d_{xy} , d_{yz} del Ni y los p_x de los oxígenos, así las transiciones en el visible no son $d \rightarrow d$ propiamente sino más bien transferencias de carga, esto se apoya en el hecho de que su intensidad ($\epsilon > 200$) es mayor que la de las auténticas transiciones d .

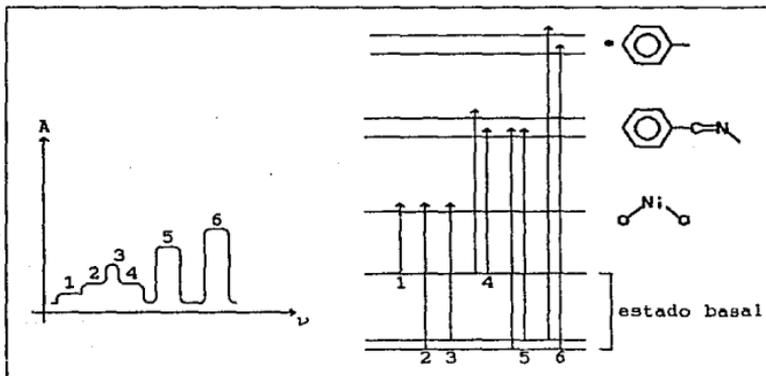


Figura 2. Esquema del espectro de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{en})]$ 1 y su correlación con el diagrama de orbitales moleculares obtenido mediante el método CNDO.^(?) El esquema muestra la posición relativa de las bandas; pero ni las intensidades de las bandas ni los valores del número de onda (ν) se encuentran a escala.

Antecedentes

Se encuentra además que hay sobreposición entre los orbitales π de antienlace del azometino, los de algunos carbonos en el anillo aromático y los de antienlace en el metal, de manera que hay una gran deslocalización electrónica sobre toda la molécula, los orbitales así generados tienen un considerable carácter aromático, de ahí la intensidad de la absorción. En este trabajo realizado por Brown,⁽⁷⁾ se concluye que el espectro aún no ha sido bien resuelto, las bandas en ultravioleta no son únicas sino que poseen dos componentes.

La posición del hombro en el visible se ve afectada por la naturaleza del puente entre los grupos salicilideniminato. Cuando el puente es aromático aparece en menores longitudes de onda que cuando es alifático. Cuando está formado por metilenos, el incremento de su longitud también provoca un desplazamiento hacia menores frecuencias que se ha interpretado como un debilitamiento del campo de los ligantes y se ha atribuido a una distorsión de la geometría del centro metálico.^{(21,22)†}

Electroquímica

El comportamiento electroquímico de estos compuestos prácticamente no fue estudiado sino hasta esta década,⁽¹⁹⁾ el método preferido es la voltamperometría cíclica.

† Una discusión más amplia sobre este punto se encuentra dentro del capítulo "Resultados y Discusión", en la página 57.

Antecedentes

En el caso del $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{en})]$ se han observado las reacciones de oxidación y reducción del Ni, siendo la primera *cuasi*-reversible y la segunda reversible, en varios disolventes. Por ejemplo:

$$E_{\text{Ni(II)/Ni(I)}} = -1610 \text{ mV/ECS}$$

$$E_{\text{Ni(III)/Ni(II)}} = 71 \text{ mV/ECS}$$

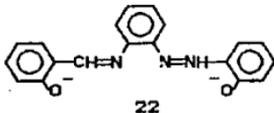
En dimetilsulfóxido con perclorato de tetraetilamonio 0.1 molar como electrolito soporte.⁽⁵⁰⁾

El comportamiento de los complejos con puentes alifáticos es muy parecido al del $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{en})]$ y suele ser fácilmente reproducible, por ello se les ha empleado como sistemas de referencia para evaluar las propiedades fisicoquímicas de algunos electrodos como el de carbono vidriado.⁽⁴⁹⁾

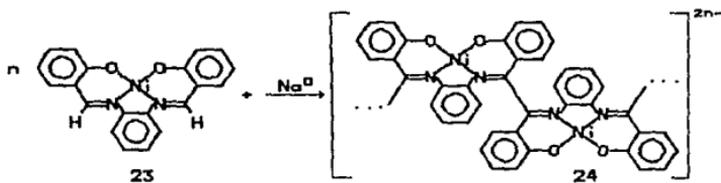
El comportamiento de los complejos con un puente aromático es más complicado; la reducción aparece a potenciales menos negativos (≈ -80 mV/ECS), hecho que Zanillo⁽⁵⁰⁾ ha explicado por la capacidad del anillo aromático de sustraer densidad electrónica del centro metálico, por su parte Gosden⁽²⁴⁾ considera, apoyado por estudios de E.P.R., que la reacción que debe considerarse es:



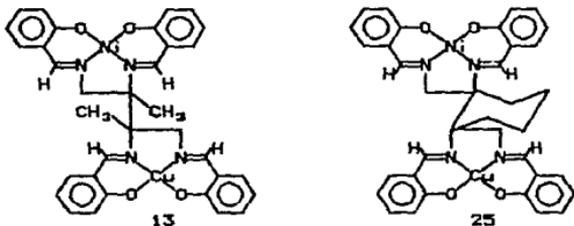
De hecho el ligante $[\text{sal}_2\text{fn}]^{2-}$ 22 libre es electroactivo por sí mismo a potenciales menores de -2000 mV.



El estudio de la reducción de sistemas como éste se complica todavía más pues son poco reversibles y aparece una reacción acoplada, que quizás corresponda a la polimerización observada por Gambarota:⁽²²⁾



Los estudios electroquímicos de los bis-salicylideniminatos de Ni han dado pruebas de la existencia de las especies de Ni(III) y Ni(I); pero sólo se han estudiado algunas propiedades de las especies reducidas y prácticamente no se han caracterizado las oxidadas.



Okawa⁽⁴²⁾ ha estudiado el comportamiento electroquímico de los complejos 13 y 25. Sus resultados lo conducen a pensar que éstos existen en dos conformaciones, en disolución, una con los centros metálicos independientes y otra con centros metálicos apilados "cara a cara" interaccionando a través de la nube π , cada una con un potencial diferente para la reducción del cobre; pero no se

Antecedentes

observaron las reacciones de oxidorreducción del níquel porque se trabajó en diclorometano, un disolvente con un estrecho dominio de electroactividad. La hipótesis de la existencia de la interacción π en una de las conformaciones es apoyada por los resultados de E.P.R., aunque el espectro electrónico corresponde a la sobreposición de aquellos de los complejos mononucleares de cobre y níquel por separado.

Otros estudios

Además de los estudios citados se ha trabajado sobre otras propiedades de estos sistemas. En la década de 1950 Marvel estudió su estabilidad térmica, se esperaba que fueran tan estables como las ftalocianinas; pero se comprobó que todos estos complejos descomponen alrededor de los 250°C .⁽²⁷⁾

En espectrometría de masas se han estudiado los espectros de ionización positiva de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{en})]$ 1, siendo posible identificar algunos iones fragmento (figura 3).^(28,45) Mediante la ionización química negativa en atmósfera de metano se observó la formación de aductos de los tipos: $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{en})(\text{C}_n\text{H}_{2n})]^-$ y $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{en})(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})]^-$ mediante la adición de radicales libres como $\cdot\text{CH}$ al complejo.⁽⁴²⁾

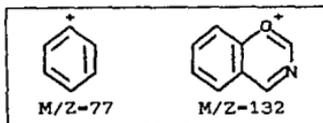
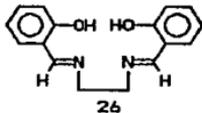


Figura 3. Ejemplo de los iones fragmento identificados en el espectro de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ 1.

Antecedentes

También con la ionización positiva se establecieron los potenciales de ionización del ligante libre H_2sal_2en 26 ($8.53 \pm 0.07 eV$) y el complejo $[Ni(sal_2en)]$ 1 ($7.57 \pm 0.09 eV$).



La disminución observada se ha interpretado como una indicación de que el HOMO del complejo debe tener una importante contribución de los orbitales del metal, de lo contrario la disminución de densidad electrónica en el ligante provocaría un incremento en el potencial de ionización.⁽²³⁾

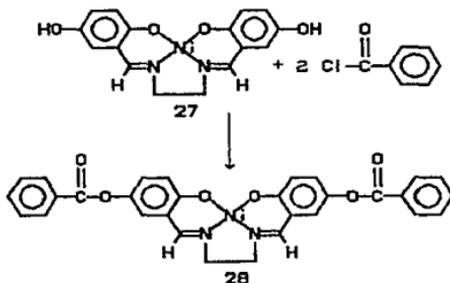
Los espectros de infrarrojo de este tipo de compuestos han sido objeto de extensos estudios, como el de Teyssie.⁽⁵⁰⁾ Se observa que la banda de tensión del enlace C-N aparece alrededor de $1630 cm^{-1}$ y es poco afectada por la coordinación, a diferencia de lo que sucede con la banda del C-O en los complejos de los carbonilos. Un problema que todavía causa controversia⁽⁵¹⁾ es la asignación de la banda de tensión del enlace C-O; Sinn la ubica en $1540 cm^{-1}$ por el desplazamiento observado como efecto de la complejación, Seminars la identifica con una en $1340 cm^{-1}$ por su modificación al formar aductos con lantánidos.[†]

[†] Véase la página 22.

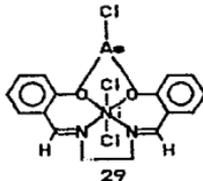
Reactividad de los bis-salicilideniminatos de Ni(II)

1) Reacciones del ligante

Se conocen pocos trabajos en los que se incluyan reacciones efectuadas sobre los ligantes coordinados, uno de ellos es la esterificación de los hidroxisustituidos llevada a cabo por Pfeiferi⁽²²⁾



La reacción con tricloruros de fósforo y arsénico tiene como consecuencia el cambio en la esfera de coordinación del níquel, obteniéndose compuestos del tipo de 29.⁽²³⁾



Antecedentes

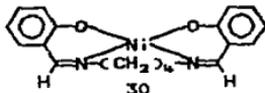
2) Reacciones de desplazamiento

El interés de estudiar este tipo de reacciones radica en que gracias a ellas es posible estimar la estabilidad relativa de diferentes especies. Se ha trabajado sobre tres aspectos principales: estabilidad de los complejos de níquel frente a otros iones metálicos, estabilidad de estos complejos frente a ligandos tridentados similares, y estabilidad de los complejos respecto al puente alifático.

Pfeifer estudió cualitativamente el desplazamiento de un metal por otro en este tipo de compuestos, estableciendo la serie de estabilidad $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{VO}$. Mediante isótopos marcados, Hall comparó el comportamiento de varios complejos frente a la reacción de autointercambio:⁽²³⁾



mientras que $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{en})]$ 1 y $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{fn})]$ 23 prácticamente no intercambian el metal $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ 2 y $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{bn})]$ 30 lo hacen fácilmente.



Fee^(20,24) ha estudiado la reacción:

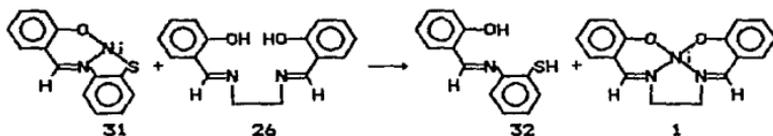


en presencia de diferentes aniones, como acetato y perclorato, y con disolventes como DMSO y etanol. Encontró que mientras más coordinante es el anión menores son la velocidad y rendimiento de la reacción. En cuanto al disolvente sus resultados no permitieron obtener una conclusión definitiva. Así mismo comparó

Antecedentes

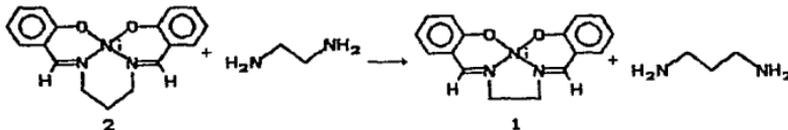
la reacción de desplazamiento por cobre con ligantes análogos. Las reacciones son de segundo orden; la introducción de metilos en el puente retarda la reacción, salvo cuando se añaden dos metilos en un solo lado del plano de coordinación, entonces la reacción se hace más rápida.

Otra reacción estudiada por el mismo autor es el desplazamiento del níquel coordinado a un ligante tridentado por efecto de estos ligantes:



Aunque sus resultados tampoco permiten elaborar una conclusión definitiva, dos hechos destacan: la sustitución en los anillos aromáticos del sal_2en favorece el desplazamiento y la reacción está poco favorecida en el caso del sal_2tm .

Se ha observado que la adición de etilendiamina al complejo $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ 2 conduce a la formación de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{en})]$ 1, por desplazamiento del puente.^(48,49)



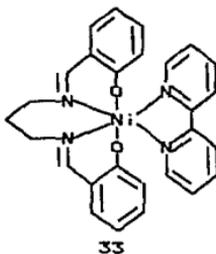
3) El centro metálico como aceptor electrónico

Algunos bis-salicilaldiminatos de níquel (II) que originalmente son diamagnéticos en sólido se convierten en

Antecedentes

paramagnéticos al disolverse en compuestos que son buenos donadores, es el caso del $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{fn})]$ 23 disuelto en piridina, en tanto que otros como el $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{en})]$ 1 permanecen diamagnéticos. Investigadores como Basolo⁽²⁾ han estudiado este comportamiento y lo atribuyeron a la coordinación de la piridina al metal, pero no les fue posible aislar un complejo mixto con piridina. Yamada⁽⁵⁸⁾ estudia los espectros electrónicos de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{en})]$ 1, $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{pn})]$ 17, $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ 2 y $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{fn})]$ 23 en piridina. Los cambios en las formas del espectro le llevan a concluir que todos los complejos, con excepción del primero existen como especies hexacoordinadas en disolución; pero tampoco aísla a estos compuestos. Considera que el $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{en})]$ 1 no expande su esfera de coordinación porque en él es más intenso el campo de los ligantes y se apoya en la posición del hombro asignado como transición $d \rightarrow d$ en los compuestos originales.[†]

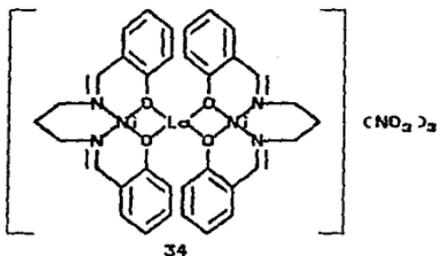
Se han aislado complejos como 33 con un número de coordinación mayor de cuatro a partir de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ 1 y bipyridinas ó fenantrolinas;^(48, 49) pero no se ha conseguido preparar los equivalentes con $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{en})]$.



[†] Véase el apartado "Espectro electrónico", página 10.

4) El complejo como donador electrónico

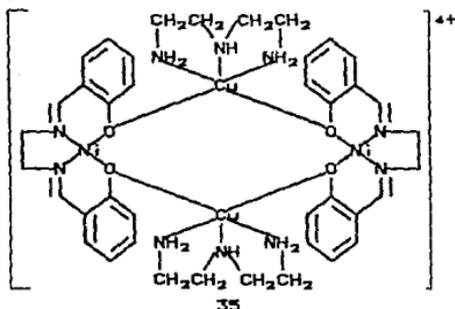
En contraparte a lo descrito arriba, estos complejos pueden actuar como ligantes en la formación de aductos polinucleares con iones de otros metales de transición,^(27,28) con lantánidos⁽⁵⁹⁾ **34** con estaño,⁽²⁹⁾ con antimonio,⁽³⁰⁾ con carbonilos metálicos⁽³⁰⁾ y aún con cationes como el sodio, litio o amonio inclusive.⁽⁶⁾ Estos compuestos se forman gracias a que los oxígenos del complejo todavía son capaces de ceder densidad electrónica.



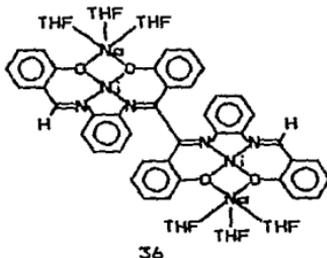
Aduetos de este tipo, de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{en})]$ con lantánidos (III) no se han aislado, en cambio el Ce(IV) forma aductos tanto con $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ como con $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{en})]$.⁽⁴⁷⁾

En las estructuras de los compuestos $(\text{Na}[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{en})]_2(\text{MeCN})_2)(\text{B}\phi_4) \cdot 2\text{MeCN}$ y $(\text{NH}_4)[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{en})]_3(\text{B}\phi_4) \cdot 2\text{THF}$ se ha observado que la geometría del níquel se conserva intacta.

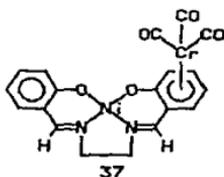
En 1984 Handa⁽²⁸⁾ informó tener evidencias de la existencia de la especie tetranuclear **35**.



Se piensa que en la formación de los polímeros de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{fn})]$ 23 mencionados anteriormente los cationes alcalinos desempeñan un papel catalítico. Mediante la difracción de rayos X se ha obtenido la estructura de 36.⁽²²⁾ Es de esperar que los polímeros también incluyan al ión sodio.



También se ha obtenido el derivado organometálico 37, en el que el anillo aromático cede densidad electrónica al cromo por medio de la nube π .⁽²⁴⁾



5) Química de las especies de Ni(I)

Los estudios electroquímicos han conducido a la obtención de las especies de Ni(I) y ha sido posible estudiar algunas de sus propiedades. Por ejemplo, Whitmore⁽³⁷⁾ informa que el compuesto *m*-xilenbis[Ni(sal₂tm)]²⁻ es de color azul y su espectro electrónico de absorción presenta máximos en 665nm (ε=5415) y 360nm (ε=1200) con un hombro en 470nm. El mismo autor ha observado que esa especie y [Ni^I(sal₂tm)]⁻ forman aductos, silentes en RPE, con monóxido de carbono, metil-isocianuro y *n*-butil -isocianuro.

Gosden⁽²⁴⁾ ha estudiado el papel catalítico de algunas de estas especies en la oxidación de bromuros de alquilo:

$$[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{sal}_2\text{tm})]^{-} + 10 \text{ R-Br} + 11 \text{ e}^{-} \longrightarrow [\text{Ni}^{\text{I}}(\text{sal}_2\text{tm})]^{-} + 5 \text{ R-R} + 10 \text{ Br}^{-}$$

y propone la existencia de un intermediario organometálico.

También observó que cuando estas especies son oxidadas por el O₂ atmosférico la regeneración no es completa, pero no alcanza a precisar cuál es la reacción paralela. Cros⁽⁴⁰⁾ parece haber encontrado la respuesta al detectar mediante RPE la formación de especies del tipo de [Ni^{II}(sal₂en)(O₂)]⁻.

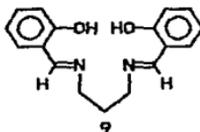
Resultados y Discusión

A partir de una sal del metal y del ligante protonado, se obtuvieron varios productos, la formación de cada uno depende de las condiciones en que se efectúe la reacción. Uno de ellos fue el $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$, cumpliéndose con el primer objetivo del trabajo al establecerse un método para su obtención; otros productos pueden considerarse como derivados de éste: una especie con una molécula adicional de agua unida al metal y productos que parecen ser complejos multinucleares del tipo de los descritos en el capítulo de antecedentes. Además se obtuvo un compuesto en el que el ligante se combina con el metal aún estando protonado. Los productos fueron caracterizados mediante análisis elemental, conductividad en disolución, susceptibilidad magnética, termogravimetría y métodos espectroscópicos (IR., R.M.N.¹H, UV.-V. y espectrometría de masas). En algunos casos se obtuvo la estructura cristalina por difracción de rayos X de monocristal. Con fines comparativos se incluyó la caracterización del ligante libre protonado.

En este capítulo se discuten los resultados de la caracterización de estas especies en apartados, cada uno dedicado a un tipo particular de compuesto o compuestos.

El ligante H_2sal_2tm

La síntesis del ligante procede con sencillez, aún cuando el etanol empleado como disolvente no sea anhidro. Precipita en forma de sólido cristalino de color amarillo. Es insoluble en agua y soluble en los disolventes orgánicos más comunes ya sean polares o no. Recristalizado en hexano se le obtiene con una alta pureza. Funde a $42^\circ C$.



El espectro de IR. (espectro 1) muestra todas las bandas que es razonable esperar,[†] por ejemplo la banda de tensión C-N en $1635cm^{-1}$ y la banda de flexión fuera del plano del enlace Car-H en $855cm^{-1}$. En la mayoría de los casos la posición de las bandas coincide con las publicadas en la literatura.⁽⁵⁰⁾ Es notable el que la banda correspondiente a la vibración de tensión del grupo O-H aparece en $2600cm^{-1}$ y no alrededor de $3500cm^{-1}$ como suele hacerlo, esta posición de baja energía ha sido atribuida a la formación de un puente de hidrógeno intramolecular en las salicilideniminas libres (figura 4).

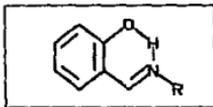
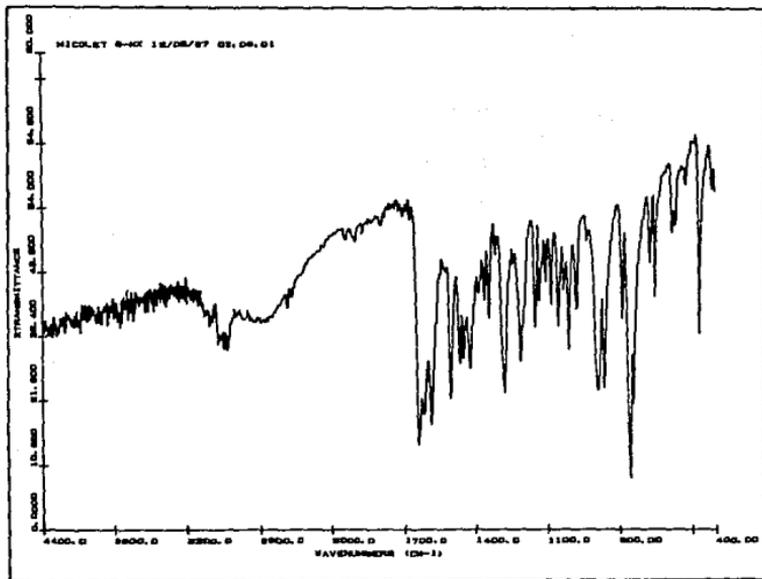


Figura 4. Puente de Hidrógeno en una salicilidenimina.

[†] Consultarse la tabla 1, en la página 81.

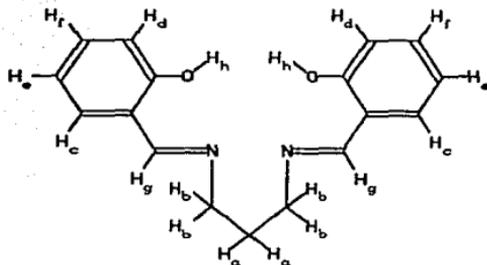
Resultados y Discusión



Espectro 1. IR. de H_2sal_2tm 9.

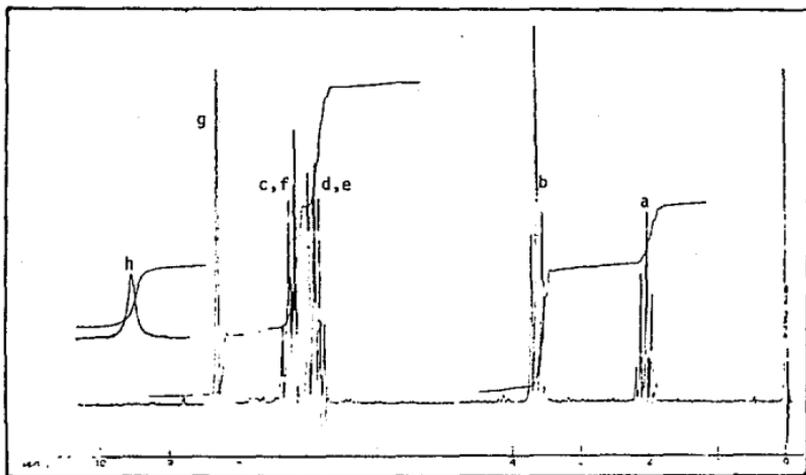
El espectro de R.M.N.¹H (espectro 2) es congruente con la estructura del compuesto, en él aparecen claramente definidas las señales correspondientes los protones alifáticos y aromáticos, así como la de los protones fenólicos.

Resultados y Discusión



Desplazamiento Químico δ (ppm)

a	b	c	d	e	f	g	h
2.0	3.7	7.3	6.9	6.9	7.3	8.3	11.1



Espectro 2. R.M.N. ^1H de $\text{H}_2\text{sal}_2\text{tm } 9$.

Resultados y Discusión

El espectro de masas (espectro 3) muestra un patrón de fragmentación acorde con el reportado para compuestos similares, como el H_2sal_2 en $26^{(29,45)}$. Se distingue al ión molecular de $M/Z=282$. Los fragmentos más importantes son los característicos de los anillos aromáticos sustituidos, de $M/Z=65$ y $M/Z=77$.

No se ha encontrado dentro de la literatura consultada ninguna propuesta de mecanismos que expliquen la formación de los iones fragmento detectados. Los mecanismos de fragmentación deben proceder por dos rutas principales, una a partir de la ionización de un átomo oxígeno y otra a partir de la ionización de uno de los nitrógenos. Algunos de los iones fragmento se forman por rearrreglos cíclicos entre el oxígeno y los carbonos de la porción alifática de la molécula (figuras 5, 6 y 7).

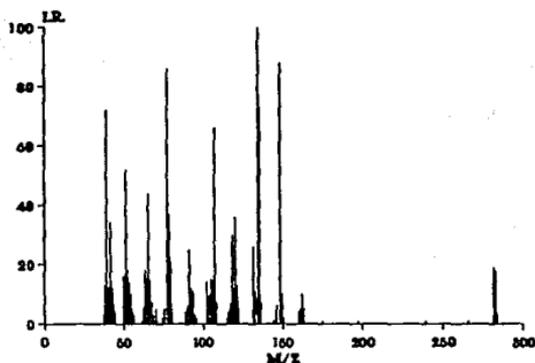
Mientras más grande es la porción alifática que queda en estos iones fragmento, menor es la probabilidad de que se formen, esto se refleja en la intensidad relativa de los picos correspondientes en el espectro. La formación del ión de $M/Z=160$ es tan poco probable que apenas se detecta.

Otros mecanismos implican la simple ruptura de la cadena alifática (figura 8).

La gran facilidad con la que se forman iones fragmento de $M/Z=134$ explica por qué aparece en esa posición el pico base del espectro.

Un caso especial lo representan los iones de $M/Z=135$ y 121 , pues su formación solo puede explicarse mediante rearrreglos en los que el nitrógeno sustrae un hidrógeno de la cadena alifática.

Resultados y Discusión



Iones fragmento:

M/Z	Composición del ión	Intensidad Relativa
77	$[C_6H_5]^+$	86
107	$[C_7H_7O]^+$	77
120	$[C_7H_8NO]^+$	36
121	$[C_7H_7NO]^+$	13
132	$[C_8H_8NO]^+$	11
134	$[C_8H_8NO]^+$	100
135	$[C_8H_9NO]^+$	73
148	$[C_9H_{10}NO]^+$	88
160	$[C_{10}H_{10}NO]^+$	2
162	$[C_{10}H_{12}NO]^+$	10
282	$[C_{17}H_{18}N_2O_2]^+$	19

Espectro 3. Masas de H_2sal_2 tm.

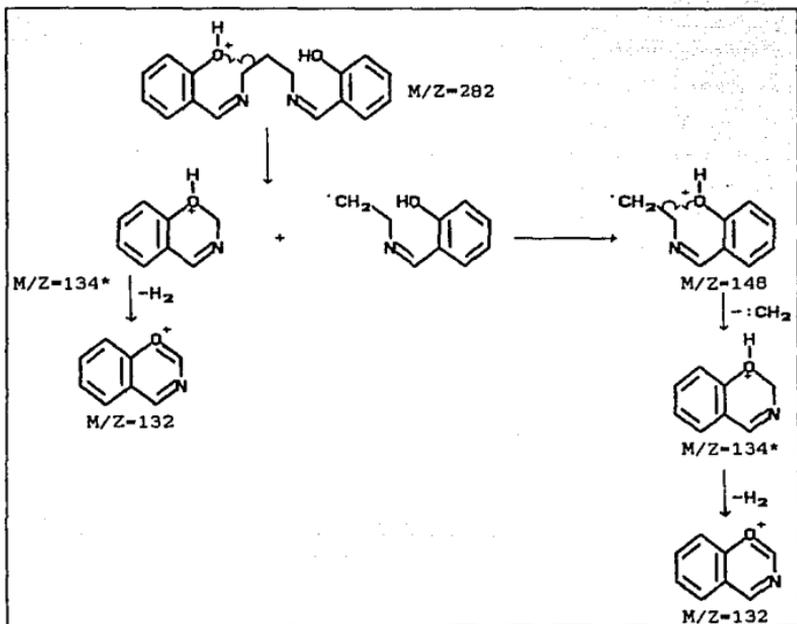
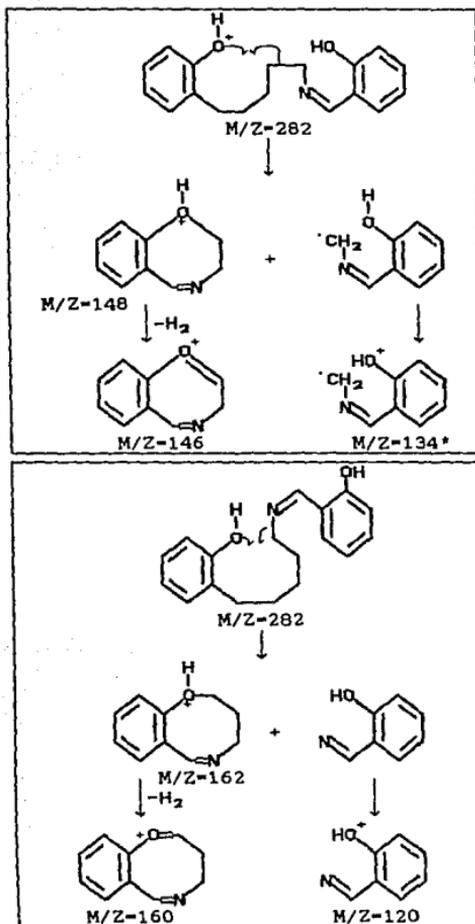


Figura 5. Mecanismo de fragmentación del H₂sal₂tm 9 a partir de la ionización del oxígeno.



Figuras 6 y 7. Mecanismos de fragmentación del H₂sal₂tm 9 a partir de la ionización del oxígeno.

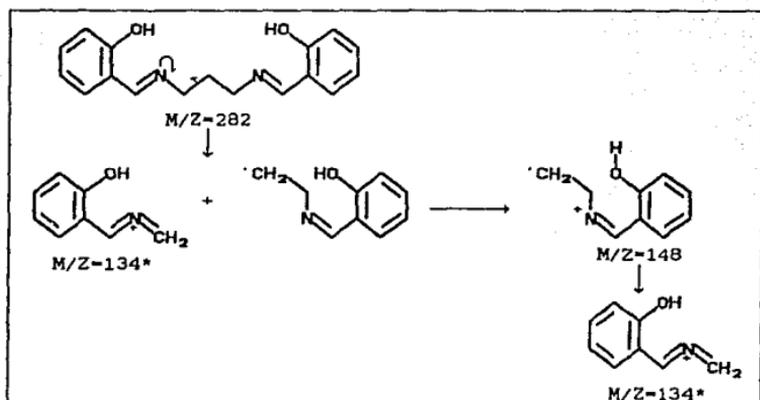


Figura 8 mecanismo de fragmentación del H_2sal_2tm 9 a partir de la ionización del nitrógeno.

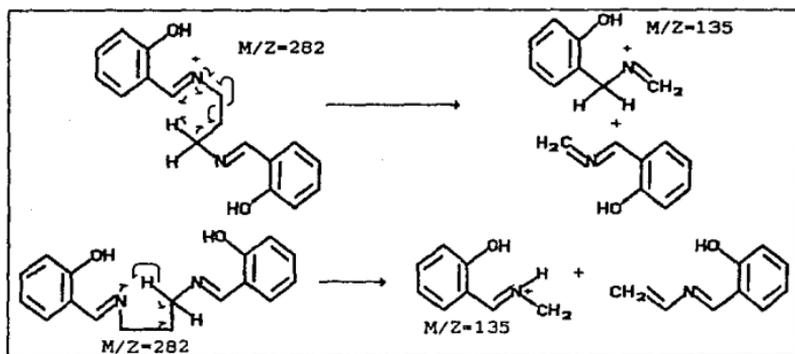


Figura 9. Dos mecanismos de fragmentación del H_2sal_2tm a partir de la ionización del nitrógeno.

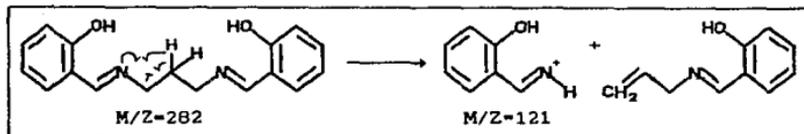


Figura 10. Formación del ión fragmento de M/Z-121.

Para la formación del ion de M/Z-135 hay dos posibles mecanismos, ninguno de ellos es completamente satisfactorio. En el primero a la vez que el adquiere un electrón nitrógeno cede otro, en el segundo mecanismo la conformación que adopta el ión molecular está demasiado forzada (figura 9). El caso del ión con M/Z-121 es parecido (figura 10).

El espectro de absorción en UV.-V. del ligante disuelto en DMF (espectro 4) muestra dos absorciones intensas en 314nm ($\epsilon \approx 13,000$) y 266nm ($\epsilon \approx 18,000$). La posición de estas bandas corresponde prácticamente a la que se informa que se observa en otros disolventes. Estas bandas han sido atribuidas a transiciones del tipo $\pi \rightarrow \pi^{*(5,7)}$

Resultados y Discusión

En disolventes como metanol se observa una banda ancha adicional en $\sim 400\text{nm}$. Algunos autores⁽⁵⁾ atribuyen esta banda a una transición $n \rightarrow \pi^*$, con base en:

-que la banda se desplaza a más alta frecuencia en medio ácido, "un comportamiento típico de una transición $n \rightarrow \pi^*$ ";

-y que es afectada por la naturaleza del disolvente, siendo notoria en disolventes que son capaces de formar puentes de hidrógeno con el ligante, alcoholes por ejemplo, y prácticamente desaparece en disolventes que no lo hacen, como el hexano.

Una interpretación diferente⁽⁶⁾ considera que el ligante se encuentra en equilibrio entre las formas fenol-imina y ceto-enamina (figura 11).

La primera absorbería en $310\text{-}320\text{nm}$ y $240\text{-}255\text{nm}$, la segunda en $390\text{-}410\text{nm}$ y $275\text{-}285\text{nm}$. Una disolución del ligante mostraría las cuatro bandas, pero con diferente intensidad, dependiendo de la forma que predomine.

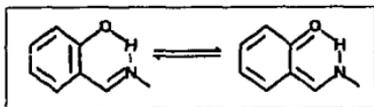
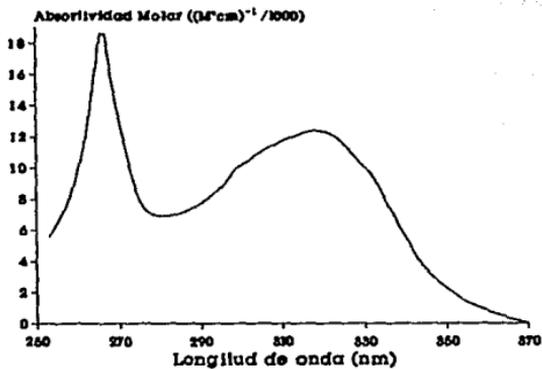


Figura 11. Equilibrio entre las formas fenol-imina y ceto-enamina de una salicilidenimina.

Resultados y Discusión



λ (nm)	266	314
ϵ ($M \cdot cm$) ⁻¹	18000	13000

Espectro 4. UV.-V. de H₂sal₂tm 9.

El complejo protonado $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{sal}_2\text{tm})_3](\text{PF}_6)_2$

La reacción entre el $\text{H}_2\text{sal}_2\text{en}$ 26, análogo del $\text{H}_2\text{sal}_2\text{tm}$ 9, y las sales de níquel (II), independientemente del anión y el disolvente empleados, produce el compuesto $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{en})]$ 1, el cual se identifica fácilmente por el color rojo de sus disoluciones, este es el color característico de los compuestos en el que el níquel posee una geometría cuadrada con el metal en el plano. El empleo de una sal cuyo anión es una base, acetato por ejemplo, hace más rápida la reacción; no obstante el $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{en})]$ también puede obtenerse a partir de bases más débiles como el nitrato y el cloruro[†].

En contraste la reacción con el $\text{H}_2\text{sal}_2\text{tm}$ se inicia con una marcada intensificación del color verde de la mezcla, comparado con el color inicial de la disolución de níquel, después aparecen nuevos productos[‡].

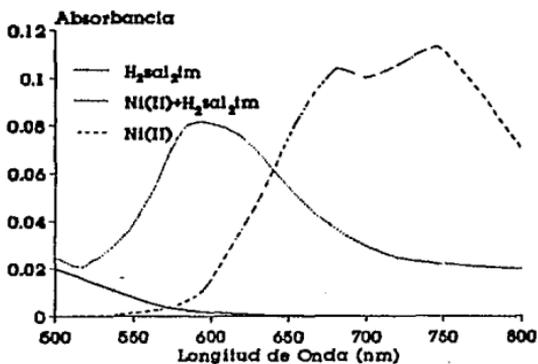
Se estudió espectrofotométricamente la reacción entre el nitrato de níquel (II) y el $\text{H}_2\text{sal}_2\text{tm}$ en etanol, con el propósito de establecer si el efecto observado en la coloración de la mezcla se debe a la existencia de alguna interacción entre metal y ligante en estas condiciones.

[†]Véase la página 6, en el capítulo "Antecedentes".

[‡]Véase la página 46, en el siguiente apartado.

Resultados y Discusión

El espectro de una mezcla 1:1 del metal y el ligante es completamente diferente al del ligante o el metal separados (espectro 5), esto es indicativo de que en la disolución se forma una nueva especie, cuyo máximo de absorción está en 590nm.. Se intentó aplicar el método de las variaciones continuas (también llamado de Job)⁽²⁾ para conocer la composición de dicha especie; pero la curva de absorbancia corregida en función de la fracción molar del metal es irregular y presenta su máximo antes de que la composición de la mezcla sea 1:1. tal comportamiento puede deberse a que se forma no una sola especie en la disolución sino varias, es decir que pueden existir los complejos del tipo: $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{sal}_2\text{tm})_n]^{2+}$ con n igual a 1, 2 ó 3.



Espectro 5. UV.-V. de la mezcla de H₂sal₂tm y Ni(NO₃)₂.

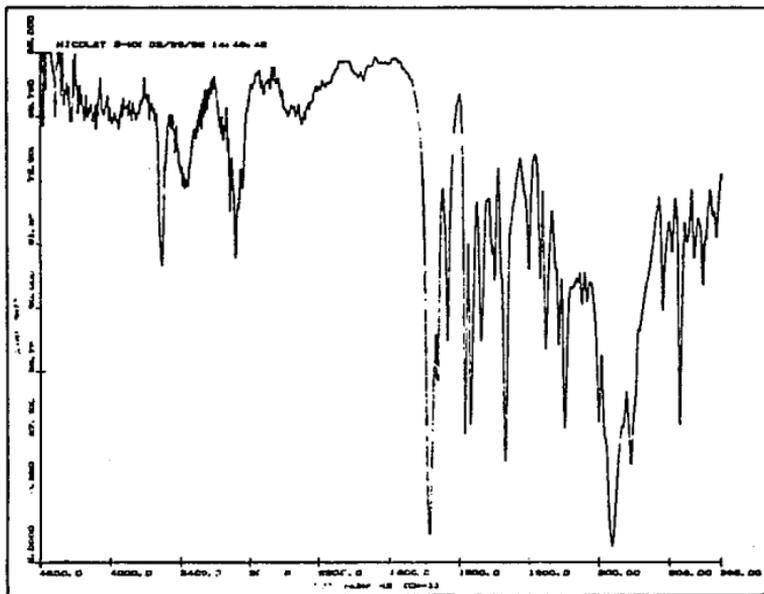
Resultados y Discusión

Podría averiguarse cuántas especies se forman si se conociera el número de puntos isobésticos que presentan los espectros de las mezclas metal-ligante; pero el ligante absorbe intensamente en el ultravioleta, por poseer anillos aromáticos, estrechando considerablemente el intervalo de trabajo, de hecho tan sólo se observó un punto isobéstico.

Se intentó aislar alguna de estas especies incluyendo en el medio de reacción aniones grandes que permitieran "anclarlas", se probó con tetrafenilborato y hexafluorofosfato de amonio. Únicamente se tuvo éxito con el segundo cuando el ligante se encontraba en proporción 2:1 al metal; con una mayor cantidad de ligante se requirió un gran volumen de disolvente y se hizo difícil aislar un producto puro.

El producto es un sólido de color verde, muy soluble en etanol; recristalizando en la mínima cantidad de disolvente se obtiene como cristales de color verde intenso. Su espectro en infrarrojo (espectro 6) muestra gran similitud con el del ligante protonado, en especial las bandas en 680 y 740cm^{-1} , una de las cuales debe corresponder a la vibración de tensión del enlace C-O. Esto sugiere que el ligante se ha coordinado al metal por los nitrógenos, siendo esto un hecho del que se tienen pocos antecedentes en la literatura;^{(52) †} pero con otros ligantes.

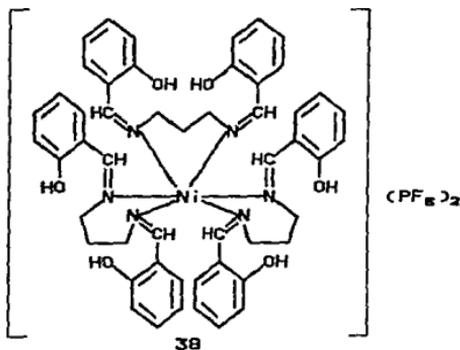
† Véase la página 9, en el capítulo "Antecedentes".

Espectro 6. IR. de $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{sal}_2\text{tm})_3](\text{PF}_6)_2 \cdot 4\text{EtOH}$. 38'

Adicionalmente se observan, en el mismo espectro dos bandas anchas en 3350 y 2400cm^{-1} y una más fina e intensa en 3550cm^{-1} . Estas bandas se asignan a tres grupos diferentes de enlaces O-H. La banda de más baja posición parece indicar la existencia de enlaces por puente de hidrógeno.

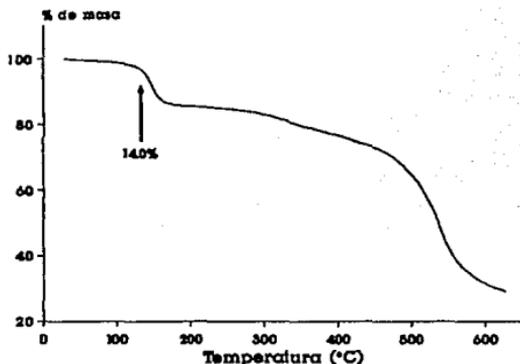
Resultados y Discusión

Este producto cambia de color al paso del tiempo a café oscuro, el cambio se hace más rápido al calentarlo. El color verde original se restituye con tan sólo añadir unas gotas de etanol. El análisis elemental[†] del producto café corresponde a la composición: $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{sal}_2\text{tm})_3](\text{PF}_6)_2$ **3B** y el del producto verde a la misma estructura; pero incluyendo cuatro moléculas de etanol por molécula de complejo, en el cristal: $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{sal}_2\text{tm})_3](\text{PF}_6)_2 \cdot 4\text{EtOH}$ **3B'**. El momento magnético del níquel es congruente con la coordinación octaédrica esperada ($\mu_B f = 3.05\text{MB}$).



[†] Consúltense la tabla 2, en la página 82.

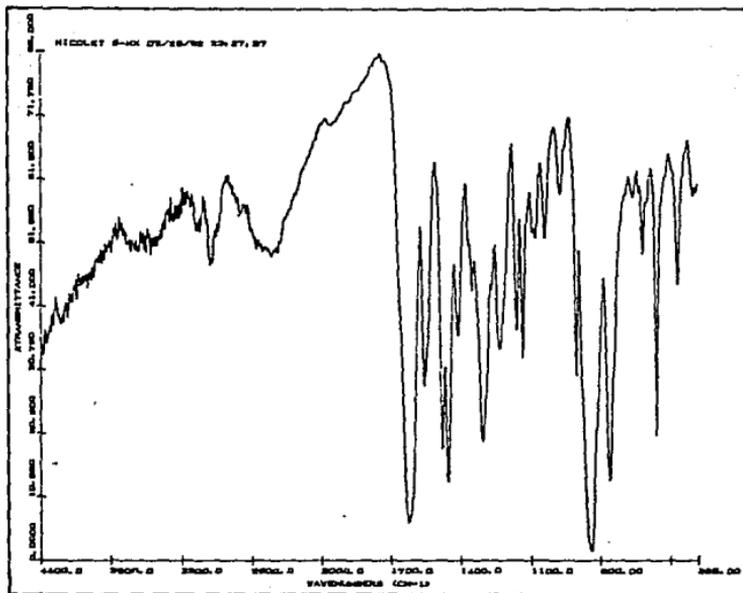
[‡] El compuesto **3B'** tendría la misma estructura que **3B**, el apóstrofo indica que tan sólo se trata de una variante con disolvente en el cristal.



Termograma 1. $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{sal}_2\text{tm})_3](\text{PF}_6)_2 \cdot 4\text{EtOH}$. 3B'

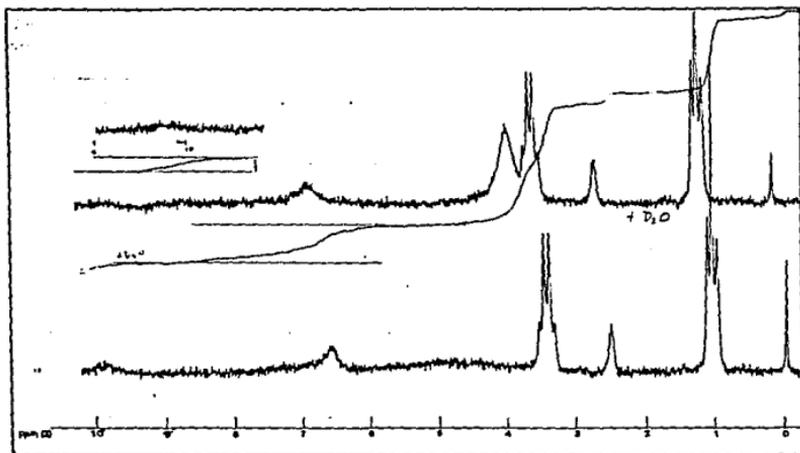
El espectro de IR. del producto café (espectro 7) cambia poco respecto del de su predecesor, es notoria la desaparición de la banda en 3550cm^{-1} , se puede suponer que corresponden a los O-H de las moléculas de etanol.

El termograma del producto café (termograma 1) muestra una pérdida de masa inicialmente lenta, atribuible a humedad en la muestra, a 150°C hay un brusco salto indicando una pérdida de masa que, se puede pensar, corresponde a las cuatro moléculas de etanol por molécula del complejo café (teóricamente 13.55%, observado 14.0%).

Espectro 7. IR.: de $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{sal}_2\text{tm})](\text{PF}_6)_2$ 3B.

El producto verde es soluble en DMSO, pero las disoluciones son de color café. Empleando ese disolvente ahora deuterado se pudo obtener un espectro de R.M.N.¹H (espectro 8), en él se observa el patrón característico del etanol y una serie de señales anchas y de baja intensidad, tal y como se ha observado en otras moléculas orgánicas coordinadas a átomos de níquel paramagnético.⁽²⁴⁾ Es de esperar que si el etanol está presente en el material original, al disolverlo en un líquido que es un buen

Resultados y Discusión

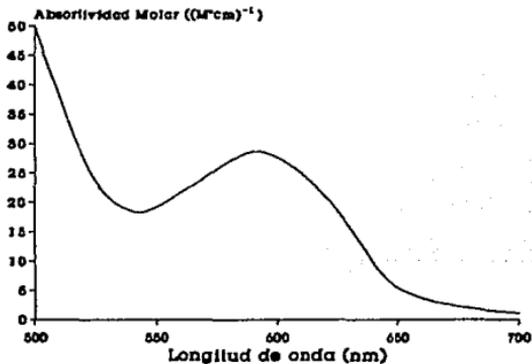
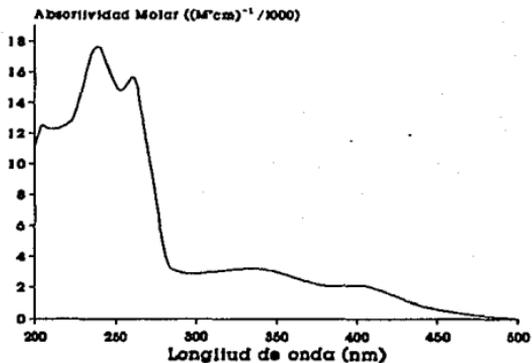


Espectro S. R.M.N. ^1H de $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{sal}_2\text{tm})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot 4\text{EtOH}$. 38°

donador electrónico será desplazado por éste, el cambio de coloración así parece confirmarlo. Por lo tanto el espectro debe corresponder al del etanol libre más el del ligante unido al metal.

Por supuesto los espectros UV.-vis de ambos productos en EtOH son idénticos (espectro 9). En la zona del visible aparece el máximo en 590nm, si como parece indicarlo el método de variaciones continuas ese máximo corresponde a la especie 1:1 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{sal}_2\text{tm})]^{2+}$ esto significa que el producto aislado se disocia muy fácilmente en disolución. En la zona del ultravioleta el espectro se torna extremadamente complicado y no es fácil interpretarlo.

Resultados y Discusión



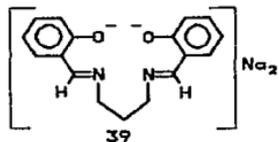
λ (nm)	205	240	260	340	405	590
ϵ ($M \cdot cm^{-1}$)	12500	17500	16000	3500	2200	30

Espectro 9. UV.-V. de $[Ni(H_2sal_{2tm})_3](PF_6)_2$ 3B.

Las especies polinucleares
 $\{Ni[Ni(sal_2tm)](NO_3)_2\}$ Y
 $\{Ni[Ni(sal_2tm)]_2(NO_3)_2\}$

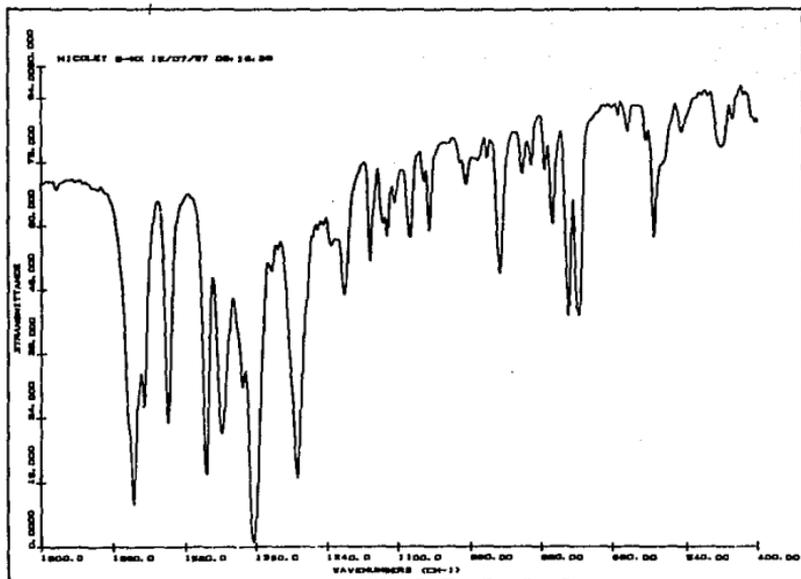
Se había observado que de una mezcla 1:1 de ligante protonado y nitrato de níquel, disueltos en acetona, se formaba en el transcurso de una media hora un precipitado de color verde-grisáceo. Este producto al ser lavado con etanol daba un color verde al líquido y en su lugar quedaba un polvo gris. Repitiendo la reacción con exceso de metal se encontró que la intensidad del color verde en el producto original y en el etanol de lavado es proporcional a la cantidad de metal usado como reactivo.

El sólido gris pudo ser obtenido en forma cristalina al emplear etanol como disolvente de los reactivos. Las reacciones se repitieron con el ligante desprotonado en forma de sal disódica (Na_2sal_2tm 39) y en estos casos se obtuvo $[Ni(sal_2tm)]_2$.



Resultados y Discusión

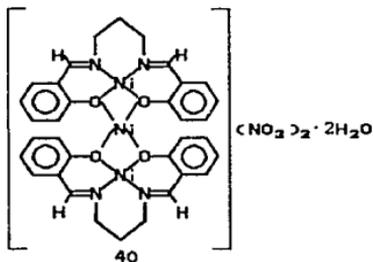
El espectro IR. del sólido gris cristalino (espectro 10) muestra dos absorciones en 1380 y 1300cm^{-1} , que son atribuibles a la presencia de nitrato coordinado,⁽⁹⁾ y una banda ancha en 3400cm^{-1} que puede deberse al enlace O-H de agua presente en el material.



Espectro 10. IR. de $(\text{Ni}\{\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})\text{l}_2(\text{NO}_3)_2\} \cdot 2\text{H}_2\text{O} 40$.

Resultados y Discusión

El análisis elemental de esta sustancia[†] no permite una interpretación sencilla. Se propusieron varias composiciones y se compararon los porcentajes teóricos, en cada caso, con los valores experimentales. La mejor opción fué una especie trinuclear, $(\text{Ni}[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]_2(\text{NO}_3)_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 40, análoga a aquellas que se forman con cationes como los lantánidos[‡]. En el momento en que se escribe este trabajo no se dispone de suficientes elementos para afirmar categóricamente que esta es la identidad del producto aislado; pero tampoco para descartarla. Se ha tomado esta composición como una hipótesis de trabajo. los siguientes resultados se discuten sobre esta base.



Este sólido gris es insoluble en etanol, acetona, cloroformo, benceno y hexano, solamente es soluble en disolventes que son buenos donadores, como DMSO y DMF, en este último su conductividad corresponde a la de un electrolito 1:2. Esto es

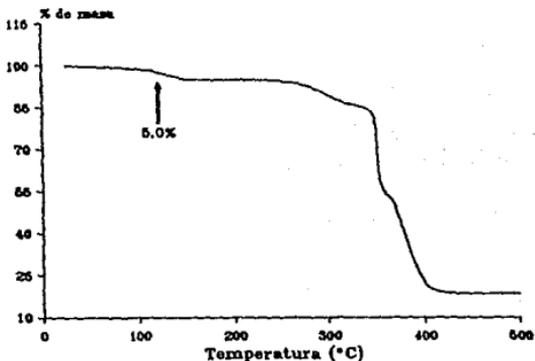
[†] Consúltase la tabla 2, en la página 82.

[‡] Véase la página 22, dentro del capítulo "Antecedentes".

Resultados y Discusión

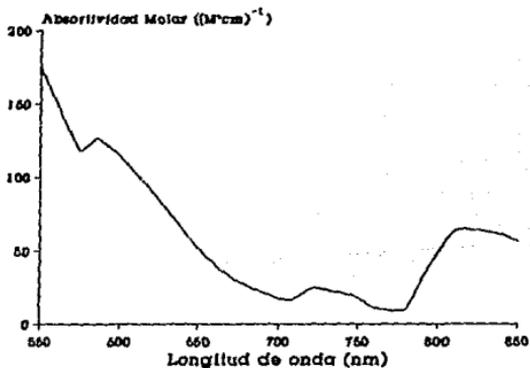
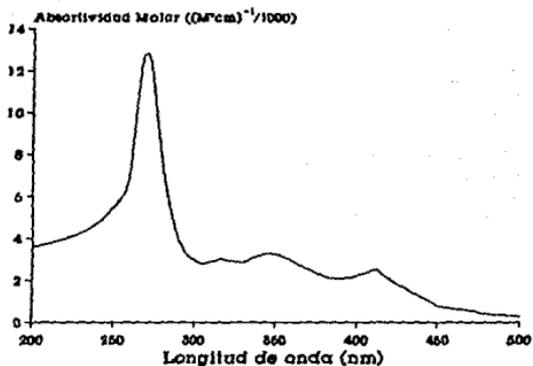
indicativo de que los nitratos se separan del material cuando éste se disuelve, aún cuando el espectro IR. indica la posibilidad de que se encuentren coordinados. De las disoluciones pueden recuperarse cristales del compuesto original.

El análisis termogravimétrico (termograma 2) mostró que a 150°C hay una pérdida de masa congruente con las dos moléculas de agua (teóricamente 4.0%, observado 5.0%). Dada la temperatura de la pérdida, es factible que el agua también se encuentre coordinada. A partir de 300°C hay descomposición de la muestra.



Termograma 2. $(\text{Ni}(\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm}))_2(\text{NO}_3)_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. 40

Resultados y Discusión

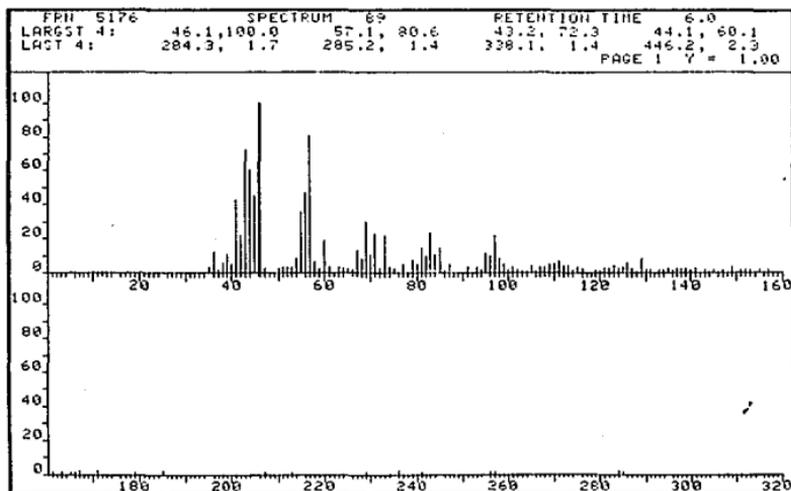


λ (nm)	270	317	346	412	585	725	810
ϵ ($M \cdot cm$) ⁻¹	13000	3000	3500	2500	130	25	65

Espectro 11. UV.-V. de $(Ni[Ni(sal_2tm)l_2(NO_3)_2] \cdot 2H_2O)_{40}$.

Resultados y Discusión

Su espectro UV.-V., en disolución con DMF, (espectro 11) muestra el patrón correspondiente al $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})] 2^{\dagger}$ en la zona del ultravioleta y en la zona del visible unos máximos adicionales, de baja intensidad, que pueden deberse a la existencia de un átomo de níquel (II) con una esfera de coordinación diferente a la que posee el metal en 2; pero cuya naturaleza y geometría no puede precisarse mientras no se tenga acceso a la región del IR. cercano.



Espectro 12. Masas de $(\text{Ni}[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$. 40

[†]Para una discusión detallada del espectro de este tipo de compuestos puede consultarse la página 10 del capítulo "Antecedentes" y, más específicamente, la página 66 del presente capítulo.

Resultados y Discusión

El espectro de masas (espectro 12) no muestra ningún fragmento relacionado con una especie trinuclear, la mayor parte de los fragmentos detectados poseen una M/Z menor a 140, el ión molecular de $[\text{Ni}(\text{sal}_2)]_2$ de M/Z=338 apenas se detecta; aparentemente la especie trinuclear se descompondría antes de pasar a la fase gaseosa.

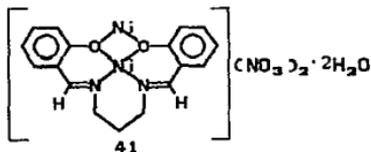
El producto es paramagnético, a partir de la composición propuesta 40, el momento magnético efectivo total es de 4.5MB. Considerando que los tres átomos de níquel (II) sean paramagnéticos, el momento magnético efectivo de cada uno es 1.5MB, un valor demasiado bajo y que sugiere la existencia de acoplamientos entre los centros metálicos. En la literatura se informa que en este tipo de compuestos la geometría del metal en el bis-salicilideniminato no se altera, por lo que se conserva su diamagnetismo original[†]. De ser realmente paramagnéticos los tres metales esto significaría que la geometría del centro metálico en el $[\text{Ni}(\text{sal}_2)]_2$ se encuentra alterada, un comportamiento diferente al que hasta ahora se ha publicado.

De ser válida la composición propuesta, no es posible todavía saber con exactitud cuál sería la estructura de la especie trinuclear 40 en sólido, no se puede saber a cuál átomo de níquel se unirían el agua y el nitrato y si éste actúa como ligante

[†] Consúltese la página 22 en el capítulo "Antecedentes".

monodentado o bidentado. Menos fácil aún es saber si la especie trinuclear se conservaría como tal en la disolución, la conductividad muestra que los nitratos abandonarían la esfera de coordinación, el espectro UV.-V. sugiere que también sería separado el átomo de níquel coordinado a las moléculas de $[Ni(sal_2tm)]$ 2. No es posible llegar a conclusión definitiva con los resultados de los que se dispone hasta ahora.

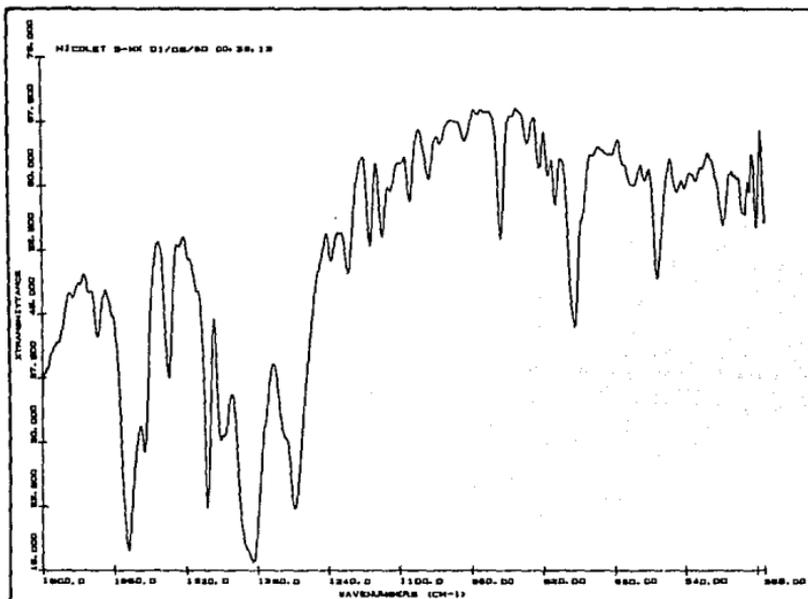
Efectuando la reacción entre ligante protonado y metal, con un gran exceso del segundo, en acetona se aisló un producto cuyo análisis elemental correspondería al compuesto binuclear $\{Ni[Ni(sal_2tm)](NO_3)_2\} \cdot 2H_2O$ 41[†], un polvo de color verde-gris cuando está fresco y que al secarse adquiere un tono amarillento. Su espectro de IR. (espectro 13) es muy similar al del supuesto trinuclear, con ligeras variaciones en la posición de algunas bandas[‡]. El momento magnético efectivo de cada átomo metálico es un poco más alto que en la especie trinuclear 40 ($\mu_{ef}=1.98MB$); pero aún muy bajo para un níquel paramagnético normal.



[†] Consúltense la tabla 2 en la página 82.

[‡] Consúltense la tabla 1 en la página 81.

Resultados y Discusión

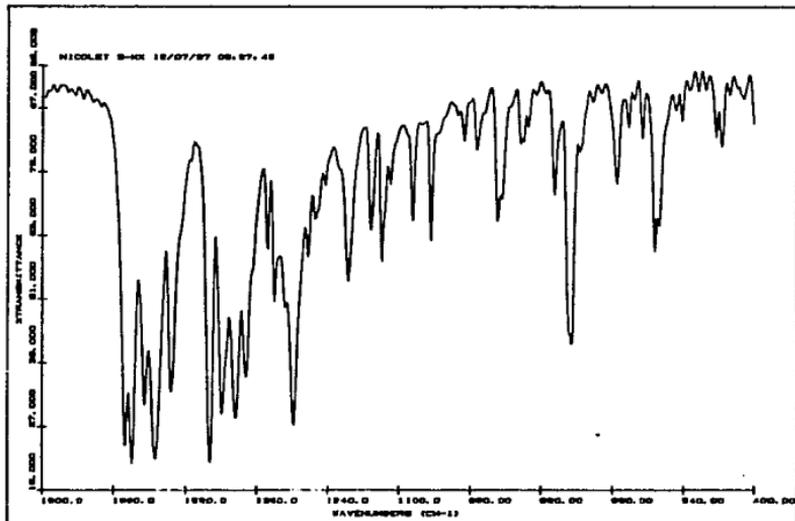


Espectro 13. IR. de $(\text{Ni}[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})](\text{NO}_3)_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 41.

A partir del acetato de níquel (II) se aisló un producto de composición probable $(\text{Ni}[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]_2(\text{CH}_3\text{COO})_2)$ 42. A la fecha tan sólo se dispone de su análisis elemental, espectro IR. y momento magnético efectivo, su extrema insolubilidad en los

Resultados y Discusión

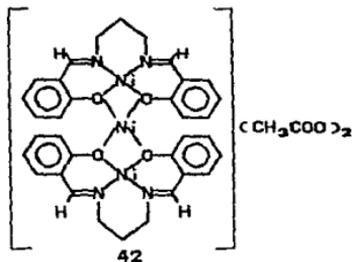
disolventes comunes no permite ampliar su caracterización.[†] En el espectro IR. (espectro 14) se distinguen las bandas de tensión del enlace C-O del acetato, la simétrica en 1475cm^{-1} y la asimétrica en 1576cm^{-1} .[‡] El momento magnético efectivo de cada níquel es muy parecido al del análogo con nitratos, 40, 1.58.



Espectro 14. IR. de $\{\text{Ni}[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]_2(\text{CH}_3\text{COO})_2\}$. 42

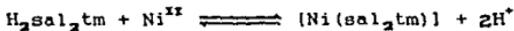
[†] Consultese la tabla 2 en la página 82.

[‡] Consultese la tabla 1 en la página 81.



El hecho de que los compuestos aquí descritos no fueran obtenidos a partir de la sal del ligante llevó, en un principio, a considerar la posibilidad de que en ellos el ligante permaneciera protonado. Posteriormente éstos pudieron ser preparados a partir de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})] 2$ y la correspondiente sal de níquel (II) en acetona, con lo que se descartó tal hipótesis.

El comportamiento observado puede interpretarse entonces como consecuencia de la cinética de formación del $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ a partir del $\text{H}_2\text{sal}_2\text{tm}$ 9. La formación del $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ requiere de la desprotonación completa del ligante, que debe ser muy lenta en presencia de una base tan débil como lo es el ión nitrato.



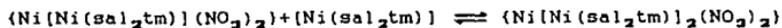
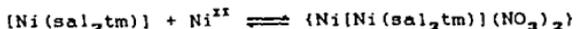
De hecho, las reacciones de desprotonación son mucho más lentas que las correspondientes de protonación.⁽⁵⁵⁾

Quizás la especie $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{sal}_2\text{tm})]^{2+}$, detectada en disolución sea un intermediario.[†]

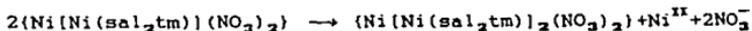
[†]Véase la página 38 dentro del presente capítulo.

Resultados y Discusión

A medida que el $\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})$ se va formando se encuentra con una gran cantidad de níquel (II) que aún no reacciona, formándose entonces las especies binuclear y trinuclear, que precipitarían mezcladas. Su formación se ve aún más favorecida por la hidrólisis que sufre el ligante como consecuencia de la liberación de protones al medio, de hecho de la mezcla de reacción se aisló nitrato de trimetilendiamonio como subproducto de la reacción, lo cual deja una mayor cantidad de níquel disponible, así:



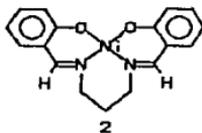
Al lavar con etanol el compuesto binuclear reacciona liberando níquel.



Estas consideraciones permiten explicar lógicamente los fenómenos observados.

El complejo $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$

La primera noticia que se tiene de este compuesto está en la tesis doctoral de C. H. Barkelew en 1944, fue utilizado en trabajos como el de N. F. Hall en 1951; pero el primer informe de su preparación fue publicado por Holm en 1960 como parte de un estudio espectroscópico de complejos de cobre (II) y níquel (II) con bis-salicilideniminas.^(25,26)



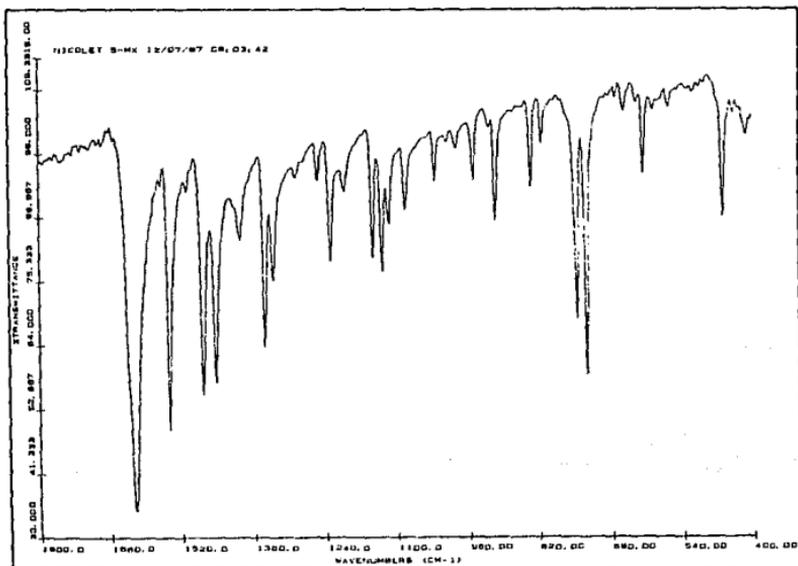
En el presente trabajo se encontró que el método más rápido y de mejor rendimiento consiste en hacer reaccionar la sal sódica del ligante con el níquel en disolución; pero la preparación de tal compuesto es muy complicada. La obtención de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ por deshidratación de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{H}_2\text{O})]$ 41 es un método más conveniente, aunque es más laborioso.

El $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ es de color café, lo mismo como sólido cristalino que en disolución. Se disuelve en la mayoría de los disolventes orgánicos, a excepción de tetracloruro de carbono y hexano. El sólido sublima a partir de 290°C y descompone a 380°C , estos datos fueron corroborados mediante termogravimetría.

Su espectro de IR. (espectro 15) se distingue de aquél del $\text{H}_2\text{sal}_2\text{tm}$ por la desaparición de las bandas del O-H en la región de 3500cm^{-1} y el desplazamiento de la banda del C=N de 1635cm^{-1} a

Resultados y discusión

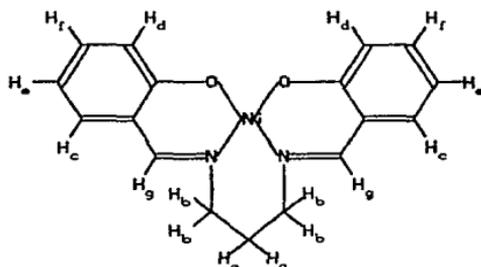
1615cm^{-1} , este efecto es atribuible al debilitamiento del enlace que se da como consecuencia de la deslocalización de carga a través del metal mencionada por autores como Brown.⁽⁷⁾ La misma causa debe tener la modificación drástica de la banda del enlace C-O, aunque su posición no ha sido nunca establecida con certeza[†], tentativamente se ha asignado a esta vibración la banda en 1355cm^{-1} .



Espectro 15. IR. de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})] 2$.

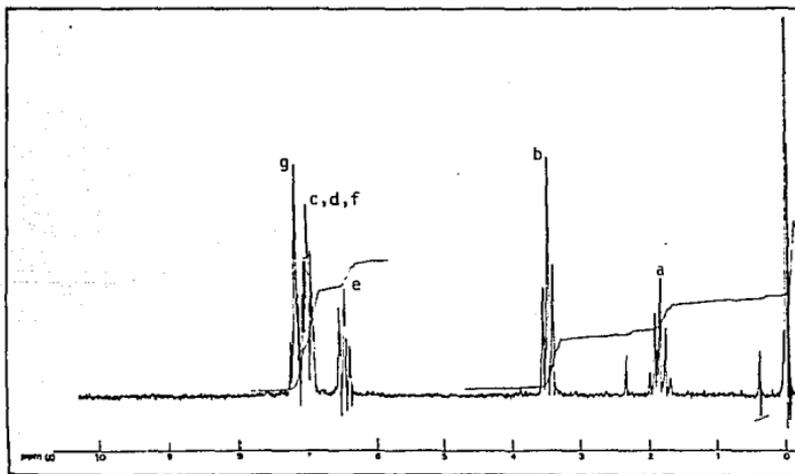
[†] Consulte la página 13, en el capítulo "Antecedentes".

Resultados y discusión



Desplazamiento Químico δ (ppm)

a	b	c	d	e	f	g
1.8	3.5	7.0	7.0	6.5	7.0	7.2



Espectro 16. R.M.N. ^1H de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]_2$.

Resultados y discusión

En el espectro de R.M.N. ^1H (espectro 16), respecto del espectro del $\text{H}_2\text{sal}_2\text{tm}$ [†], las señales de los protones alifáticos se desplazan 0.2ppm a campo más alto, conservando la multiplicidad y el valor de la constante de acoplamiento ($J=7\text{Hz}$).

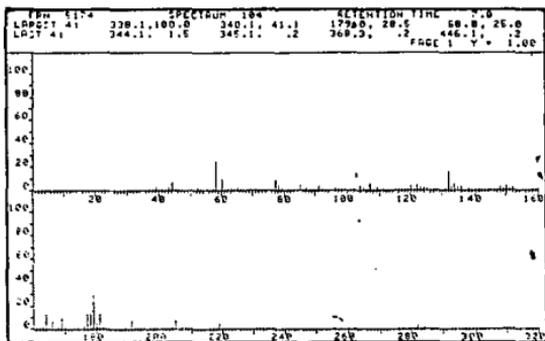
La señal de los protones en los grupos azometino se desplazan hasta 7.2 ppm, la señal del protón en posición orto- al oxígeno en el anillo aromático llega a 6.5ppm mientras que el resto de los protones del anillo se agrupa alrededor de 7.0ppm. Todo esto parece confirmar que la deslocalización de carga se da principalmente en los anillos que se forman al unirse el ligante con el metal.

En el espectro de masas (espectro 17) aparecen nuevamente los iones debidos a la fragmentación del ligante; pero ahora con una intensidad relativa sensiblemente menor. La ruptura del ligante por mecanismos como los antes descritos se dificulta pues está coordinado al metal. El ión molecular pasa a ser el pico base del espectro. Los principales isótopos del metal son el Ni^{58} y el Ni^{60} , con abundancias relativas del 67.8% y 26.16%, respectivamente. Así la intensidad relativa de sus señales hace fácil distinguir qué fragmentos contienen al metal.

Estudiando iones metaestables Gilbert⁽²⁹⁾ propuso una secuencia de fragmentación para el $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{en})]$ 1, correlacionando sus resultados con el espectro obtenido se ha propuesto una para $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ 2 (figura 12).

[†] Consultese la tabla 9, en la página 88.

Resultados y discusión

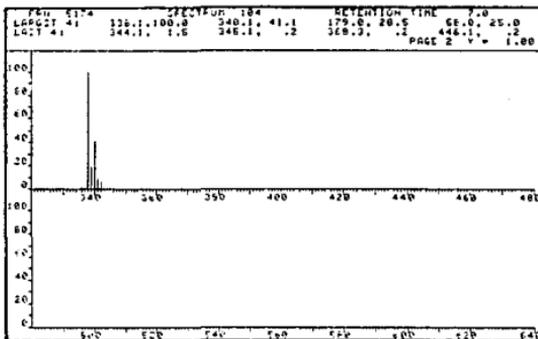


Iones fragmento:

M/Z	Composición del ión	Intensidad relativa
58	[Ni ⁵⁸] ⁺	25
60	[Ni ⁶⁰] ⁺	10
77	[C ₆ H ₇] ⁺	5
107	[C ₇ H ₇ O] ⁺	3
121	[C ₇ H ₇ NO] ⁺	1
132	[C ₈ H ₈ NO] ⁺	15
134	[C ₈ H ₈ NO] ⁺	3
135	[C ₈ H ₈ NO] ⁺	2
148	[C ₈ H ₁₀ NO] ⁺	2
162	[C ₁₀ H ₁₂ NO] ⁺	1
164	[C ₇ H ₈ ONi ⁵⁸] ⁺	13
166	[C ₇ H ₈ ONi ⁶⁰] ⁺	5
169	[C ₁₇ H ₁₈ N ₂ O ₂ Ni ⁵⁸] ²⁺	10
170	[C ₁₇ H ₁₈ N ₂ O ₂ Ni ⁶⁰] ²⁺	4
178	[C ₇ H ₈ NONi ⁵⁸] ⁺	13
179	[C ₇ H ₈ NONi ⁶⁰] ⁺	28.5

Espectro 17. Masas de [Ni(sal₂tm)]₂ (Primera Parte).

Resultados y discusión



Iones fragmento:

M/Z	Composición del ión	Intensidad relativa
181	$[C_7H_7NONi^{60}]^+$	13
191	$[C_8H_7NONi^{58}]^+$ ó $[C_7H_8N_2ONi^{58}]^+$	7
193	$[C_8H_7NONi^{60}]^+$ ó $[C_7H_8N_2ONi^{60}]^+$	2
205	$[C_8H_8NONi^{58}]^+$	7
207	$[C_8H_8NONi^{60}]^+$	2
219	$[C_{10}H_{11}NONi^{58}]^+$ ó $[C_8H_8N_2ONi^{58}]^+$	5
221	$[C_{10}H_{11}NONi^{58}]^+$ ó $[C_8H_8N_2ONi^{58}]^+$	1
338	$[C_{17}H_{16}N_2O_2Ni^{58}]^+$	100
340	$[C_{17}H_{16}N_2O_2Ni^{60}]^+$	42

Espectro 17. Masas de $[Ni(sal_{2m})] 2$ (Segunda Parte)

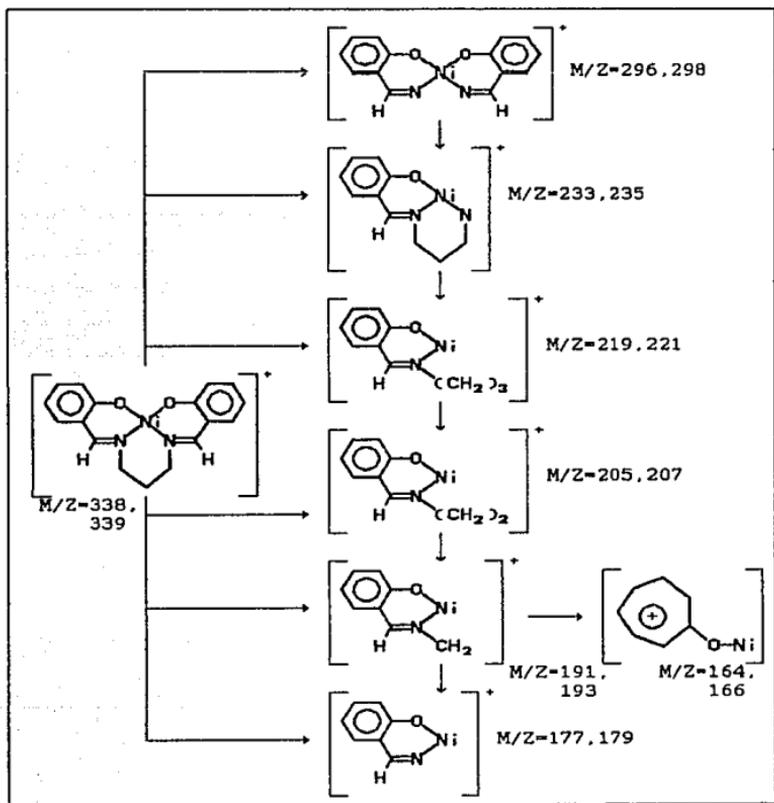


Figura 12. Secuencia de fragmentación del $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]^{2+}$ propuesta a partir de los trabajos de Gilbert⁽²³⁾ con $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{en})]$.

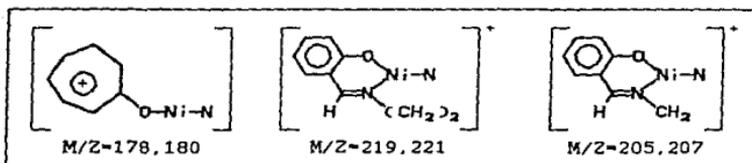


Figura 13. iones fragmento que contienen un átomo de nitrógeno unido al metal.

El ión de $M/Z=296,298$ apenas fue detectado mientras que el de $M/Z=233,235$ no lo fué. Se detectó un fragmento de $M/Z=178,180$, que puede tener una estructura de ión tropilo con un oxígeno, un nitrógeno y un níquel, esto es un indicio de la existencia de iones formados por un fragmento de salicilidenimina coordinada al níquel y éste con un nitrógeno (figura 13). En principio estos iones adicionales se confunden fácilmente pues la masa de un nitrógeno es la misma de un metileno.

Un fragmento cuya existencia no se puede explicar de manera sencilla tiene $M/Z=179,181$ (figura 14).

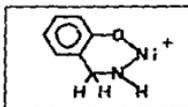
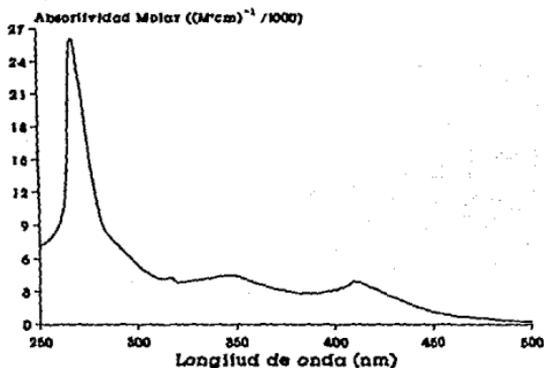


Figura 14. Estructura propuesta del ión fragmento de $M/Z=179,181$.

Resultados y discusión



λ (nm)	268	317	348	413	580
ϵ (M·cm) ⁻¹	26000	4300	4500	4000	75

Espectro 18. UV.-V. de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})] 2$ en DMF.

El espectro UV.-V. de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$, en DMF, es similar al que se informa que se observa en otros disolventes (espectro 18). El hombro que se observa en el visible aparece en 580nm en este disolvente. Se obtuvo también el espectro en cloroformo, en este caso el hombro apareció en 590nm, las intensidades son prácticamente iguales. Este desplazamiento de un disolvente a otro se puede interpretar como indicio de que existe al menos una débil interacción entre la DMF y el complejo.[†]

[†] Véase la página 22, en el capítulo "Antecedentes".



Figura 15. Conformaciones del puente alifático de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]_2$ propuestas por Holm.⁽²⁴⁾

En 1960 Holm preparó los complejos de cobre (II) y níquel (II) con bis-salicilideniminatos que contenían dos, tres y cuatro metilenos en el puente. Observó que el hombro en el espectro de absorción en el visible, de estos compuestos, se desplazaba hacia longitudes de onda mayores conforme se incrementaba la longitud del puente, siendo el efecto más notorio con los compuestos de cobre (II). Se conocen resultados similares en los complejos de níquel con puentes de cinco a doce metilenos. Holm interpretó este corrimiento al rojo como resultado del debilitamiento del campo de los ligantes; pero sin poder precisar la causa de esto. Propuso una explicación atribuyendo el efecto a la conformación del puente. Manteniendo la simetría del compuesto el puente de metilenos podría asumir una de dos conformaciones (figura 15).

La conformación I es aquella en la que las repulsiones interatómicas son mínimas y, asumiendo que las longitudes de enlace son las más comunes, la distancia N-N en $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{en})]_2$ sería 2.5Å tal y como sucede en la estructura de $[\text{Co}(\text{sal}_2\text{en})]_2$, conocida por Holm. En II los enlaces C-C han rotado 55° , en estas condiciones la distancia N-N sería de aproximadamente 3.5Å, esta

conformación incrementaría la distancia metal-nitrógeno con el consecuente debilitamiento del campo de los ligantes. El estudio de la estructura de estos compuestos podría ayudar a esclarecer esta situación, aún cuando las observaciones que se hacen en el sólido no corresponden necesariamente a la situación en la disolución.

La estructura del $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})] \cdot 2$ fue publicada en primera instancia por Drew⁽¹⁵⁾ en 1985, en el presente trabajo se efectuó una redeterminación, alcanzándose un mejor valor para el parámetro R ($R=0.055$ en la estructura de Drew y $R=0.039$ en esta redeterminación). Los resultados de ambos trabajos coinciden cualitativamente; la presente discusión se hace a partir de los obtenidos en la redeterminación. La estructura de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{en})]$ ha sido objeto de varios estudios, con el propósito de comparar los resultados obtenidos se consultó el más reciente.⁽¹⁶⁾

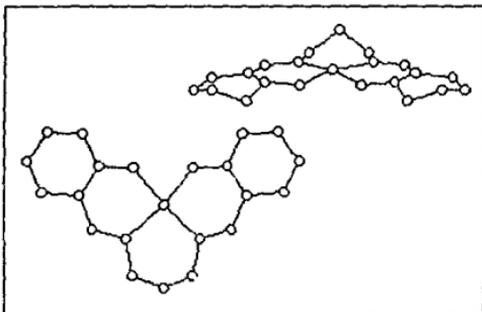


Figura 16. Dos vistas de la estructura de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})] \cdot 2$ obtenida en el presente trabajo.

Resultados y discusión

A semejanza de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{en})]$ 1, el $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ 2 es una molécula plana y simétrica. el metal y el carbono de enmedio del puente se encuentran en un plano de reflexión cristalográfico (figura 16). El metal muestra una coordinación pseudoplanar, con los cuatro átomos donadores formando un plano, pero con el níquel 0.128(1)Å fuera de él; en $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{en})]$ el centro metálico tiende a poseer una geometría tetraédrica. En $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ las distancias metal-oxígeno, 1.855(8)Å, son equiparables mientras que las distancias metal-nitrógeno, 1.907(9)Å, son ligeramente mayores que en $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{en})]$, 1.855(2)Å y 1.853(2)Å. En $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{en})]$ la distancia entre los nitrógenos es 2.53Å y en $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ es 2.85Å, sí hay un incremento en la separación de los nitrógenos de un complejo al otro; pero menor que el sugerido por Holm y la conformación del puente se asemeja más a I. Así el debilitamiento del campo de los ligantes sería causado por el

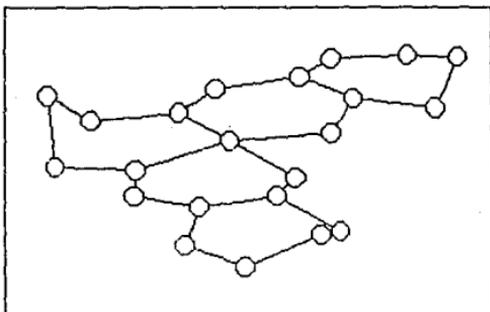


Figura 17. Distorsión de los anillos aromáticos en la estructura de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ 2.

efecto combinado del alejamiento de los nitrógenos y la ligera distorsión de la geometría del centro metálico.

Los anillos aromáticos del ligante se muestran distorsionados, los átomos de carbono están acomodados tendiendo a una conformación de tipo silla. Un resultado similar se ha encontrado en los anillos del $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{en})]$, con tendencia a la adquisición de una conformación de tipo bote, y ha sido considerado como un efecto de la coordinación con el metal (figuras 17 y 18).

En la estructura de $(\text{NH}_4)[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{en})](\text{BF}_4) \cdot 3\text{THF}^{\dagger}$ la tendencia del complejo de níquel a formar dímeros se conserva, las moléculas de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{en})]$ se distribuyen también por pares (figura 19); pero la distancia intermetálica crece a 3.35Å. En $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ la distancia es aún mayor, 3.369(1)Å, y en la celda

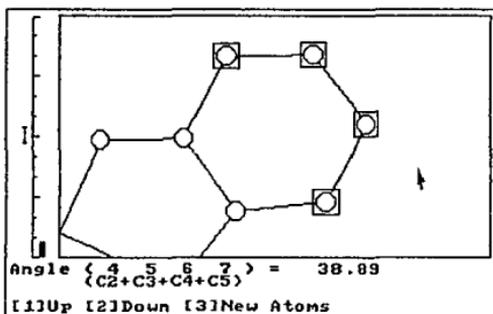


Figura 18. Medición del ángulo diedro definido por cuatro de los átomos de un anillo aromático de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ 2.

[†]Véanse páginas 9 y 22 en el capítulo "Antecedentes".

cristalina se observa que todos los átomos de níquel salen del plano de coordinación en la dirección positiva del eje Z; lo que indica que prácticamente no existe interacción metal-metal.

Las moléculas de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ en el cristal se disponen de manera que se forman capas. En el plano X-Y las moléculas se orientan todas con los oxígenos en la misma dirección sobre el eje Y. Pero, en dirección de el eje Z, en la capa superior, los oxígenos se encuentran en sentido contrario (figura 20).

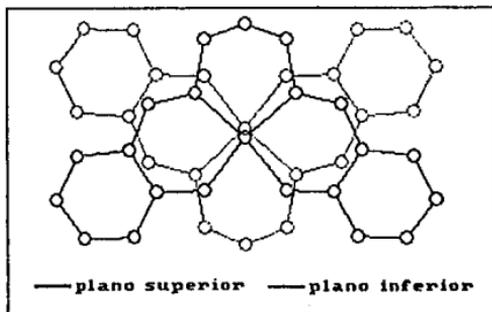


Figura 19. Disposición de dos moléculas de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ 2 adyacentes en el cristal.

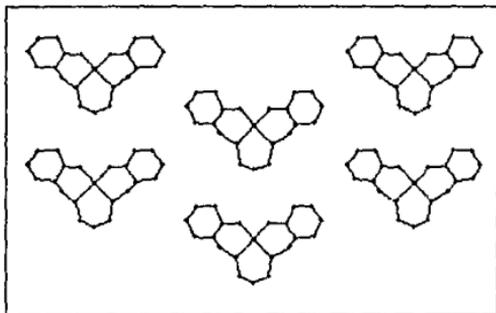
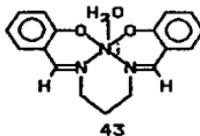


Figura 20. Arreglo de las moléculas en una capa del cristal de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]_2$ sobre el plano x-y.

El complejo $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{H}_2\text{O})]$

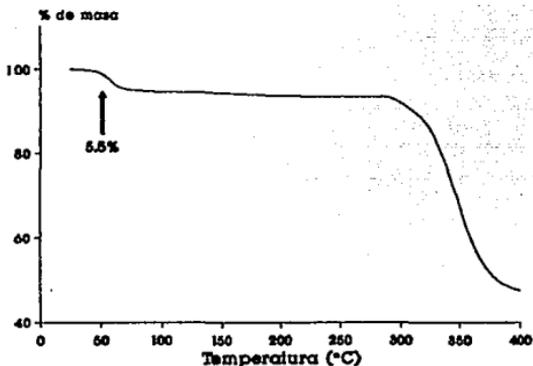
$[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{H}_2\text{O})]$ 43 es un sólido verde, insoluble en agua. Al disolverlo en disolventes orgánicos adquiere una coloración café. de estas disoluciones siempre se aísla $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ 2; al ser inestable en disolución no fué posible estudiar el espectro de absorción UV.-V. Es paramagnético, con un $\mu_{\text{ef}} = 3.2$ MB a 20°C , magnitud correspondiente a dos electrones desapareados en el níquel (II).



El calentamiento provoca un oscurecimiento súbito a 60°C , sublima a 290°C y descompone a 380°C . El análisis termogravimétrico (termograma 3) mostró que a los 60°C pierde la masa correspondiente a una molécula de agua por molécula de complejo (teórico 5.04, observado 5.5%), así es lógico que sus propiedades coincidan con las de el $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$. Pero el sólido oscuro obtenido de esta manera rehidrata lentamente cuando se enfría, $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ no se hidrata en el aire.

La labilidad del agua hace que el espectro de masas sea idéntico al $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$.

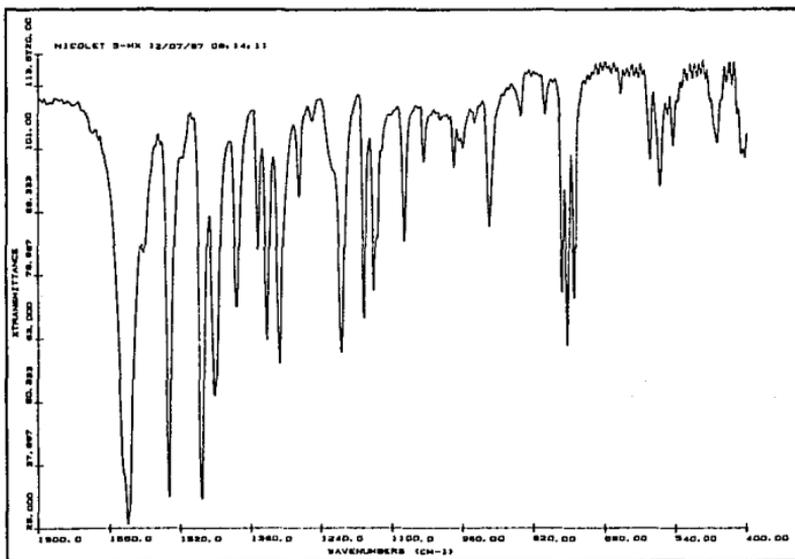
Resultados y discusión



Termograma 3. $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{H}_2\text{O})]$ 43.

En el espectro de IR. (espectro 19) la banda del enlace C=N se ha desplazado a 1625cm^{-1} , el incremento en el número de onda, de 10cm^{-1} , respecto al $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ puede deberse al incremento de densidad electrónica en el enlace por la entrada del agua a la esfera de coordinación.[†]

[†] Consúltase la tabla 1, en la página 61.



Espectro 19. IR. de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{H}_2\text{O})]$ 43.

Este compuesto fué obtenido de diferentes maneras:

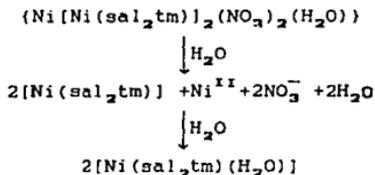
1. Por la reacción de una sal de níquel con el ligante, protonado 9 o como sal sódica, suspendido en agua. El rendimiento es muy bajo, tal vez por hidrólisis del ligante.

2. Suspendiendo en agua cristales de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ 2, la hidratación es muy lenta, tarda días en completarse.

3. Por adición de agua a las disoluciones de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$, una pequeña cantidad de agua favorece la cristalización, con una cantidad grande el producto precipita.

4. Suspendiendo en agua el compuesto con el ligante protonado, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{sal}_2\text{tm})_3(\text{EtOH})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot 4(\text{EtOH})$ 38' ó $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{sal}_2\text{tm})_3](\text{PF}_6)_2$ 38, en este caso el producto se obtiene mezclado con ligante protonado y no es fácil purificarlo.

5. A partir de las especies binuclear $\{\text{Ni}[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})](\text{NO}_3)_2\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 41 y trinuclear $\{\text{Ni}[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]_2(\text{NO}_3)_2\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 40, suspendiéndolas en agua y con unas gotas de metanol para facilitar su humectación. En el transcurso de la reacción se observa la presencia de un intermediario de color café oscuro, aún no aislado que ha estabilizado durante unos minutos al agregar a la suspensión un tensoactivo no iónico (Tritón X-100). Se propone un mecanismo según el cual el intermediario sería $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$:



La obtención de cristales únicos de este compuesto hizo posible la determinación de su estructura mediante la difracción de rayos X. La preparación de estos cristales no es sencilla, su calidad depende en extremo de las condiciones en que se forman.

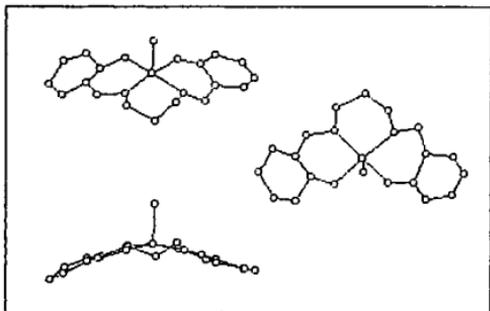


Figura 21. Tres vistas de la estructura de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{H}_2\text{O})] 43$.

El cristal empleado en el estudio presentaba un desorden en la posición del átomo C17, sus coordenadas aparecen duplicadas[†] en consecuencia la precisión de la determinación se vió afectada, aún así el valor de R es bueno ($R=0.050$).

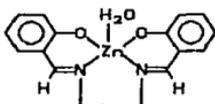
El resultado confirmó que el níquel está pentacoordinado, exhibiendo una geometría de pirámide cuadrada ligeramente distorsionada, con la molécula de agua en la posición apical. La porción del $\text{sal}_2\text{tm}^{2-}$ ya no es plana y deja de ser simétrica (figura 21). Esto conduce a la existencia de enantiómeros, ambos dentro de la celda unitaria.

Las distancias metal-ligante son mayores que en el complejo anhidro (2.0Å en promedio), siguiendo la tendencia observada en otros complejos pentacoordinados de níquel (II).⁽⁵⁴⁾ Los átomos

[†]Véase la tabla 9, en la página 108.

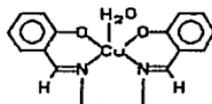
Resultados y discusión

donadores del sal_2tm forman un plano, la desviación más grande de este plano es 0.05(3)Å, el metal está 0.237(8)Å fuera del mismo. Se conocen compuestos semejantes con otros metales, como $[\text{Zn}(\text{sal}_2\text{en})(\text{H}_2\text{O})]$ 44 y $[\text{Cu}(\text{sal}_2\text{pn})(\text{H}_2\text{O})]$ 45 (29). En este último caso el metal sale 0.2Å del plano y el agua se encuentra a 2.53Å del metal.



$[\text{Zn}(\text{sal}_2\text{en})(\text{H}_2\text{O})]$

44



$[\text{Cu}(\text{sal}_2\text{pn})(\text{H}_2\text{O})]$

45

En el caso del $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{H}_2\text{O})]$ la distorsión de los anillos aromáticos es sensiblemente menor, también tendiendo a la conformación de silla (figura 22).

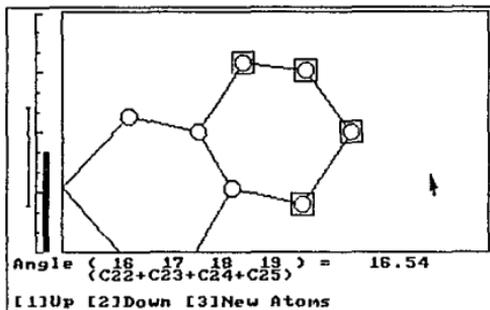


Figura 22 Medición del ángulo diedro definido por cuatro átomos en un anillo aromático de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{H}_2\text{O})]$. compárese con el caso del $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ (figura 18).

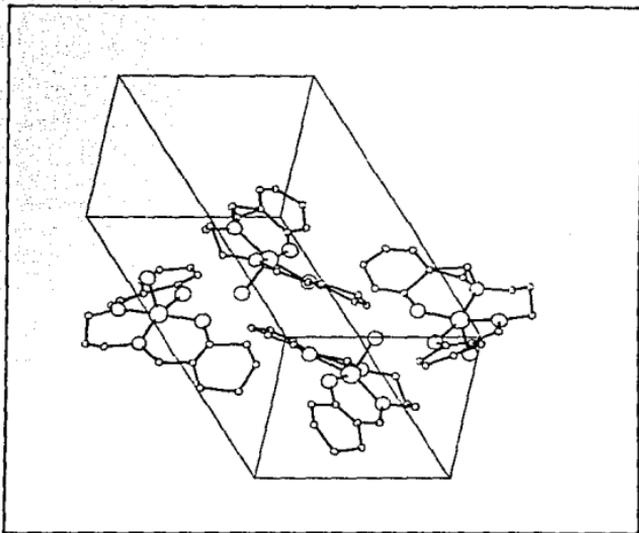


Figura 23. Celda unitaria de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{H}_2\text{O})]$ 43.

En la malla cristalina es notorio cómo la presencia de la molécula de agua se estabiliza por la formación de puentes de hidrógeno con los oxígenos de una molécula vecina (figura 23).

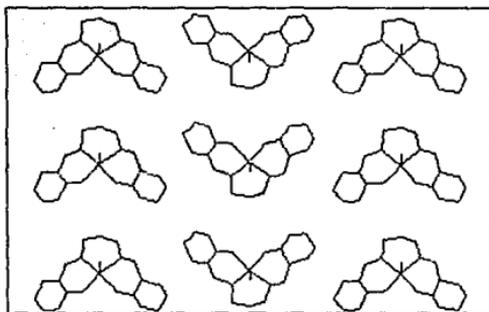


Figura 24. Disposición de las moléculas de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{H}_2\text{O})]_{43}$ en una capa orientada sobre el plano x-y.

Se observa que ahora se forman capas con las moléculas de agua tendiendo a orientarse en una misma dirección sobre el plano Y-Z; sobre el mismo plano en la capa vecina el agua se orienta en la dirección opuesta. En la dirección Z todas las moléculas se acomodan con los oxígenos del ligante en el mismo sentido; mas sobre el plano X-Y en sentidos opuestos (figura 24).

Es evidente cómo en este caso el empaquetamiento es muy diferente al del complejo anhidro. Cuando se calienta $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{H}_2\text{O})]$ se pierde la molécula de agua, pero no habría una modificación importante en la estructura del cristal, quedarían huecos que fácilmente serían reocupados por agua al enfriarse el sólido, tal como se ha observado. En el caso contrario, si se sumerge un cristal de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ en agua la hidratación es muy lenta, pues requiere de un reacomodo importante de las moléculas en el material.

Tablas comparativas

Tabla 1. Posición de las señales características en los espectros de IR.

COMPUESTO	ENLACE (MODO DE VIBRACION)					OTROS
	C-N (tensión)	C-O (tensión)	C-N (tensión)	O-H (tensión)	N-C _{as} (flexión)	
$\text{H}_2\text{sal}_2\text{tm}$	1635	1340	1212	2600	755	
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{sal}_2\text{tm})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot 4(\text{EtOH})$	1625	1300	1200	3550 3350 2400	765	840 P-F (tensión)
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{sal}_2\text{tm})_2](\text{PF}_6)_2$	1625	1295	1225	3550 2400	765	840 P-F (tensión)
$[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$	1615	1355	1230		730 750	
$[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{H}_2\text{O})]$	1625	1330	1200	3500*	755 750 745	
$[\text{Ni}[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2]$	1618	1300	1187	3500*	764	1576 C-O (tensión asimétrica) 1475 C-O (tensión simétrica)
$[\text{Ni}[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})](\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1630	**	1195	3350	760	1390 N-O (tensión) 1305 N-O (tensión)
$[\text{Ni}[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1618	**	1205	3400	765 745	1387 N-O (tensión) 1300 N-O (tensión)

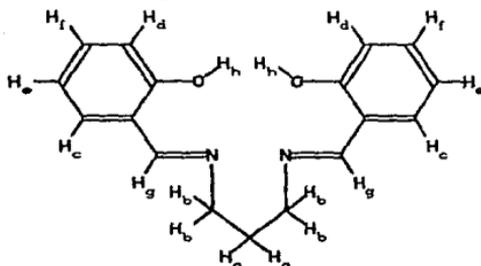
* banda poco definida. ** banda ocultada por otras señales.

Resultados y discusión

Tabla 2. Algunas propiedades de los compuestos estudiados.

COMPUESTO	Análisis Elemental Valor Experimental (Valor Teórico)			COLOR	Conductividad Molar $\mu\text{ef}(\text{MB})$ (disolvente).
	%C	%N	%H		
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{sal}_2\text{tm})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot 4\text{EtOH}$	52.10 (51.35)	05.93 (06.09)	05.61 (05.70)	verde	5.01 68 (EtOH)
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{sal}_2\text{tm})_2](\text{PF}_6)_2$	49.47 (51.23)	06.14 (07.03)	04.18 (04.55)	café	3.05 69 (EtOH)
$[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$	61.31 (60.22)	07.56 (08.26)	04.74 (04.76)	café	diamag.
$[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{H}_2\text{O})]$	57.65 (57.18)	06.11 (07.85)	04.65 (05.09)	verde.	3.31
$[\text{Ni}[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$	51.61 (53.39)	06.03 (06.55)	04.39 (04.48)	verde oscuro	1.58
$[\text{Ni}[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})](\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	34.87 (36.61)	08.99 (10.04)	03.46 (03.61)	verde-gris	1.98 140 (DMF)
$[\text{Ni}[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	47.15 (45.54)	08.96 (09.37)	04.22 (04.05)	gris clero	1.51 138 (DMF)

Tabla 3. Señales en los espectros de R.M.N.¹H de H₂sal₂tm y [Ni(sal₂tm)]



Compuesto	Desplazamiento Químico							
	δ (ppm)		multiplicidad		No. de protones (integración)			
	a	b	c	d	e	f	g	h
H ₂ sal ₂ tm	2.0 ^b ₂	3.7 ^a ₄	7.3 ^a ₂	6.9 ^a ₂	6.9 ^a ₂	7.3 ^a ₂	8.3 ^a ₂	11.1 ^a ₂
[Ni(sal ₂ tm)]	1.8 ^b ₂	3.5 ^a ₄	7.0 ^a ₂	7.0 ^a ₂	6.5 ^a ₂	7.0 ^a ₂	7.2 ^a ₂	-

^aSeñal compleja.

Jalif=7Hz.

Resultados y discusión

Tabla 4. Comparación de Longitudes de Enlace (Å)

Compuesto	R	Ni-O	Ni-N	Ni-Ni'
(ref)				
[Ni(sal ₂ en)]	1	0.042	1.850(2)	1.853(2)
(27,27)			1.855(2)	1.843(2)
[Ni(npal ₂ en)]	15	0.033	1.852(2)	1.839(2)
(4)			1.847(2)	1.842(2)
[Ni(sal ₂ tm)]	2	0.055	1.845(8)	1.907(9)
(15)				3.366(1)
[Ni(sal ₂ tm)]	2	0.039	1.855(8)	1.907(9)
este trabajo				3.369(1)
[Ni(sal ₂ tm)(H ₂ O)]	43	0.050	1.972(30)	2.125(26)
este trabajo			2.020(28)	1.961(29)
			2.017(10)	
			(Ow)	

Parte Experimental

Instrumentos empleados en la caracterización

El análisis elemental de los productos fue llevado a cabo con un analizador *Perkin-Elmer 240-B*[†].

Los espectros de I.R. fueron obtenidos, en pastillas de bromuro de potasio, con un espectrofotómetro de I.R. de transformada de Fourier *Nicolet 5-MX*[†].

Los espectros de U.V.-vis. se obtuvieron en un espectrofotómetro *Perkin-Elmer 559*[†].

Los espectros de R.M.N.¹H fueron obtenidos en un espectrómetro de R.M.N. *Varian EM-390 (90MH)*.

La espectrometría de masas fué realizada en un espectrómetro *Hewlett Packard 5988a*[†] y un espectrómetro *Perkin Elmer 5985-v*^{*}.

Las determinaciones termogravimétricas se realizaron en un termoanalizador *Dupont Instruments 990*[†].

La susceptibilidad magnética de los productos fué medida mediante el método de Faraday en una balanza *Johnson-Mathey*^{*} a temperatura ambiente, en estado sólido.

[†]Facultad de Química, U. N. A. M.

^{*}Instituto de Química, U. N. A. M.

Parte Experimental

La difracción de rayos X de monocristal fué llevada a cabo en un difractómetro de cuatro círculos *Phillips PW-1100**. Los datos obtenidos de este experimento fueron analizados mediante el programa *Molecular Graphics on the IBM-PC Microcomputer* (Henkel, J. G. and Clarcke, F. H., *Academic Press, Inc.* (1985)) en una microcomputadora *Printaform 5700-20-T* PC compatible†.

Reactivos y disolventes

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ *Baker Analyzed.*

$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ *Aldrich.*

NaH *Merck*, dispersión al 60% en aceite mineral.

Salicilaldehído *Merck.*

Etilendiamina (1,2-etilendiamina) *Merck.*

Trimetilendiamina (1,3-propanodiamina) *Aldrich.*

Etol absoluto *Baker Analyzed.*

Acetona *Baker Analyzed.*

Dimetilsulfóxido *Baker Analyzed.*

Dimetilsulfóxido deuterado *Aldrich.*

Dimetilformamida *Aldrich* 99%+ grado espectroscópico.

Cloroformo *Baker Analyzed.*

Cloroformo deuterado *Aldrich.*

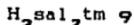
Tetrahidrofurano *Merck.*

Hexano *Baker Analyzed.*

† Facultad de Química, U. N. A. M.

* Universidad de Barcelona, España.

Síntesis de los compuestos



N,N'-trimetilen-bis(salicilidenimina)

Aspecto: cristales amarillos con forma de prisma. P.F. 42°C.

Disolvente: etanol. 20ml

Reactivos: 1.3 propanodiamina 1ml (12mmol)

salicilaldehido 2.5ml (24mmol)

Procedimiento: Se disolvió cada uno de los reactivos en 10ml de etanol a temperatura ambiente. Se mezclaron con agitación constante y calentamiento suave (40°C). El producto precipita en unos 15 minutos. Se continuó el calentamiento y la agitación por otros 15 minutos. El producto se filtró y lavó con etanol frío. Se recrystalizó en hexano.

Rendimiento: 80%.

Parte Experimental

$\text{Na}_2\text{sal}_2\text{tm}$ 39

N,N'-trimetilen-bis(salicilideniminato) de sodio.

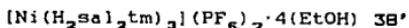
Aspecto: polvo blanco amarillento.

<u>Disolventes:</u> THF	40ml
Hexano	60ml
<u>Reactivos:</u> $\text{H}_2\text{sal}_2\text{tm}$	0.2820g (1mmol)
NaH (al 60%)	0.0400g (1mmol)

Procedimiento: los disolventes fueron secados previamente refluendolos con sodio metálico y en atmósfera de nitrógeno, usando benzofenona como indicador. El hidruro de sodio comercial se encuentra mezclado con aceite, para eliminar el aceite se lava con 20 ml de hexano seco. El hidruro sólido y el ligante disuelto en THF se mezclan bajo atmósfera de nitrógeno. La reacción es inmediata y es notoria por la liberación de hidrógeno gaseoso. A la solución resultante se le añaden 30ml de hexano. El producto precipita y entonces puede ser filtrado; se lava con hexano.

Rendimiento: 95%.

Parte Experimental



hexafluorofosfato de
tris(N,N'-trimetilen-bis(salicilidenimina)) níquel (II)
tetra(etanol-solvato)

Aspecto: cristales de color verde.

Disolvente: etanol 35ml

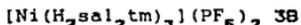
Reactivos: $\text{H}_2\text{sal}_2\text{tm}$ 1.0g (3.5mmol)

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.5g (1.75mmol)

$(\text{NH}_4)(\text{PF}_6)$ 0.58g (3.5mmol)

Procedimiento: Los reactivos se disolvieron en el etanol, con calentamiento, el ligante en 15ml y los otros reactivos en 10ml cada uno. Una vez fríos se mezclaron. La mezcla de color verde oscuro se dejó cristalizar. En tres días se formaron cristales. Se filtraron y lavaron con etanol frío.

Rendimiento: 30%.



hexafluorofosfato de
tris(N,N'-trimetilen-bis(salicilidenimina)) níquel (II)

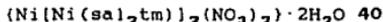
Aspecto: polvo de color café.

Reactivo: $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{sal}_2\text{tm})_3](\text{PF}_6)_2 \cdot 4(\text{EtOH})$

Procedimiento: Los cristales fueron calentados en una estufa a 150°C durante quince minutos, obteniéndose el polvo café.

Rendimiento: 100%.

Parte Experimental



bis(N,N'-trimetilen-bis(salicilideniminato) níquel (II))

bis(nitrato) níquel (II) dihidrato

Aspecto: polvo de color gris claro o cristales aciculares de color entre café claro y gris.

método 1

Disolvente: etanol 50ml

Reactivos: $(\text{Ni}[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]_2(\text{NO}_3)_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.1g

Procedimiento: El complejo se suspendió en el etanol, agitando constantemente y se filtró. El etanol adquiere una coloración verde.

Rendimiento: 60%.

método 2

Disolvente: etanol 50ml

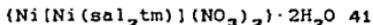
Reactivos: $\text{H}_2\text{sal}_2\text{tm}$ 0.0560g (0.2mmol)

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.0565g (0.2mmol)

Procedimiento: Los reactivos se disolvieron en 25ml de etanol, cada uno. Se mezclaron y la mezcla se dejó cristalizar en dos días aparecen los cristales, que se filtran y se lavan con etanol.

Rendimiento: alrededor de 60%.

Parte Experimental



(N,N'-trimetilen-bis(salicilideniminato) níquel (II))
bis(nitrato) níquel (II) dihidrato

Aspecto: polvo de color verde gris.

método 1

Disolvente: acetona 40ml
Reactivos: $\text{H}_2\text{sal}_2\text{tm}$ 0.03g (0.1mmol)
 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.09g (3mmol)

Procedimiento: Los reactivos se disolvieron, cada uno en la mitad del disolvente. Se mezclaron con agitación continua. En quince minutos el producto comenzó a precipitar; pero la reacción no se interrumpió sino al cabo de dos horas. El producto se filtró y lavó con acetona.

Rendimiento: 95%.

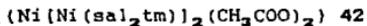
método 2

Disolvente: acetona 40 ml
Reactivos: $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ 0.0339g (0.1mmol)
 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.0582g (0.2mmol)

Procedimiento: Los reactivos se disolvieron y se mezclaron. Luego de una hora se filtró el producto y se lavó con acetona.

Rendimiento: 80%.

Parte Experimental



bis(N,N'-trimetilen-bis(salicilideniminato) níquel (II))

bis(acetato) níquel (II)

Aspecto: polvo de color verde oscuro.

Disolvente: etanol 50ml

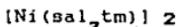
Reactivos: $\text{H}_2\text{sal}_2\text{tm}$ 0.30g (1mmol)

$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.30g (1mmol)

Procedimiento: los reactivos se disolvieron y mezclaron. La mezcla se dejó refluir 15 horas. El producto se filtró y lavó con etanol.

Rendimiento: 60%.

Parte Experimental



N,N'-trimetilen-bis(salicilideniminato) níquel (II)

Aspecto: cristales aciculares de color café.

(método 1)

<u>Disolvente:</u> Etanol	30ml
<u>Reactivos:</u> $\text{Na}_2\text{sal}_2\text{tm}$	0.3260g (1mmol)
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.2910g (1mmol)

Procedimiento: Los reactivos fueron disueltos, cada uno en la mitad del disolvente. Las disoluciones se mezclan e inmediatamente se aprecia el cambio de coloración a café. Evaporando a 10 ml y enfriando con un baño de hielo el producto precipitó. Se recristalizó en otros 30ml de etanol.

Rendimiento: 90%.

(método 2)

<u>Disolvente:</u> Etanol	25ml
<u>Reactivo:</u> $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{H}_2\text{O})]$	0.3570g (1mmol)

Procedimiento: Se calentó $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{H}_2\text{O})]$ sólido en una estufa a 100°C durante una hora. El sólido café que se obtuvo fue recristalizado en el etanol.

Rendimiento: 70%.

Parte Experimental

[Ni(sal₂tm)(H₂O)] 43

N,N'-trimetilen-bis(salicilideniminato) acuo níquel (II)

Aspecto: polvo o cristales de color verde intenso.

método 1

Disolvente: Etanol 30ml
Reactivos: [Ni(sal₂tm)] 0.3400g (1mmol)
Agua 30ml (exceso)

Procedimiento: Se disolvió el complejo en etanol. Se agregó el agua a temperatura ambiente y con agitación constante.

Rendimiento: 90%.

método 2

Disolvente: agua 50ml
Reactivos: H₂sal₂tm 0.2820g (1mmol)
Ni(NO₃)₂·4H₂O 0.2910g (1mmol)

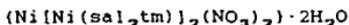
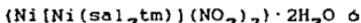
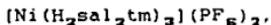
Procedimiento: Se suspendió el ligante en 30ml de agua, se adicionaron unas gotas de etanol para facilitar la humectación. Se agregó el níquel disuelto en el resto del agua. La mezcla se mantuvo agitando, a temperatura ambiente, durante tres días. El producto se filtró y se lavó repetidamente con hexano para retirar el exceso de ligante.

Rendimiento: 15%.

Parte Experimental

método 3

Reactivos: Este método consiste en el uso de uno de uno de los siguientes compuestos:



(1mmol de alguno de ellos)

agua.

50ml

Procedimiento: el complejo se suspendió en agua, con unas gotas de etanol, con agitación constante a temperatura ambiente, durante una hora. El producto obtenido se filtra y se lava con agua.

Rendimiento: es variable, depende del complejo usado, en general, es de un 75%.

Conclusiones

La búsqueda de la solución de un problema particular, el establecimiento de un método para obtener $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]_2$, derivó en la obtención y el estudio de un variado grupo de compuestos, desde el complejo inicialmente buscado hasta un complejo con el ligante protonado, pasando por especies polinucleares y una pentacoordinada (figura 25).

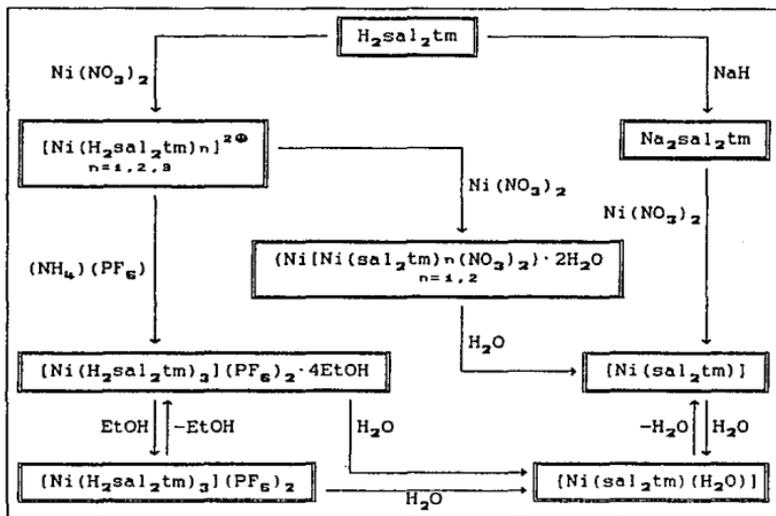


Figura 25. El sistema Ni-sal₂tm.

Conclusiones

Dicho estudio incluyó análisis elemental, susceptibilidad magnética, conductividad eléctrica en disolución, termogravimetría, métodos espectroscópicos (IR., masas, R.M.N.¹H y UV.-V.) y difracción de rayos X en algunos casos.

En el caso del H_2sal_2tm 9, el espectro de R.M.N.¹H es consistente con su estructura y los de IR., UV.-V. y masas son congruentes con los datos publicados, en el último caso se proponen algunos mecanismos de fragmentación, mecanismos respecto de los cuales hay poca información en la literatura. En éstos el ión de M/Z-134 se forma fácilmente, justificándose entonces el que sea el pico base del espectro. Algunos mecanismos incluyen rearrreglos cíclicos entre los átomos de oxígeno y los carbonos del puente alifático, mientras mayor es la porción alifática remanente menor es la probabilidad de su formación. Hay iones cuya formación no es fácil explicar, como los de M/Z-121 y 135, pero su abundancia relativa es alta y no pueden ser ignorados.

Espectrofotométricamente se observó que el ligante protonado es capaz de interactuar con el metal en disolución, formándose especies 1:1, 1:2 o 1:3. Se aisló el compuesto $[Ni(H_2sal_2tm)_3](PF_6)_2 \cdot 4EtOH$ 3B'. Su espectro de R.M.N.¹H indica que el etanol se separa al disolver el compuesto en DMSO. Así mismo el calentamiento retira al etanol produciendo $[Ni(H_2sal_2tm)_3](PF_6)_2$ 3B. El espectro IR. de estas especies sugiere que el ligante se coordina sólo por los nitrógenos.

Conclusiones

También a partir de sales de níquel (II) y el ligante protonado se obtuvieron productos que se propuso son polinucleares, una binuclear $(\text{Ni}[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})](\text{NO}_3)_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 41 y dos trinucleares $(\text{Ni}[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]_2(\text{NO}_3)_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 40 y $(\text{Ni}[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]_2(\text{CH}_3\text{COO})_2)$ 42. Su formación se interpretó como una consecuencia de la lentitud con la que se forma $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ a partir de los reactivos empleados. Todavía no puede afirmarse que esta es la identidad de los compuestos obtenidos; algunos resultados experimentales resultarían congruentes con ella, aunque otros no son concluyentes.

Al parecer 40 descompone antes de pasar a fase gaseosa, por lo que no se puede obtener un espectro de masas útil. 41 reaccionaría al lavarlo con etanol, liberando níquel y produciendo la especie trinuclear 40. No se puede precisar cuál es la estructura de estas especies. El IR. indica que los nitratos estarían coordinados. La susceptibilidad magnética de estas especies señala que todos los átomos de níquel (II) serían paramagnéticos y habría acoplamientos entre ellos, esto a su vez implicaría que la geometría del centro metálico del fragmento $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]_2$ está distorsionada. La conductividad eléctrica, en disolución, indica que se separan los iones nitrato. El espectro UV.-V. es muy similar al de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$, en el visible aparecen bandas que pueden corresponder a un níquel (II) con una geometría diferente aún no establecida.

Conclusiones

Al coordinarse el metal con el ligante para formar $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})] \mathbf{2}$ tiene lugar una redistribución de densidad electrónica, que originalmente está concentrada en los anillos aromáticos del ligante $\text{H}_2\text{sal}_2\text{tm} \mathbf{9}$; en el complejo pasa a distribuirse de manera importante sobre el centro metálico. Así lo muestran los desplazamientos de la banda del C=N en el IR., de las señales de los protones del azometino en R.M.N.¹H y las distorsiones de los anillos en la estructura cristalina.

En el espectro de masas, el ligante coordinado no se fragmenta como cuando está libre. Correlacionando los iones fragmento de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ con la secuencia propuesta para $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{en})] \mathbf{1}$ se puso de manifiesto la existencia de iones que no han sido considerados por otros autores. Comparando los espectros de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ de UV.-V. en cloroformo y en DMF se concluye que hay una asociación con este último disolvente. En este trabajo se realizó una redeterminación de la estructura cristalina de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ con un mejor valor de R que el conseguido en un trabajo publicado previamente. $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ es un complejo plano, distorsionado; no se forman dímeros en el cristal como sucede en el $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{en})]$. Esta estructura sugiere que el debilitamiento del campo de los ligantes que se ha observado al incrementar la longitud del puente de metilenos de los bis-salicilideniminatos de níquel (II) se debería al efecto combinado de la distorsión de la geometría del centro metálico y el alejamiento del metal de los átomos de nitrógeno.

Conclusiones

Mientras que, por un lado, el $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ parece ceder densidad electrónica para formar los complejos binuclear y trinucleares, es capaz de aceptarla para expandir la esfera de coordinación del metal formando la especie pentacoordinada $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{H}_2\text{O})]$ 43. Este compuesto se forma también a partir de cualquiera de los complejos incluidos en este trabajo. El centro metálico tiene una geometría de pirámide de base cuadrada, ligeramente distorsionada; la molécula completa es asimétrica, en la celda unitaria se presentan dos enantiómeros. La presencia del agua se encuentra estabilizada por la formación de puentes de hidrógeno intermoleculares en el cristal. $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{H}_2\text{O})]$ se deshidrata por calentamiento y se rehidrata al enfriarse; $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ obtenido por otros medios tarda en hidratarse aún suspendido en agua. Esto puede atribuirse al hecho de que las estructuras cristalinas de estos compuestos son diferentes.

Las conclusiones particulares a las que condujo este trabajo son limitadas por el momento. Eventualmente convendría ampliar la caracterización de los productos obtenidos incluyendo métodos como la espectroscopía UV.-V. en sólido mediante reflectancia difusa o la voltamperometría cíclica. Es recomendable también extender el estudio a otros sistemas con un puente alifático más grande, con un puente aromático y con grupos sustituyentes en los anillos aromáticos.

Conclusiones

Pero sí se ha obtenido una conclusión general: los sistemas de este tipo son extremadamente sensibles a las condiciones en que se encuentren, el disolvente, la protonación del ligante y los aniones involucrados juegan un papel determinante en el curso que puedan seguir sus reacciones.

Apéndice

Determinación de las estructuras cristalinas de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ y $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{H}_2\text{O})]$

Condiciones del experimento y tablas de resultados

Se seleccionaron un cristal tabular de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ 2 ($0.1 \times 0.1 \times 0.07\text{mm}$) y uno prismático de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{H}_2\text{O})]$ 43 ($0.1 \times 0.1 \times 0.15\text{mm}$). En ambas estructuras las dimensiones de la celda unitaria fueron determinadas a partir de 25 reflexiones ($4 \leq \theta \leq 12^\circ$) y refinadas mediante un método de mínimos cuadrados. Las intensidades fueron colectadas usando radiación de grafito $\text{Mo K}\alpha$ monocromatizada con grafito, con un ancho de barrido de 0.8° y una velocidad de $0.03^\circ/\text{seg}$. Para $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ 2 se midieron 1023 reflexiones dentro del intervalo $2 \leq \theta \leq 22.5^\circ$ y 1189 para $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{H}_2\text{O})]$ 43 en $2 \leq \theta \leq 25^\circ$. Se tomaron 334 reflexiones para el primero y 712 para el segundo aplicando la condición $I \geq 2.5\sigma(I)$. Se midieron tres reflexiones cada dos horas como control de intensidad y orientación; no se observó un decremento significativo de la intensidad. Se efectuaron correcciones por polarización de Lorenz pero no por absorción.

En ambas estructuras el átomo de níquel fue resuelto mediante el método de Patterson y el resto de los átomos distintos de hidrógeno mediante una transformada de Fourier ponderada. Ambas estructuras fueron refinadas mediante un método de mínimos

Apéndice

cuadrados de matriz completa, usando el programa SHELX76 (Sheldrick, G. M., SHELX, *A computer program for crystal structure determination*, Univ. of Cambridge, England, (1976)). La función minimizada fué:

$$\sum w ||F_o| - |F_c||^2$$

donde:

$$w = (\sigma(F_o)^2 + k|F_o|^2)^{-1}$$

k = 0.0025 y 0.0089, respectivamente.

f, f' y f'' fueron tomados de *International Tables of X-ray Crystallography*, Kynoch press, Birmingham, (1974). Al observarse el desorden en el átomo C17 de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{H}_2\text{O})]$ se tomó un factor de ocupación de 0.5 para cada posición de desorden, de acuerdo con la transformada de Fourier. La posición de los átomos de hidrógeno fué calculada y refinada con un factor de temperatura isotrópico y anisotrópico para el resto de los átomos.

Apéndice

Tabla 5. Coordenadas atómicas de [Ni(sal₂tm)].

			<p>[Ni(sal₂tm)] $C_{17}H_{15}N_2O_2Ni$ Pf: 339.05 $D_x=1.520 \text{ g cm}^{-3}$</p>	
<p>Dimensiones de la celda Ortorrómbico $a=25.077(4) \text{ \AA}$ $b=8.841(2) \text{ \AA}$ $c=6.718(2) \text{ \AA}$ $v=1489.4(6) \text{ \AA}^3$</p>				
Cmc2 ₁	Z=4	F(000)=712	Rs=0.039 (wR=0.038)	
λ (Mo K α)=0.71069 \AA		μ (Mo K α)=13.10 cm ⁻¹		288 K

(Beq= B/3 UIJ AI* AJ* AI.AJ)

ATOMO	X/a	Y/b	Z/c	Beq
Ni	0(0)	0.9851(2)	0(0)	4.83
O	0.0463(3)	0.8221(8)	-0.0183(52)	5.42
C ₁	0.0988(4)	0.8170(11)	0.0028(58)	4.65
C ₂	0.1239(5)	0.6745(13)	-0.0379(40)	4.18
C ₃	0.1790(5)	0.6708(17)	0.0253(64)	7.06
C ₄	0.2109(5)	0.3972(14)	-0.0307(78)	6.21
C ₅	0.1869(5)	0.9303(16)	-0.0234(65)	5.13
C ₆	0.1298(4)	0.9459(11)	0.0014(51)	4.26
C ₇	0.1076(4)	1.0926(12)	-0.0196(52)	4.49
N	0.0566(4)	1.1283(8)	-0.0198(60)	5.08
C ₈	0.0459(7)	1.2941(12)	-0.0452(84)	10.17
C ₉	0(0)	1.3462(17)	0.0721(39)	5.44
H ₂	0.0948(58)	0.5997(143)	-0.1089(269)	6.39
H ₃	0.1959(51)	0.6056(130)	-0.0047(500)	6.39
H ₅	0.2193(49)	1.0113(149)	-0.0901(202)	6.39
H ₇	0.1241(49)	1.1813(154)	-0.0343(334)	6.39

Tabla 6. Longitudes de enlace en [Ni(sal₂tm)] (A).

O	Ni	1.855(8)	C ₆	C ₅	1.448(18)
N	Ni	1.907(9)	C ₇	C ₆	1.418(17)
Ni	Ni	3.369(0)	N	C ₇	1.316(15)
C ₁	O	1.324(15)	C ₈	N	1.499(16)
C ₂	C ₁	1.434(17)	C ₉	C ₈	1.470(35)
C ₆	C ₁	1.379(16)	H ₂	C ₂	1.094(150)
C ₃	C ₂	1.446(26)	H ₃	C ₃	0.744(158)
C ₄	C ₃	1.398(24)	H ₅	C ₅	1.173(139)
C ₅	C ₄	1.355(19)	H ₇	C ₇	0.893(147)

Tabla 7. Angulos de enlace (grados) en [Ni(sal₂tm)]

N	Ni	O	92.6(0.4)	C ₇	N	Ni	124.3(0.8)
C ₁	O	Ni	129.9(0.8)	C ₈	N	Ni	121.6(0.9)
O	Ni	O	77.5(0.5)	C ₈	N	C ₇	114.1(1.2)
C ₂	C ₁	O	116.4(1.3)	N	Ni	N	96.2(0.5)
C ₅	C ₁	O	122.0(1.2)	C ₉	C ₈	N	112.7(2.4)
C ₆	C ₁	C ₂	118.6(1.2)	C ₈	C ₈	C ₈	103.2(3.6)
C ₃	C ₂	C ₁	112.5(1.7)	H ₂	C ₂	C ₁	108.8(7.1)
C ₄	C ₃	C ₂	116.8(2.6)	H ₂	C ₂	C ₃	138.8(7.1)
C ₅	C ₄	C ₃	115.3(1.6)	H ₃	C ₃	C ₂	118.9(16.1)
C ₆	C ₅	C ₄	122.0(1.3)	H ₃	C ₃	C ₄	101.6(14.4)
C ₅	C ₆	C ₁	118.6(1.1)	H ₅	C ₅	C ₄	102.9(6.6)
C ₇	C ₆	C ₁	122.4(0.9)	H ₅	C ₅	C ₆	132.2(6.6)
C ₇	C ₆	C ₅	117.6(1.3)	H ₇	C ₇	C ₆	129.2(8.4)
N	C ₇	C ₆	126.9(1.1)	H ₇	C ₇	N	103.9(8.4)

Tabla 8. Parámetros anisotrópicos térmicos de $\{\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})\}$

ATOMO	FACTOR DE TEMPERATURA EN LA FORMA $\exp(-2 U_{ij} H_i H_j A_i^{*2} A_j^{*2})$					
	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni	0.0400(10)	0.0286(10)	0.1149(22)	-0.0045(49)	0(0)	0(0)
O	0.0359(34)	0.0350(36)	0.1351(163)	0.0087(113)	0.0180(126)	0.0003(26)
C ₁	0.0397(64)	0.0397(58)	0.0973(124)	-0.0374(213)	0.0054(208)	-0.0024(42)
C ₂	0.0522(69)	0.0478(60)	0.0589(217)	-0.0098(87)	-0.0003(91)	0.0114(51)
C ₃	0.0537(77)	0.0683(84)	0.1463(255)	0.0055(165)	0.0575(175)	0.0175(59)
C ₄	0.0439(66)	0.0557(68)	0.1362(290)	-0.0150(154)	-0.0222(155)	0.0008(52)
C ₅	0.0474(64)	0.0779(79)	0.0699(202)	0.0053(139)	-0.0080(137)	-0.0088(54)
C ₆	0.0553(64)	0.0455(53)	0.0612(118)	-0.0140(155)	-0.0503(178)	-0.0039(45)
C ₇	0.0480(59)	0.0337(54)	0.0889(157)	-0.0279(142)	-0.0279(153)	-0.0072(44)
N	0.0528(61)	0.0234(42)	0.1168(210)	-0.0113(132)	0.0088(145)	0.0011(35)
C ₈	0.0871(107)	0.0201(62)	0.2790(613)	0.0017(156)	0.0789(301)	-0.0020(57)
C ₉	0.0463(91)	0.0255(71)	0.1330(370)	-0.0212(123)	0(0)	0(0)
H _a	0.0809(247)					

Tabla 9. Coordenadas atómicas de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{H}_2\text{O})]$

		$[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{H}_2\text{O})]$ $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3\text{Ni}$ Pf: 357.07 $D_x = 1.549 \text{ g cm}^{-3}$	
Dimensiones de la celda Ortorrómbico $a = 23.970(5) \text{ \AA}$ $b = 8.639(2) \text{ \AA}$ $c = 7.481(2) \text{ \AA}$ $v = 1549.1(6) \text{ \AA}^3$			
P2 ₁ nb	Z=4	F(000)=752	Rs=0.050 (wR=0.054)
$\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.71069 \text{ \AA}$	$\mu(\text{Mo K}\alpha) = 12.69 \text{ cm}^{-1}$		288 K

(Beq= 8/3 UIJ AI* AJ* AI.AJ)

ATOMO	X/a	Y/b	Z/c	Beq
Ni	0.4025(0)	0.4838(2)	0.5577(2)	2.27
Ow	0.3981(13)	0.5777(10)	0.8042(13)	2.73
O ₁	0.3473(14)	0.3177(32)	0.5952(27)	3.23
C ₁₁	0.2939(15)	0.2913(39)	0.5650(49)	2.84
C ₁₂	0.2675(17)	0.1712(37)	0.5838(55)	5.13
C ₁₃	0.2092(14)	0.1488(55)	0.5258(64)	4.98
C ₁₄	0.1832(10)	0.2750(28)	0.4616(36)	1.84
C ₁₅	0.2069(15)	0.3841(43)	0.4282(37)	3.29
C ₁₆	0.2671(12)	0.4283(38)	0.4511(58)	1.56
C ₁₇	0.2855(48)	0.5981(76)	0.3996(138)	2.37
C _{17'}	0.2967(35)	0.5733(176)	0.4561(211)	0.62
N ₁	0.3340(13)	0.6165(31)	0.4629(35)	1.86
C ₁₈	0.3497(16)	0.7791(40)	0.4454(57)	2.87
C ₁₉	0.3963(18)	0.8150(20)	0.3324(23)	3.27
O ₂	0.4592(14)	0.3174(32)	0.6126(34)	3.05
C ₂₁	0.5102(17)	0.3146(34)	0.5401(45)	2.36
C ₂₂	0.5405(14)	0.1607(43)	0.5966(57)	3.01

Tabla 9. Coordenadas atómicas de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{H}_2\text{O})]$

(continuación)

C ₂₃	0.5871(18)	0.1452(34)	0.5400(45)	4.03
C ₂₄	0.6190(18)	0.2382(40)	0.4091(50)	4.48
C ₂₅	0.5899(14)	0.4055(32)	0.3820(34)	1.78
C ₂₆	0.5392(18)	0.4137(53)	0.4656(69)	4.54
C ₂₇	0.5170(15)	0.5608(35)	0.4274(49)	3.55
C ₂₈	0.4562(21)	0.7885(35)	0.4245(58)	5.13
N ₂	0.4597(13)	0.6189(27)	0.4540(35)	2.32
H ₁₂	0.2859(17)	0.0746(37)	0.6540(55)	5.56
H ₁₃	0.1865(14)	0.0409(55)	0.5237(64)	5.56
H ₁₄	0.1386(10)	0.2758(28)	0.4426(36)	5.56
H ₁₅	0.1827(15)	0.4708(43)	0.3586(37)	5.56
H ₁₈	0.3618(16)	0.8209(40)	0.5758(57)	5.56
H _{18'}	0.3138(16)	0.8431(40)	0.3990(57)	5.56
H _{18''}	0.3942(18)	0.7396(20)	0.2174(23)	5.56
H _{18'''}	0.3915(18)	0.9337(20)	0.2899(23)	5.56
H ₂₂	0.5194(14)	0.0751(43)	0.6770(57)	5.56
H ₂₃	0.6078(18)	0.0466(34)	0.5991(45)	5.56
H ₂₄	0.6569(18)	0.2006(40)	0.3438(50)	5.56
H ₂₅	0.6074(14)	0.5007(32)	0.3071(34)	5.56
H ₂₇	0.5460(15)	0.6439(35)	0.3726(49)	5.56
H ₂₈	0.4595(21)	0.8511(35)	0.5490(58)	5.56
H _{28'}	0.4897(21)	0.8228(35)	0.3366(58)	5.56

Tabla 10. Longitudes de enlace en $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{H}_2\text{O})]$ (Å).

Ow	Ni	2.017(10)	N ₁	C ₁₇ '	0.968(101)
O ₁	Ni	1.972(30)	C ₁₈	N ₁	1.460(45)
O ₂	Ni	2.020(28)	C ₁₉	C ₁₈	1.436(52)
N ₁	Ni	2.125(26)	C ₂₈	C ₁₉	1.608(56)
N ₂	Ni	1.961(29)	C ₂₁	O ₂	1.337(45)
C ₁₁	O ₁	1.321(43)	C ₂₂	C ₂₁	1.574(48)
C ₁₂	C ₁₁	1.223(50)	C ₂₈	C ₂₁	1.237(57)
C ₁₆	C ₁₁	1.593(47)	C ₂₃	C ₂₂	1.201(52)
C ₁₃	C ₁₂	1.476(53)	C ₂₄	C ₂₃	1.481(51)
C ₁₄	C ₁₃	1.344(50)	C ₂₅	C ₂₄	1.618(44)
C ₁₅	C ₁₄	1.128(40)	C ₂₆	C ₂₅	1.368(54)
C ₁₈	C ₁₅	1.503(48)	C ₂₇	C ₂₆	1.408(60)
C ₁₇	C ₁₆	1.579(66)	N ₂	C ₂₇	1.475(46)
C ₁₇ '	C ₁₆	1.440(147)	C ₂₈	N ₂	1.484(34)
C ₁₇	C ₁₇ '	0.545(96)	C _n	H _n	1.080(0)
N ₁	C ₁₇	1.264(124)			

Tabla 11. Angulos de enlace (grados) de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{H}_2\text{O})]$

O ₁	Ni	Ow	97.3(0.9)	C ₂₅	C ₂₄	C ₂₃	110.1(3.0)
N ₁	Ni	Ow	92.8(1.0)	C ₂₆	C ₂₅	C ₂₄	111.9(3.2)
N ₁	Ni	O ₁	85.2(1.2)	C ₂₅	C ₂₅	C ₂₁	132.1(4.1)
O ₂	Ni	Ow	97.7(1.0)	C ₂₇	C ₂₆	C ₂₁	120.2(3.8)
O ₂	Ni	O ₁	84.5(0.4)	C ₂₇	C ₂₆	C ₂₅	106.9(3.5)
O ₂	Ni	N ₁	166.3(1.1)	N ₂	C ₂₇	C ₂₅	129.2(2.8)
N ₂	Ni	Ow	99.1(0.9)	C ₂₇	N ₂	Ni	120.1(1.8)
N ₂	Ni	O ₁	163.5(0.9)	C ₂₈	N ₂	Ni	127.3(2.6)
N ₂	Ni	N ₁	95.0(0.7)	C ₂₈	N ₂	C ₂₇	111.7(3.0)
N ₂	Ni	O ₂	91.9(1.1)	N ₂	C ₂₈	C ₁₃	104.8(2.9)
C ₁₁	O ₁	Ni	138.7(2.3)	H ₁₂	C ₁₂	C ₁₁	120.0(2.4)
C ₁₂	C ₁₁	O ₁	128.9(3.4)	C ₁₃	C ₁₂	H ₁₂	115.4(2.2)
C ₁₆	C ₁₁	O ₁	110.7(2.8)	H ₁₃	C ₁₃	C ₁₂	126.5(2.3)
C ₁₆	C ₁₁	C ₁₂	118.9(3.2)	C ₁₄	C ₁₃	H ₁₃	117.5(1.9)
C ₁₃	C ₁₂	C ₁₁	124.5(3.7)	H ₁₄	C ₁₄	C ₁₃	120.8(1.8)
C ₁₄	C ₁₃	C ₁₂	116.0(3.4)	C ₁₅	C ₁₄	H ₁₄	117.6(2.0)
C ₁₅	C ₁₄	C ₁₃	121.6(2.9)	H ₁₅	C ₁₅	C ₁₄	114.7(2.1)
C ₁₅	C ₁₅	C ₁₄	132.0(3.2)	C ₁₆	C ₁₅	H ₁₅	113.1(1.9)
C ₁₅	C ₁₆	C ₁₁	105.0(2.6)	H ₁₈	C ₁₈	N ₁	108.1(2.1)
C ₁₇	C ₁₆	C ₁₁	135.0(5.6)	H ₁₈	C ₁₈	N ₁	108.4(1.9)
C ₁₇	C ₁₆	C ₁₅	118.5(5.8)	H ₁₈	C ₁₈	H ₁₈	109.5(0.0)
C ₁₇	C ₁₆	C ₁₁	115.7(6.1)	C ₁₈	C ₁₈	H ₁₈	104.5(2.0)

Tabla 11. Angulos de enlace (grados) de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{H}_2\text{O})]$
(continuación)

C ₁₇ '	C ₁₅	C ₁₅	134.3(5.1)	C ₁₈	C ₁₈	C ₁₈ '	108.7(1.7)
C ₁₇ '	C ₁₅	C ₁₇	20.1(4.2)	H ₁₈	C ₁₈	C ₁₈	107.6(1.8)
C ₁₇	C ₁₇	C ₁₆	65.4(14.6)	H ₁₉ '	C ₁₈	C ₁₈	107.1(1.5)
N ₁	C ₁₇	C ₁₆	106.4(8.3)	H ₁₉ '	C ₁₈	H ₁₉	109.5(0.0)
N ₁	C ₁₇	C ₁₇ '	46.0(20.2)	C ₂₈	C ₁₉	H ₁₉	107.3(1.6)
C ₁₇	C ₁₇ '	C ₁₆	94.5(16.3)	C ₂₈	C ₁₉	H ₁₉ '	111.0(1.3)
N ₁	C ₁₇ '	C ₁₆	142.3(12.0)	H ₂₂	C ₂₂	C ₂₁	120.7(1.7)
N ₁	C ₁₇ '	C ₁₇	110.1(26.6)	C ₂₃	C ₂₂	H ₂₂	123.8(2.2)
C ₁₇	N ₁	Ni	140.1(3.9)	H ₂₃	C ₂₃	C ₂₂	111.7(2.2)
C ₁₇ '	N ₁	Ni	121.5(10.1)	C ₂₄	C ₂₃	H ₂₃	117.4(2.1)
C ₁₇ '	N ₁	C ₁₇	23.9(8.0)	H ₂₄	C ₂₄	C ₂₃	124.8(2.0)
C ₁₈	N ₁	Ni	110.4(2.4)	C ₂₅	C ₂₄	H ₂₄	125.0(2.0)
C ₁₈	N ₁	C ₁₇	108.9(4.1)	H ₂₅	C ₂₅	C ₂₄	125.3(2.0)
C ₁₈	N ₁	C ₁₇ '	127.2(9.2)	C ₂₆	C ₂₅	H ₂₅	122.9(2.3)
C ₁₈	C ₁₈	N ₁	117.5(2.4)	H ₂₇	C ₂₇	C ₂₆	115.7(2.1)
C ₂₈	C ₁₉	C ₁₈	114.3(1.4)	N ₂	C ₂₇	H ₂₇	115.1(1.5)
C ₂₁	O ₂	Ni	123.0(2.2)	H ₂₈	C ₂₈	C ₁₉	111.3(1.7)
C ₂₂	C ₂₁	O ₂	109.2(2.7)	H ₂₈	C ₂₈	N ₂	111.2(2.0)
C ₂₆	C ₂₁	O ₂	133.3(3.3)	H ₂₈ '	C ₂₈	C ₁₉	111.4(1.7)
C ₂₆	C ₂₁	C ₂₂	116.4(3.5)	H ₂₈ '	C ₂₈	N ₂	108.6(2.2)
C ₂₂	C ₂₂	C ₂₁	115.4(3.0)	H ₂₈ '	C ₂₈	H ₂₈	109.5(0.0)
C ₂₄	C ₂₃	C ₂₂	130.8(3.3)				

Apéndice

Tabla 12. Parámetros anisotrópicos térmicos de [Ni(sal₂tm)(H₂O)]

ATOMO	FACTOR DE TEMPERATURA EN LA FORMA EIP(-2 U1J HI HJ AI** AJ')					
	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni	0.0381(11)	0.0203(9)	0.0279(9)	0.0009(10)	-0.0038(36)	-0.0003(27)
Ov	0.0438(86)	0.0239(49)	0.0362(52)	-0.0050(42)	-0.0068(118)	-0.0348(109)
O ₁	0.0638(124)	0.0395(131)	0.0195(105)	0.0073(86)	-0.0096(88)	0.0028(98)
C ₁₁	0.0239(153)	0.0603(193)	0.0237(141)	0.0121(144)	0.0034(136)	0.0120(128)
C ₁₂	0.0752(282)	0.0219(137)	0.0979(300)	0.0107(179)	0.0360(222)	0.0011(164)
C ₁₃	0.0149(117)	0.0980(277)	0.0764(292)	0.0324(228)	-0.0499(166)	-0.0176(131)
C ₁₄	0.0174(91)	0.0223(110)	0.0302(154)	-0.0214(120)	-0.0043(101)	0.0162(86)
C ₁₅	0.0352(134)	0.0774(210)	0.0336(131)	0.0336(139)	0.0172(124)	0.0034(153)
C ₁₆	0.0161(133)	0.0184(132)	0.0249(188)	0.0133(141)	0.0092(159)	0.0033(103)
C ₁₇	0.0680(448)	0.0220(212)	0.0001(270)	0.0108(181)	-0.0106(333)	0.0001(244)
C _{17'}	0.0001(358)	0.0234(546)	0.0001(467)	0.0330(391)	0.0240(314)	0.0122(271)
N ₁	0.0143(143)	0.0331(114)	0.0233(137)	0.0169(104)	0.0047(109)	0.0177(109)
C ₁₈	0.0297(169)	0.0225(181)	0.0569(211)	-0.0172(182)	0.0196(184)	0.0194(136)
C ₁₉	0.0504(226)	0.0351(78)	0.0388(95)	0.0125(73)	-0.0089(151)	-0.0023(137)
O ₂	0.0129(121)	0.0234(121)	0.0795(180)	0.0063(113)	0.0242(121)	0.0172(91)
C ₂₁	0.0628(184)	0.0084(97)	0.0184(97)	-0.0143(118)	0.0024(138)	0.0166(110)
C ₂₂	0.0014(151)	0.0631(221)	0.0498(263)	0.0017(209)	0.0280(159)	0.0230(146)
C ₂₃	0.0803(272)	0.0280(128)	0.0448(174)	-0.0035(142)	-0.0203(201)	0.0034(139)
C ₂₄	0.0616(241)	0.0442(193)	0.0644(256)	-0.0576(157)	-0.0074(196)	0.0217(162)
C ₂₅	0.0282(155)	0.0295(112)	0.0101(123)	0.0099(112)	-0.0083(130)	-0.0023(109)
C ₂₆	0.0779(284)	0.0568(197)	0.0376(253)	0.0114(201)	0.0155(216)	-0.0271(203)
C ₂₇	0.0589(212)	0.0246(147)	0.0436(237)	-0.0014(144)	0.0467(195)	-0.0399(130)
C ₂₈	0.1240(280)	0.0131(105)	0.0577(250)	0.0295(147)	0.0126(213)	0.0108(125)
N ₂	0.0361(135)	0.0187(91)	0.0332(106)	-0.0122(96)	0.0038(108)	0.0066(89)
H _a	0.0704(180)					

Bibliografía

- 1 Akhtar, F. *Acta Cryst.* B37, 84, (1981).
 - 2 Angelici, R. J. *Técnica y Síntesis en Química Inorgánica* Reverté, Barcelona (1979).
 - 3 Basolo, F and Matoush, W. R. *J. Am. Chem. Soc.* 5663, (1953).
 - 4 Bhatia, S. C., Syal, U. K., Kashyap, R. P. Jain, P. C. and Brown, J. C. *Acta Cryst.* C39, 199, (1983).
 - 5 Bosnich, B. *J. Am. Chem. Soc.* 90, 627, (1968).
 - 6 Bresciani-Pahor, N, Calligaris, M., Delise, P., Nardin, G., Randaccio, L., Zotti, E. Fachinetti, G. and Floriani, C. *J. Chem. Soc.* 2310, (1976).
 - 7 Brown D. H., Morris, J. H., Oates, G. and Smith. W. E. *Spectrochim. Acta* 38A, 333, 1982.
 - 8 Calvin, M. and Barkelew, C. H. *J. Am. Chem. Soc.* 2267, (1946).
 - 9 Condorelli, G., Fragalà, I., Giuffrida, S. and Cassol, A. Z. *Anorg. Allg. Chem.* 412, 251, (1975).
 - 10 Cros, G., Costes, J. P. and de Montauzon, D. *Polyhedron* 5, 585, (1984).
 - 11 Das Sarma, B. and Bailar, J. C. Jr. *J. Am. Chem. Soc.* 77, 5476, (1955).
 - 12 Dillow, G. W., Gregor, I. K. and Guilhaus, M. *Org. Mass. Spectrom.* 21, 151, (1986).
-

Bibliografia

- 13 Downing, R. S. and Urbach, F. L. *J. Am. Chem. Soc.* 90, 5344, (1968).
 - 14 Downing, R. S. and Urbach, F. L. *J. Am. Chem. Soc.* 92, 5861, (1970).
 - 15 Drew, M. G. B. *Acta Cryst.* C41, 1755, (1985).
 - 16 Drummond, L. A., Henrick, K., Kanagasundaram, M. J. L., Lindoy, L. F., McPartlin, M. and Tasker, P. A. *In. Chem.* 21, 3923, (1982).
 - 17 Eichhorn, G. L. and Bailer J. C. Jr. *J. Am. Chem. Soc.* 75, 2905, (1953).
 - 18 Eichhorn, G. L. and Rashif, L. A. *J. Am. Chem. Soc.* 5180, (1954).
 - 19 Elder, R. C. *Aust. J. Chem.* 31, 35, (1978).
 - 20 Fee, W. W. and West, B. O. *Aust. J. Chem.* 16, 779, (1963).
 - 21 Fee, W. W. and Pulsford, J. D. *Aust. J. Chem.* 26, 1475, (1973).
 - 22 Gambarotta, S., Urso, F., Floriani, C., Chiesi-Villa, A. and Guastini, C. *In. Chem.* 22, 3966, 1983.
 - 23 Gilbert, W. C., Taylor L. T. and Dillard, J. G. *J. Am. Chem. Soc.* 95, 2477, (1973).
 - 24 Gosden, C., Kerr, J. B., Pletcher, D. and Rosas, R. J. *Electroanal. Chem.* 117, 101, (1981).
 - 25 Hall, N. F. and Willeford, B. R. Jr. *Am. Chem. Soc.* 73, 5419, (1951).
 - 26 Handa, M., Honda, A., Jin Zhong, Z., Okawa, H. and Kida, S. *In. Chim. Acta* 101, 39, (1985).
-

Bibliografía

- 27 Hobday, M. D. and Smith, T. D. *Coord. Chem. Rev.* 9, 311, (1972-1973).
- 28 Hobday, M. D. and Smith, T. D. *J. Chem. Soc. A*, 1085, (1970).
- 29 Hobday, M. D. and Smith, T. D. *J. Chem. Soc. A*, 1453, (1971).
- 30 Hobday, M. D. and Smith, T. D. *J. Chem. Soc. A*, 3424, (1971).
- 31 Holm, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* 82, 5632, (1960).
- 32 Holm, R. H., Everett, G. W. Jr. and Chakravarty, A. *Prog. Inorg. Chem.* 7, 83, (1962).
- 33 Hoyt, W. C. and Everett, G. W. Jr. *In. Chem.* 8, 2013, (1969).
- 34 Huheey, J. E. *Química Inorgánica. Principios de Estructura y reactividad.* 2^a ed. Harla, México (1981).
- 35 Kirson, B. and Sechter, H. *Bull. Chem. Soc. Fr.* 2236, (1966).
- 36 LaLancette, E. A., Eaton, D. R., Benson, R. E. and Phillips, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* 84, 3969, (1962).
- 37 Manfredotti, A. G. and Guastini, C. *Acta Cryst.* C39, 863, (1983).
- 38 Marvel, C. S., Aspey, S. A., Dudley, E. A. *J. Am. Chem. Soc.* 78, 4905, (1956).
- 39 Nakamoto, K. *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds.* 2nd ed. Wiley-Interscience, New York (1970).
- 40 Nishida, Y. and Kida S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 43, 3814, (1970).
- 41 Nunez, L. J. and Eichhorn G. L. *J. Am. Chem. Soc.* 84, 901, (1962).
-

Bibliografía

- 42 Olszewski, E. J. and Martin, D. F. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 26, 1577, (1964).
- 43 Okawa, H., Kakimoto, M., Izumitani, T., Nakamura, M. Kida. *S. Bull. Chem. Soc. Jpn.* 56, 149, (1983).
- 44 Opallo, M., Behr, B., Kapturkiewicz, A. *J. Electroanal. Chem.* 182, 427, (1985).
- 45 Rohly, K. E., Heffren, J. S., Douglas, B. E. *Org. Mass. Spectrom.* 19, 398, (1984).
- 46 Ruiz Ramírez, L., Vargas Baca, I., Moreno Esparza, R. Trabajo presentado en el XXII Congreso de Química Pura y Aplicada de la Sociedad Química de México, Veracruz (1987).
- 47 Ruiz Ramírez, L., Vargas Baca, I., Díaz, D. y Marin Becerra, A. Trabajo presentado en el XXIV Congreso de Química Pura y Aplicada de la Sociedad Química de México, Querétaro (1988).
- 48 Ruiz Ramírez, L., Vargas Baca, I., Moreno Esparza, R., Baeza Reyes, J. A., Solans, X. y Contreras Zarate, R. Trabajo presentado en el III Congreso de Química de América del Norte, Toronto (1988).
- 49 Ruiz Ramírez, L., Vargas Baca, I. y Moreno Esparza, R. resultados no publicados.
- 50 Ruiz Ramírez, L., Vargas Baca, I., Moreno Esparza, R. and Solans, X. *In. Chim. Acta.* (en prensa).
- 51 Sacconi, L. *Transition Metal Chemistry* 4, 199, (1968).
- 52 Sacconi, L. and Bertini, I. *Inorg. Chem.* 7, 1178, (1968).
- 53 Seminara, A. and Musumeci A. *In. Chim. Acta* 95, 201, (1987).
-

Bibliografia

- 54 Siddiqui, Z. U. and Gogan, N. J. *In. Chim. Acta* 120, 119, (1987).
- 55 Sykes, A. G. *Kinetics of Inorganic Reactions*. Pergamon Press, Oxford, (1966).
- 56 Teyssie, P. and Charette, J. J. *Spectrochim. Acta* 19, 1407, (1963).
- 57 Whitmore, B. C. and Eisenberg, R. *In. Chem.* 22, 1. (1983).
- 58 Yamada, S., Ohno, E., Kuge, Y, Takeuchi, A., Yamanouchi, K. and Iwasaki, K. *Coord. Chem Revs* 3, 247, (1968).
- 59 Zanello, P. and Cinquantini, A. *Trans. Met. Chem* 10, 370, (1985).