

45
2ej.



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

**FORMACION DE ADUCTOS DE COMPLEJOS
DE BASES DE SCHIFF DE NIQUEL
CON ALGUNOS LANTANIDOS**

T E S I S

Que para obtener el título de:

Q U I M I C A

P r e s e n t a :

Yosadara Ruiz Morales



Mexico, D. F.

Junio 1992

FALLA LE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

INDICE GENERAL.

	Página
Resumen	1
Objetivos	5
1. Antecedentes.	6
1.1. Bases de Schiff.	6
1.2. Los complejos de alquil-Bis(salicilidenedimatos) con Ni(II).	7
1.2.1. Síntesis.	7
1.2.2. Espectros electrónico.	11
1.2.3. Espectros de Infrarrojo.	14
1.2.4. Reactividad de los Bis(salicilidenedimatos) de Ni(II)	15
1.3. Complejos polinucleares.	16
1.3.1. Los compuestos Bi- y Trinucleares con salicilaldimatos metálicos y otros metales.	16
1.3.2. Síntesis de complejos Bi- y Trinucleares con complejos metálicos de salicilaldiminas y otros metales.	19
1.3.3. Estructura de los complejos polinucleares.	22
1.3.4. Espectros de Infrarrojo.	27
1.3.5. Espectros electrónico.	29
1.3.6. Espectros electrónico de los iones Ln(III).	31
2. Resultados y Discusión.	32
2.1. Síntesis y caracterización de las Bases de Schiff.	32
2.1.1. $[H_2sal_2en]$ (N,N'-etilen-bis(salicilidenedimina)).	32
2.1.2. $[H_2sal_2tm]$ (N,N'-propilen-bis(salicilidenedimina)).	34
2.1.3. $[H_2sal_2bn]$ (N,N'-butilen-bis(salicilidenedimina)).	36

2.2. Caracterización de los complejos de las Bases de Schiff con Ni(II).	39
2.2.1. $[Ni\{sal_2en\}]$ (N,N'-etilén-bis(salicilidenediminato) de Ni(II)).	39
2.2.2. $[Ni\{sal_2tm\}]$ (N,N'-triétilén-bis(salicilidenediminato) de Ni(II)).	41
2.2.3. $[Ni\{sal_2bn\}]$. (N,N'-butilén-bis(salicilidenediminato) de Ni(II)).	42
2.2.4. $[Ni\{sal_2bn\}] \cdot 2 \cdot 5H_2O$ (N,N'-butilén-bis(salicilidenediminato) diacuó Ni(II) hidratado).	44
2.2.5. $[Ni\{sal_2bn\}] \cdot 2H_2O$ (N,N'-butilén-bis(salicilidenediminato) diacuó Ni(II)).	44
2.3. Reactividad de las Bases de Schiff de Ni(II) con algunos iones Ln(III).	63
2.3.1. Sistema $[Ni\{sal_2en\}] + Ln(III)$	66
2.3.2. Sistema $[Ni\{sal_2tm\}] + Ln(III)$	67
2.3.3. Sistema $[Ni\{sal_2bn\}] \cdot 2 \cdot 5H_2O + Ln(III)$	74
2.3.4. Caracterización de los aductos obtenidos con el sistema $[Ni\{sal_2bn\}] \cdot 2 \cdot 5H_2O + Ln(III)$.	81
3. Parte Experimental.	91
3.1. Instrumentos empleados en la caracterización.	91
3.2. Reactivos y Disolventes.	92
3.3. Síntesis de las Bases de Schiff.	93
3.3.1. $[H_2sal_2en]$ (N,N'-etilén-bis(salicilidenedimina)).	93
3.3.2. $[H_2sal_2tm]$ (N,N'-propilén-bis(salicilidenedimina)).	94
3.3.3. $[H_2sal_2bn]$ (N,N'-butilén-bis(salicilidenedimina)).	94
3.4. Síntesis de los complejos de Base de Schiff de Ni(II).	95
3.4.1. $[Ni\{sal_2en\}]$ (N,N'-etilén-bis(salicilidenediminato) de Ni(II)).	95
3.4.2. $[Ni\{sal_2tm\}]$ (N,N'-triétilén-bis(salicilidenediminato) de Ni(II)).	95
3.4.3. $[Ni\{sal_2bn\}]$	

	{N,N'-butilen-bis(salicilideniminato) de Na(I)}.	96
3.4.4.	{Ni(sa ₂ bn)}	
	{N,N'-butilen-bis(salicilideniminato) de Ni(II)}.	97
3.4.5.	{Ni(sa ₂ bn)}·2.5H ₂ O	
	{N,N'-butilen-bis(salicilideniminato) diacuo Ni(II) hidratado}.	98
3.4.6.	{Ni(sa ₂ bn)}·2H ₂ O	
	{N,N'-butilen-bis(salicilideniminato) diacuo Ni(II)}.	99
3.5.	Formación de aductos de Bases de Schiff de Ni(II) con iones Ln(III) con estequiometría 1:1.	100
3.6.	Formación de aductos de Bases de Schiff de Ni(II) con iones Ln(III) con estequiometría 2:1.	102
3.7.	Estudio espectroscópico.	102
3.7.1.	Método general de obtención de los aductos {Ln(Ni{BS})} con estequiometría 1:1.	102
3.7.2.	Método general de obtención de los aductos {Ln(Ni{BS})} con estequiometría 2:1.	104
4.	Conclusiones.	105
5.	Bibliografía.	109

INDICE DE FIGURAS.

	Página
Figura 1. Aductos del tipo $\{Ln[Ni(ES)]_n\}$ con $n=1, 2$.	1
Figura 2. Conformaciones del puente alifático de $[Ni(sal_2tm)]$	12
Figura 3. Esquema del espectro de $[Ni(sal_2en)]$ y su correlación con el diagrama de orbitales moleculares obtenido mediante el método CNDO.	14
Figura 4. Estructura de Rayos X del aducto bimetalico entre un salicilaldiminadro de Cu(II) y $CuCl_2$.	27
Figura 5. Puente de Hidrógeno en una salicilidenedimina.	33
Figura 6. IR del Ligante $[H_2sal_2en]$.	33
Figura 7. Espectro de IR del ligante $[H_2sal_2tm]$.	34
Figura 8. RMN 1H de $[H_2sal_2tm]$.	35
Figura 9. IR del Ligante $[H_2sal_2bn]$.	37
Figura 10. RMN 1H de $[H_2sal_2bn]$.	38
Figura 11. IR del complejo $[Ni(sal_2en)]$.	40
Figura 12. IR del complejo $[Ni(sal_2tm)]$.	41
Figura 13. IR del complejo $[Ni(sal_2tm)] \cdot 2H_2O$	43
Figura 14. IR del complejo $[Ni(sal_2bn)] \cdot 2H_2O$	46
Figura 15. IR del complejo $[Ni(sal_2bn)]$	47
Figura 16. IR del complejo $[Ni(sal_2tm)]$	48
Figura 17. IR del complejo $[Ni(sal_2tm)](H_2O)$	49
Figura 18. Termograma (TGA) del compuesto $[Ni(sal_2bn)]$.	51
Figura 19. Termograma (TGA) del compuesto $[Ni(sal_2bn)] \cdot 2.5H_2O$.	52
Figura 20. Termograma (TGA) del compuestos $[Ni(sal_2bn)] \cdot 2H_2O$.	53
Figura 21. Espectro de masas del complejo $[Ni(sal_2bn)]$	54
Figura 22. Espectro de masas de $[Ni(sal_2bn)] \cdot 2.5H_2O$	54
Figura 23. Espectro de U.V.-Vis. de el complejo $[Ni(sal_2bn)] \cdot 2H_2O$ en 1-propOH.	61
Figura 25. U.V.-Vis. de el complejo $[Ni(sal_2en)]$ en 1-propOH.	66
Figura 26. U.V.-Vis. de el complejo $[Ni(sal_2tm)]$ en 1-propOH.	68
Figura 27. U.V.-Vis. de el complejo: $[Ni(sal_2bn)] \cdot 2.5H_2O$ en 1-propanol.	76
Figura 28. Espectro de IR de los aductos formados a partir de $[Ni(sal_2bn)] \cdot 2.5H_2O + Ln(III)$ con estequiometria 1:1, donde $Ln(III) = La(III) - Gd(III)$.	83

Figura 29. Espectro de IR de los aductos formados a partir de $[Ni(sal_2bn)] \cdot 2.5H_2O + Ln(III)$ con estequiometria 1:1, donde $Ln(III) = Dy(III) - Yb(III)$.	83
Figura 30. Espectro de IR de los aductos formados a partir de $[Ni(sal_2bn)] \cdot 2.5H_2O + Ln(III)$ con estequiometria 2:1, donde $Ln(III) = La(III) - Gd(III)$.	86
Figura 31. Espectro de IR de los aductos formados a partir de $[Ni(sal_2bn)] \cdot 2.5H_2O + Ln(III)$ con estequiometria 2:1, donde $Ln(III) = Dy(III) - Yb(III)$.	87
Figura 32. TGA del complejo $\{Ln(NO_3)_3[Ni(sal_2bn)]_2\} \cdot (H_2O)_n$.	89
Figura 33. TGA del complejo $\{Sm(NO_3)_3[Ni(sal_2bn)]_2\} \cdot (H_2O)_n$.	90

INDICE DE TABLAS Y ESQUEMAS.

Página

Tabla 1.	Tabla de IR comparativa de los sistemas: $[Ni(sol_2bn)]-[Ni(sol_2bn)] \cdot 2H_2O$ y $[Ni(sol_2Ln)]-[Ni(sol_2Ln)(H_2O)]$.	49
Tabla 2.	Secuencia de fragmentación de espectroscopía de masas para el complejo $[Ni(sol_2bn)]$.	55
Tabla 3.	Nitratos de Ln(III) empleados para la formación de los aductos con $[Ni(BS)]$.	63
Tabla 4.	Complejos de Bases de Schiff de Ni(II) empleados para formar los aductos con iones Ln(III).	64
Tabla 5.	Principales bandas obtenidas en los espectros de absorción de la mezcla de reacción de formación de los aductos a diferentes tiempos, de la reacción entre la Base de Schiff de Ni(II) $[Ni(sol_2Ln)]$ (2) y los iones Ln(III); con estequiometría 1:1.	69
Tabla 6.	Principales bandas obtenidas en los espectros de absorción de la mezcla de reacción de formación de los aductos a diferentes tiempos, de la reacción entre la Base de Schiff de Ni(II) $[Ni(sol_2Ln)]$ (2) y los iones Ln(III); con estequiometría 2:1.	70
Tabla 7.	Principales bandas obtenidas en los espectros de absorción de la mezcla de reacción de formación de los aductos a diferentes tiempos, de la reacción entre la Base de Schiff de Ni(II) $[Ni(sol_2bn)] \cdot 2.5H_2O$ y los iones Ln(III); con estequiometría 1:1.	77

Tabla 8.	Principales bandas obtenidas en los espectros de absorción de la mezcla de reacción de formación de los aductos a diferentes tiempos de la reacción entre la Base de Schiff de Ni(II) $[Ni(sal_2bn)] \cdot 2.5H_2O$ y los iones Ln(III); con estequiometría 2:1.	78
Tabla 9.	Principales bandas obtenidas en el IR de los aductos aislados a partir de la mezcla de reacción de formación de los aductos con la base de Schiff de Ni(II) $[Ni(sal_2bn)] \cdot 2.5H_2O$ y los iones Ln(III) con estequiometría 1:1.	82
Tabla 10	Principales bandas obtenidas en el IR de los aductos aislados a partir de la mezcla de reacción de formación de los aductos con la base de Schiff de Ni(II) $[Ni(sal_2bn)] \cdot 2.5H_2O$ y los iones Ln(III) con estequiometría 1:1.	85
Tabla 11.	Resultados obtenidos en el análisis elemental de algunos de los aductos aislados.	88
Tabla 12.	Tendencias generales observadas de los espectros de U.V.-Vis. en la formación de los aductos $[Ni(ES)] \cdot Ln(III)$.	106
Esquema 1	Secuencia de fragmentación del Ligante $[H_2sal_2bn]$.	57
Esquema 2	Secuencia de fragmentación del complejo $[Ni(sal_2bn)]$.	55

ABREVIATURAS.

EtOH: etanol

MeOH: metanol

1-propOH: 1-propanol

IR.: infrarrojo, espectroscopia

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

R.X.: rayos X

U.V.-V.: ultravioleta-visible, espectroscopia de

μ_{eff} : momento magnético efectivo

sol.: disolución

conc.: concentración

1,4-diaminobutano: putrescina.

Ln(III): ión o iones Lantánidos(III).

BS: Base de Schiff

[Ni(BS)]: Base de Schiff de Ni(II)

{Ln[Ni(BS)]}: Aducto de complejo de Base de Schiff de
Ni(II) con Ln(III).

sal₂en N,N'-etilen-bis(salicilaldehidato)

sal₃tm N,N'-trimetilen-bis(salicilaldehidato)

sal₃bn N,N'-butilen-bis(salicilaldehidato)

La cita a estructuras incluidas dentro del texto se indica con números en caracteres gruesos entre paréntesis: (17).

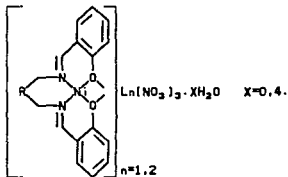
La cita a referencias bibliográficas se indica por medio de números pequeños dentro de paréntesis: (13).

RESUMEN:

El presente trabajo forma parte de un proyecto general de estudio de reactividad química de complejos de ligantes multidentados del tipo (N_2O_2) con metales de transición.

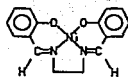
En este trabajo se realizó un estudio general de la interacción de iones metálicos (lantánidos(III)) con complejos de Bases de Schiff de Ni(II) tetradentadas en la formación de los aductos del tipo mostrado en la figura 1. esto permitiría proponer el desarrollo de un método de separación químicamente selectivo de lantánidos.

FIGURA 1.

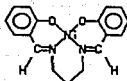


Ln= ión lantánido(III)

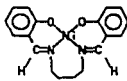
Los complejos de Bases de Schiff de Ni(II) que fueron empleados como ligantes bidentados en la formación de los aductos son del tipo de los alquil-bis(salicilidiminatos) de Ni(II) o también llamados alquil-bis(salicilaldiminatos) de Ni(II):



(1)
[Ni(sal₂en)]



(2)
[Ni(sal₂lm)]



(3)
[Ni(sal₂bn)]

En un estudio previo.⁽²⁸⁾ se observó que [Ni(sal₂en)] (1) no forma aductos por medio de los oxígenos fenólicos; por el contrario el [Ni(sal₂lm)] (2) es muy reactivo.

Considerando lo anterior, en el presente trabajo se analizó la influencia de la longitud del puente entre las salicilaldiminas de los complejos de Bases de Schiff de Ni(II) en la formación de los aductos (Ln[Ni(Base de Schiff)]), así como la naturaleza del ión lantánido empleado, utilizando para ello nitratos de los siguientes iones:

La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III), Dy(III), Ho(III), Er(III), e Yb(III).

La reacción de formación de los aductos fue estudiada por medio de la espectroscopía electrónica en la región del U.V.-Vis. en tres momentos diferentes t=0 hrs, t=48 hrs y t=72 hrs; empleando como disolvente 1-propanol. Cada reacción se llevó a cabo con dos diferentes estequiometrías: 1:1 y 2:1 (complejo de Base de Schiff de Ni(II): ión lantánido), respectivamente. En total se analizaron 66 sistemas de reacción diferentes. Únicamente se pudieron aislar los aductos formados con el complejo de Base de Schiff de Ni(II) con cuatro átomos de carbono en el puente entre las salicilaldiminas, es decir, con el complejo [Ni(sal₂bn)] (3) y los iones Ln(III).

Para caracterizar los compuestos aislados se emplearon las técnicas siguientes: espectroscopías de IR y de masas, análisis elemental, análisis termogravimétrico, y determinación de la susceptibilidad magnética.

La espectroscopía electrónica en la región de U.V.-Vis. indica que la formación de los aductos $\{Ln[Ni(Base\ de\ Schiff)]\}$ se lleva a cabo por medio de los oxígenos fenólicos de los complejos de Bases de Schiff de Ni(II). Se observa que el complejo $[Ni(sol)_2en]$ (1) no forma aductos con ninguno de los iones lantánidos(III) estudiados.

Se observó que el complejo $[Ni(sol)_2Ln]$ (2) sí forma aductos con los iones lantánidos(III), en disolución de 1-propanol, llegándose a proponer la formación de aductos binucleares $[Ni(BS)]-Ln$ mediante la reacción con estequiometría 1:1 y aductos trinucleares $[Ni(BS)]-Ln-[Ni(BS)]$ a partir de la reacción con estequiometría 2:1. Se sugiere que estabilidad de los aductos formados con los iones ligeros La(III)-Gd(III) es mayor que la de los aductos formados con los iones pesados Dy(III)-Yb(III).

Se aislaron los aductos formados a partir de el complejo $[Ni(sol)_2bn](H_2O)_2 \cdot 0.5H_2O$ y los iones Ln(III). Se proponen las composiciones $\{Ln(NO_3)_3[Ni(sol)_2bn]_2\}(H_2O)_6$ con los iones Ln=La(III)-Gd(III) y $\{Ln(NO_3)_3[Ni(sol)_2bn]\}(H_2O)_6$ con los iones Ln=Dy(III)-Yb(III). Se llegó a establecer que los iones ligeros La(III)-Gd(III) únicamente forman aductos trinucleares $[Ni(BS)]-Ln-[Ni(BS)]$ y los iones pesados Dy(III)-Yb(III) forman sólo aductos binucleares $[Ni(BS)]-Ln$, sin importar la relación estequiométrica empleada en las condiciones estudiadas. A partir de la medición de susceptibilidad magnética de el complejo trinuclear obtenido con el ión La(III) se sugiere la existencia de una interacción Ni-Ni a través del puente O_2-La-O_2 .

A continuación se presenta una breve descripción del contenido de cada capítulo del presente trabajo.

En el capítulo I, titulado Antecedentes, se presenta una breve revisión bibliográfica relacionada con los sistemas estudiados en la presente investigación.

En el capítulo 2, titulado Resultados y Discusión, se

describen los resultados obtenidos en la síntesis y caracterización de los compuestos sintetizados. En un primer apartado se presentan los resultados obtenidos en la caracterización de los complejos de Bases de Schiff de Ni(II) principalmente de Ni(sal_2bn) (3). En un segundo apartado se presentan los resultados obtenidos en la formación de los aductos $\{\text{LnNi}(\text{Base de Schiff})\}$.

En el capítulo 3, titulado Parte Experimental, se presenta el método experimental utilizado para la síntesis de los diferentes complejos de Bases de Schiff de Ni(II), así como el procedimiento llevado a cabo para la formación de los aductos $\{\text{LnNi}(\text{Base de Schiff})\}$.

En el capítulo 4, titulado Conclusiones, se presentan las conclusiones obtenidas en la presente investigación.

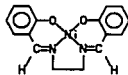
OBJETIVOS:

Los objetivos generales de este trabajo son:

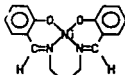
- 1.- Analizar la influencia de la longitud del puente alifático, de los complejos de Ni(II) con alquil-bis(salicilaldiminatos), en la formación de los aductos del tipo $\{Ln(Ni\{Base\ de\ Schiff\})_n\}$ con $n=1$ ó 2 y $Ln =$ ión lantánido(III).
- 2.- Analizar la influencia de la naturaleza del ión $Ln(III)$ en la formación de los aductos $\{Ln(Ni\{Base\ de\ Schiff\})_n\}$ con $n=1$ ó $n=2$.

Para poder llevar a cabo los objetivos anteriores es necesario cubrir una serie de objetivos particulares:

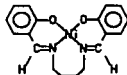
- 1.- Sintetizar los complejos de Base de Schiff de Ni(II) empleados como ligantes bidentados en la formación de los aductos $\{Ln(Ni\{Base\ de\ Schiff\})\}$:



(1)
[Ni(sol₂en)]



(2)
[Ni(sol₂tm)]



(3)
[Ni(sol₂bn)]

- 2.- Analizar los cambios observados en los espectros de U.V.-Vis. de la mezcla de reacción de formación de los aductos $\{Ln(Ni\{Base\ de\ Schiff\})\}$ a diferentes tiempos y en diferentes estequiometrías.
- 3.- Analizar los aductos formados y caracterizarlos.
- 4.- Determinar, mediante espectroscopía electrónica en la región de U.V.-Vis. e IR, si la formación de los aductos $\{Ln(Ni\{Base\ de\ Schiff\})\}$ se lleva por medio de los oxígenos fenólicos de los complejos de Bases de Schiff de Ni(II).

1. ANTECEDENTES:

1.1 BASES DE SCHIFF:

Las Bases de Schiff son compuestos que contienen en su estructura al grupo azometino ($R_2C=N-R$). Estos compuestos se forman por medio de la condensación de una amina primaria con el grupo carbonilo de un aldehído o de una cetona ⁽¹⁾.

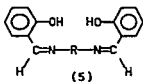


El nitrógeno del grupo azometino posee un par electrónico no compartido, por lo que es capaz de actuar como donador.

El nitrógeno del grupo azometino tiene mayor carácter "s" que el de una amina debido al doble enlace con un átomo de carbono. Al ser más electronegativo, el nitrógeno del grupo azometino no resulta tan buen donador como el nitrógeno de una amina ⁽²⁾, por lo que suele incluirse en estos ligantes otro átomo que también actúe como donador: oxígeno, azufre o nitrógeno de otro tipo, ubicado cerca del grupo azometino de manera que al quelatarse formen anillos de cinco o seis miembros.

Las Bases de Schiff derivadas del salicilaldehído, se conocen con el nombre de salicilaldiminas o salicilidenediminas. Existen dos tipos principales de salicilidenediminas: las Bases de Schiff del tipo (4)* que actúan como ligantes bidentados y las del tipo (5) que actúan como ligantes tetradentados.

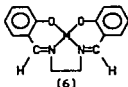
* La cita a estructuras incluidas dentro del texto se indica con números en caracteres gruesos entre paréntesis.



Al introducir átomos donadores en los grupos R se pueden sintetizar ligantes polidentados.

1.2. LOS COMPLEJOS DE ALQUIL-BIS(SALICILALDINIMATOS) CON NI(II).

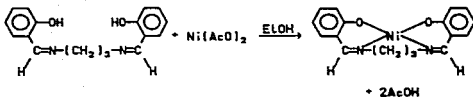
En 1931 Dubsy y Sokól aislaron los primeros complejos de Cobre y de Níquel, con bis-salicilidenediminas a partir de etilendiamina y salicilaldehído, sintetizando el compuesto $[M(\text{sal}_2\text{en})]$ (6)⁽¹⁾.



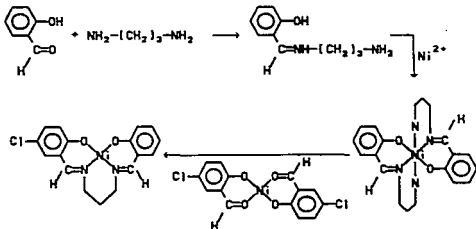
1.2.1 SÍNTESIS DE ALQUIL-BIS(SALICILALDININAS) CON NI(II).

La síntesis de compuestos de coordinación con salicilaldiminas se puede llevar a cabo por medio de los siguientes métodos⁽¹⁾:

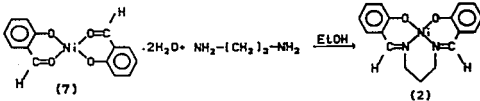
- 1.- Reacción entre el metal y la Base de Schiff en presencia de una base como acetato, hidróxido o trietilamina; esta reacción se lleva a cabo en etanol o en una mezcla etanol-agua⁽³⁾.



Elder⁽⁵⁾ propuso un método que permite obtener especies sustituidas asimétricamente en los anillos aromáticos. La reacción se muestra a continuación:

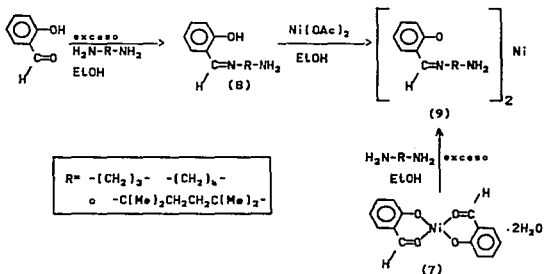


2.- Reacción de hormado entre la amina primaria y el bis-salicilaldehidato del metal (7). El salicilaldehidato del metal disuelto en etanol se calienta a reflujo junto con la amina. El producto se aísla por precipitación o concentrando la disolución.⁽⁴⁾



En 1960 Holm ⁽⁴⁾ presentó la síntesis del complejo $[Ni(sal)_2bn]$ (3), por medio de la reacción de hormado entre el bis-salicilaldehidato de Ni(II) (7) y la 1,4-diaminobutano (putrescina) en una proporción molar de 1.5:1.0 respectivamente, empleando etanol como disolvente.

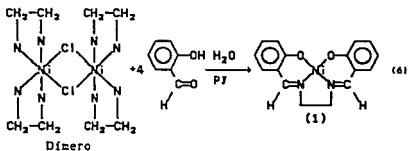
En 1978 Elder ⁽⁵⁾ realizó la de síntesis de los complejos de Ni(II) con Bases de Schiff tridentadas del tipo (8), lo cual se ilustra con el siguiente esquema de reacción:



Donde muestra que los complejos de Ni(II) (9) pueden prepararse añadiendo acetato de Ni(II) al ligante previamente obtenido (8) o por la reacción del bis-salicilaldehidato de Ni(II) dihidratado (7) con un exceso de la diamina.

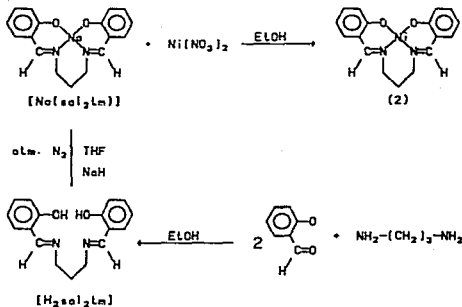
Se observa que la relación estequiométrica empleada para la reacción de hormado entre la amina primaria y el bis-salicilaldehidato del metal (método 2) puede conducir a la síntesis de compuestos del tipo (2), (3) o (9).

- 3.- Reacción de hornado entre un complejo del metal con diazinas y salicilaldehído, en presencia de una pequeña cantidad de piridina en un medio de reacción acuoso.⁽⁶⁾



Se ha sugerido⁽⁶⁾ que en este caso la piridina rompe al dímico produciendo al intermediario $\text{trans-}[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{py})_2]^{2+}$, posteriormente el salicilaldehído desplaza a la piridina dando lugar a la condensación del aldehído y la amina, generando $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{en})]$ (1). Los rendimientos de esta reacción son altos.

- 4.- Reacción entre la sal sódica del ligante con el metal de transición, en un disolvente como etanol. La reacción se ilustra en el siguiente esquema:



1.2.2. ESPECTRO ELECTRONICO DE LOS COMPLEJOS DE SALICILALDIMINATOS DE Ni(II).⁽⁷⁾

Los espectros electrónicos de los compuestos de Ni(II) con bis-salicilaldiminatos han sido muy estudiados⁽¹⁾. Muchos de estos ligantes suelen ser rígidos y sus complejos solubles en disolventes poco donadores, ello ha permitido estudiar al ión Ni(II) tetracoordinado, con geometría plana, al evitar complicaciones que ocurren debido a la presencia de especies pseudotetraédricas o asociadas con el disolvente.

$[Ni(sol_2en)]$ (1) es un complejo tetracoordinado plano de Ni(II), es diamagnético tanto en estado sólido como en disolución, aún en disolventes coordinantes. Vargas⁽⁷⁾ en su estudio de la interacción del Ni(II) con el ligante *N,N'*-trimetilen-Bis(salicilidenedisina) $[H_2sol_2Lm]$, indica las condiciones óptimas de reacción para la síntesis de $[Ni(sol_2Lm)]$ tetracoordinado plano. La mayoría de los complejos de Ni(II) con bis-salicilaldiminatos son

tetracoordinados planos y diamagnéticos. Se ha observado que cuando se incrementa la longitud del puente alifático entre los grupos salicilaldiminato se induce un cambio en la geometría del centro metálico, así, los complejos con más de cinco metilenos en el puente son paramagnéticos.⁽³⁾

La combinación de las técnicas de espectrofotometría de absorción, dicroísmo circular, dispersión óptica rotatoria y estudios teóricos, ha permitido asignar las transiciones electrónicas observadas de algunos de estos complejos. Los espectros de los complejos de bis-salicilaldiminatos de Ni(II) presentan un conjunto de bandas en la región del visible las cuales consisten de un hombro ancho de baja intensidad en la región de 560-640 mμ y un conjunto de tres bandas más intensas en la región de 370-470 mμ.

La posición del hombro en el visible se ve afectada por la naturaleza del puente entre los grupos salicilaldiminato. 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, lo que se ha atribuido a una distorsión de la geometría del centro metálico.^(4,5) Holm interpretó este "corrimiento al rojo" como el resultado de la conformación del puente, es decir, si se mantiene la simetría del compuesto, el puente de metilenos podría asumir una de dos conformaciones (figura 2).

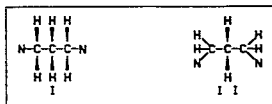


Figura 2. Conformaciones del puente alifático de $[Ni(sal)_2ta]$ (2) propuestas por Holm⁽⁴⁾.

La conformación I es aquella en la que las repulsiones interatómicas son mínimas y, suponiendo que las longitudes de enlace que se presentan en el complejo son las más comunes, la distancia N-N en $[Ni(sal_2en)]$ 1 sería 2.5Å. En II los enlaces C-C están rotado 55° , en estas condiciones la distancia N-N sería de aproximadamente 3.5Å, tal configuración incrementa la distancia metal-nitrógeno con el consecuente debilitamiento del campo de los ligandos. La introducción de un puente tetraetileno produce bandas anchas y un mayor desplazamiento hacia el rojo. Holm menciona que aunque el complejo bis-(salicilaldehído)-tetraetilendiamina Ni(II) $[Ni(sal_2bn)]$ (3) y sus homólogos superiores son diamagnéticos no necesariamente presenta una geometría estrictamente plana.

Entre los métodos de cálculo que permiten definir el espectro obtenido experimentalmente y a partir del cual se pueden proponer asignaciones de las bandas observadas es el llamado CNDO. Empleando este método para construir los orbitales moleculares⁽¹¹⁾ del $[Ni(sal_2en)]$ (1) se consigue una interpretación de el espectro de absorción de los compuestos de Ni(II) con alquil-bis(salicilidenediiminatos) (figura 3). Esta interpretación indica que el estado basal está formado por orbitales análogos a los de las porfirinas o ftalocianinas metálicas y el LUMO se forma de las contribuciones de los orbitales d_{xy} , d_{yz} del Ni y los p_x de los oxígenos; esto significa que las transiciones en el visible no son $d \rightarrow d$ 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.

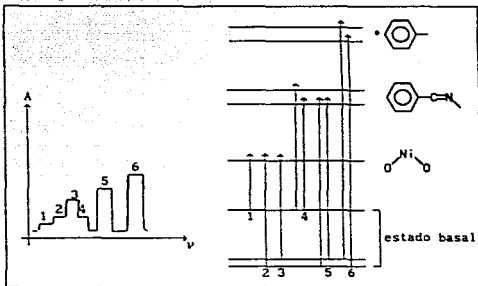


Figura 3. Esquema del espectro de $[Ni(sal_2en)]$ 1 y su correlación con el diagrama de orbitales moleculares obtenido mediante el método CNDO.⁽¹¹⁾ El esquema muestra la posición relativa de las bandas; pero ni las intensidades de las bandas ni los valores del número de onda (ν) se encuentran a escala.

Se encuentra además que hay superposición 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 el trabajo realizado por Brown,⁽¹¹⁾ se concluye que el espectro aún no ha sido bien resuelto, las bandas en ultravioleta no son únicas sino que poseen dos componentes cada una.

1.2.3. ESPECTROS DE INFRARROJO DE LOS COMPUESTOS DE BIS-SALICILALDIMINATOS DE Ni(II).

Los espectros de infrarrojo de este tipo de compuestos han sido objeto de estudios como el de Teyssie,⁽¹²⁾ donde se asigna la banda de tensión del enlace C=N alrededor de 1630cm^{-1} . Un tema que está sujeto a discusión es la asignación de la banda de tensión del enlace C-O; Sinn⁽²⁷⁾ la ubica en 1540cm^{-1} por el desplazamiento observado como efecto de la complejación en la formación del complejo metálico y Seminará⁽¹³⁾ la identifica con una en 1340cm^{-1} por su modificación al formar aductos con los iones lantánidos.

1.2.4. REACTIVIDAD DE LOS BIS-SALICILIDENIMINATOS DE Ni(II).

En la literatura relacionada con la reactividad de las Bases de Schiff de Ni(II) se encuentra recopiladas las siguientes clases de reacciones⁽⁷⁾:

1. Reacciones del ligante en el complejo metálico.^(1,14)
2. Reacciones de desplazamiento del metal.^(15,16,17)
3. Reacciones de desplazamiento del puente en el ligante.^(18,19)
4. Reacciones del centro metálico como aceptor electrónico.^(18,19,20,21)
5. Reacciones del complejo como donador electrónico por medio de los oxígenos fenólicos.

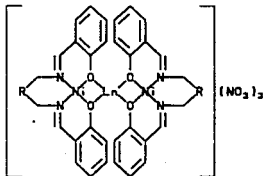
Dado que en el presente trabajo se analizará el comportamiento de los oxígenos fenólicos por medio del estudio de la formación de aductos de bases de Schiff de Ni(II) con algunos lantánidos, a continuación se presenta un panorama general de los trabajos relacionados a la formación de compuestos donde el complejo metálico (complejo de Base de Schiff de Ni(II)) actúa como donador electrónico, formando así complejos polinucleares.

1.3. LOS COMPLEJOS POLINUCLEARES.

1.3.1. COMPUESTOS BI- Y TRINUCLEARES CON SALICILALDIMINATOS METALICOS.

Se ha observado que los complejos de Bases de Schiff del tipo de las salicilaldiminas con Ni(II) y sus homólogos pueden actuar como agentes quelatantes bidentados empleando los oxígenos fenólicos, para formar complejos binucleares y trinucleares con iones de otros metales de transición^(22,23,13) (por ejemplo el compuesto (11)), estaño,⁽²⁴⁾ antimonio,⁽²⁵⁾ carbonilos metálicos⁽²⁵⁾ y cationes como el sodio, litio o amonio⁽²⁶⁾.

Estos compuestos pueden formarse debido a que los oxígenos del "nuevo ligante" (complejo de Base de Schiff de Ni(II)) son capaces de ceder densidad electrónica.

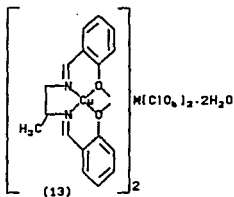
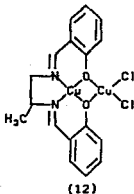


(11)



Gruber S., Harris C. y Sinn E., en 1967-1968 publicaron en una serie de documentos^(29,30,31,32,33) titulados: *Metal Complexes as*

Ligands. la síntesis y caracterización de compuestos de los tipos (12) y (13):



En donde el puente entre las salicialdiminas puede ser alifático o aromático.

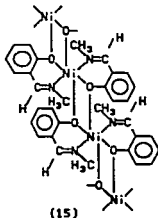
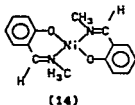
El complejo (12) es parte de una serie en la cual un halogenuro de cobre se une a un complejo de Base de Schiff tetradentada de Cu(II) formando un aducto binuclear el cual exhibe interacciones antiferromagnéticas entre los átomos de cobre.

No se puede asignar fácilmente una estructura a los complejos binucleares del tipo (12) y aún menos a los complejos trinucleares del tipo (13). Esto se debe a que la unión de los tres metales Cu-M-Cu (donde M es un metal de transición paramagnético) presenta interacciones antiferromagnéticas. Se propone una estructura del tipo (13) a partir de los estudios magnetoquímicos.

En los complejos del tipo (12) los iones halogenuro se encuentran coordinados al metal que está en el exterior de la Base de Schiff, por lo cual no presentan conductividad eléctrica. La conductividad molar de los compuestos trinucleares del tipo (13) está en el intervalo de $39-55 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Estos valores son menores a

los esperados, lo que es atribuido al gran tamaño y baja movilidad de el catión.⁽³²⁾

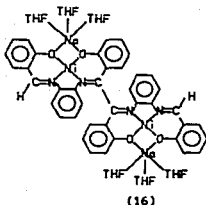
Los oxígenos fenólicos en los complejos de salicilaldiminas pueden comportarse como agentes quelatantes dependiendo del compuesto empleado y de las condiciones impuestas por el medio⁽³⁴⁻⁴²⁾. Así, es posible aislar en estado sólido las formas monomérica (14) y polimérica (15) de el complejo bis(*N*-metil-salicilaldiminato) de Ni(II)⁽²⁵⁾ y de algunos complejos análogos de Ni(II).⁽³⁶⁾



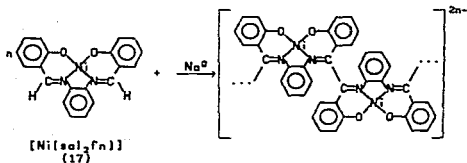
Los compuestos del tipo (15) también se han obtenido con cobre(II)^(37,38), Zn(II)⁽³⁹⁾ y Co(II)⁽³⁹⁾.

En disolución los salicilaldiminatos de Ni(II) sustituidos con *N*-*n*-alquil, *N*-aril y aún *N*-*sec*-alquil, existen como una mezcla en equilibrio de las formas monomérica (plana y tetraédrica) y dimerica de especies asociadas por oxígeno-puente. La formación de la última especie se incrementa al aumentar la concentración,⁽⁴⁰⁾ al disminuir la temperatura⁽⁴¹⁾ o al incrementar la presión⁽⁴²⁾.

Gambarotta⁽⁵⁵⁾ informó acerca de la existencia de la especie polinuclear:



El complejo (16) se obtuvo mediante la reacción de polimerización del $[Ni(sol_2fn)]$ (17). Gambarotta menciona que los cationes alcalinos desempeñan un papel de catalizadores de la reacción de polimerización.

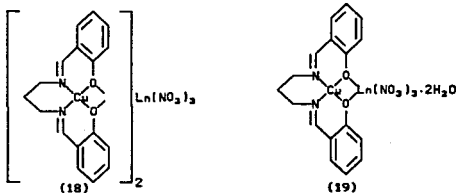


1.3.2 SÍNTESIS DE COMPUESTOS BI- Y TRI-NUCLEARES CON COMPLEJOS METÁLICOS DE SALICILALDIMINAS Y OTROS METALES.

El método general de síntesis de complejos bi- y trinucleares empleando complejos de Bases de Schiff-M(II) del tipo de las

salicilideniminas como agentes quelatantes bidentados, consiste en la reacción de condensación del complejo de Base de Schiff de M(II) con la sal del metal con el que se formará el aducto, en un disolvente como etanol y en la relación estequiométrica adecuada para la obtención del complejo binuclear o trinuclear. En algunos casos se deben tomar precauciones para evitar reacciones de intercambio del metal^(15,16,17) en la síntesis de complejos heteronucleares. El intercambio metálico se encuentra controlado por una combinación de la estabilidad y la solubilidad de las especies reactivas.⁽¹²⁾ Se ha observado que la reacción de $[Zn(sol_2en)] \cdot H_2O$ con un exceso de $CuCl_2$ en etanol, da como resultado la formación de $[Cu(sol_2en)]CuCl_2$. En la síntesis de los complejos binucleares de $[Cu(sol_2en)]$ con Be(III) y Cr(III) se obtienen productos impuros, que son muy difíciles de caracterizar.

Condorelli⁽⁴³⁾ en 1975, informó que la reacción del "complejo ligante" $[Cu(sol_2lm)]$, CuL, con los nitratos de todos los lantánidos, excepto Pm, produce complejos del tipo: $[CuL]_2Ln(NO_3)_3$ ($Ln=La-Sm$) (18) y $[CuL]Ln(NO_3)_3 \cdot 2H_2O$ ($Ln=Eu-Lu$) (19).

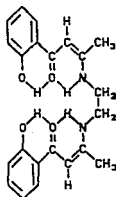


Estos compuestos son moderadamente solubles en nitrometano, acetonitrilo, nitrobenzono metanol, etanol, y se descomponen rápidamente en agua. Los valores de conductividad eléctrica molar observados indican que tales compuestos no son electrolitos.

Condorelli⁽⁴³⁾ concluye que tanto el tamaño del ión metálico, el requerimiento estérico del ligante así como el tipo de anión, son factores que determinan la composición de los aductos con complejos de Base de Schiff de Cu(II) (18) y (19) con los iones lantánidos. Los efectos combinados de estos factores hacen que los iones lantánidos ligeros se coordinen a dos moléculas de el ligante y tres grupos nitrato. Los iones lantánidos pesados, debido a su pequeño radio iónico, no son capaces de acomodar simultáneamente dos moléculas de ligante además, del anión. La rigidez del ligante CuL provoca que sólo una molécula del ligante se coordine al ión lantánido (III), por ello sólo se requieren dos moléculas de agua para saturar la esfera de coordinación. Se observa que la distorsión del entorno plano del átomo de cobre al formarse los aductos con iones lantánidos se incrementa de los iones lantánidos más ligeros a los más pesados.

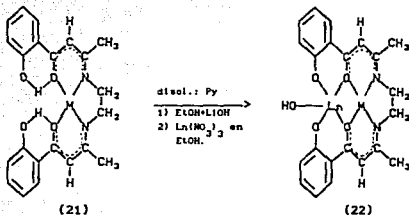
Chisari^(44,45) en 1983, publicó la síntesis de un complejo de lantánido(III) y una Base de Schiff de Ni(II) o Cu(II) de un ligante binucleante (20) con dos sitios de coordinación diferentes.

Ligante binucleante



(20)

La síntesis del complejo binuclear de lantánido(III) con el complejo metálico de Cu(II) o Ni(II) del ligante mencionado se muestra en (21) y el complejo obtenido en (22).



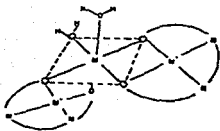
M=Ni(II), Cu(II).

1.3.3. ESTRUCTURA DE LOS COMPLEJOS POLINUCLEARES.

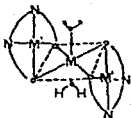
Seminara⁽⁴⁶⁾ describió la síntesis de los compuestos $\text{Ln}(\text{L})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, donde $\text{L}=[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{Lm})]$ y $[\text{Cu}(\text{sal}_2\text{Lm})]$; $\text{X}=\text{NO}_3^-$, NCS^- , Cl^- , ClO_4^- ; $n=1,2$; $m=0-4$. Los valores de conductividad observados en estos compuestos indican que ni los complejos de nitrato, ni los de tiocianato son electrolitos. Los complejos con iones cloruro en mezclas de acetonitrilo-etanol se comportan como electrolitos 1:1. Las moléculas de agua se encuentran presentes dentro y fuera de la esfera de coordinación en todos los complejos con iones lantánido ligeros y tiocianato o cloro como contralón. La deshidratación de estos compuestos ocurre en dos procesos consecutivos entre 70 y 170°C. Para los compuestos de cloro y nitrato ocurre un único proceso de deshidratación entre 110 y 160°C. Seminara concluye que este comportamiento es típico de las moléculas de agua coordinadas.

Gruber *et al*⁽³²⁾ informaron que si el metal central en un complejo trinuclear de el tipo (15) tiene número de coordinación de seis, requerirá que los complejos ligantes ocupen posiciones

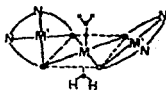
cis-octaédricas (23) debido a factores estéricos. Esto da lugar a que dos moléculas de agua ocupen los sitios de de coordinación en posición cis. Otros posibles arreglos del tipo *trans*- pueden adquirir una configuración de "silla" (24) o de "bote" (25).



(23)



(24)

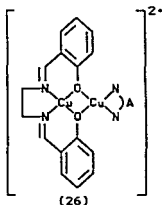


(25)

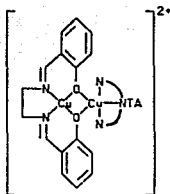
Los factores estéricos afectan la geometría del compuesto. Si el metal externo en un complejo binuclear tal como el complejo (12) fuera plano, probablemente la coordinación del metal en el "complejo ligante" estaría distorsionada. En un complejo trinuclear los "complejos ligantes" deberían estar distorsionados si son forzados a ocupar las posiciones *trans* en el plano del octaedro del átomo central. Por otro lado si el "complejo ligante" no tiene geometría plana (cuando existe un puente alifático largo entre los nitrógenos de los grupos salicilaldimino), o cuando el "complejo ligante" presenta pentacoordinación; el metal externo no necesariamente presentará esta distorsión. Por lo anterior

Gruber⁽³²⁾ concluye que si uno de los metales en un complejo binuclear o trinuclear se encuentra en un entorno plano, el metal adyacente estará distorsionado del entorno plano, y si uno de ellos se encuentra en un ambiente tetraédrico, el metal adyacente estará distorsionado del entorno tetraédrico.

Patel y Bhattacharya⁽⁴⁷⁾ prepararon complejos binucleares del tipo $[\text{Cu}(\text{SB})\text{Cu}(\text{A})](\text{ClO}_4)_2$ (26), donde SB es el ligante $[\text{sal}_2\text{en}]$ (etilen-bis(salicilaldehidato) y [A] es un ligante bidentado como 2,2'-bipiridina (bipy) o 1,10-fenantrolina (fen). En estos complejos el ión $\text{Cu}(\text{II})$ coordinado a $\text{Cu}(\text{SB})$ adopta una configuración pseudotetraédrica distorsionada debido al impedimento estérico entre el hidrógeno 3 de el anillo (el hidrógeno adyacente al oxígeno fenólico) y el ión cloruro o el hidrógeno del anillo del ligante A.



Handa⁽²²⁾ informó acerca de la síntesis de complejos del tipo (27). Si un ligante tridentado (TA) tal como 2,2';6',2''-terpiridina (tpy), N,N-di(3-aminoetil)amina (dien), o N,N-di(3-aminopropil)amina (ditn) se utiliza en vez de bipy o fen en los complejos del tipo (26), es posible sintetizar nuevos complejos binucleares de $\text{Cu}(\text{II})$ consistentes de iones $\text{Cu}(\text{II})$ con geometría de bipirámide trigonal en la cual se distribuyen los oxígenos fenólicos en el plano ecuatorial.



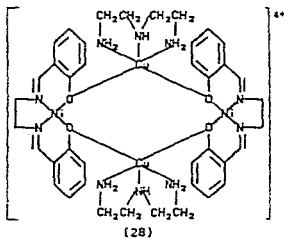
(27)

Los compuestos del tipo (27) presentan propiedades magnéticas interesantes. Handa señala que los momentos magnéticos de estos compuestos a temperatura ambiente están dentro del intervalo de 1.55-1.72 BM, estos valores son menores que los de los compuestos mononucleares de Cu(II). Se observa que los momentos decrecen cuando la temperatura se baja a la del nitrógeno líquido, por lo que se sugiere que existe una interacción de intercambio de espín antiferromagnética que opera en cada molécula.

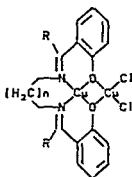
Debido a que los compuestos son binucleares, la susceptibilidad magnética debiera obedecer la ecuación de Bleaney-Bowers,⁽⁴⁸⁾ contrariamente a lo esperado, estos complejos no siguen dicha ecuación por lo cual se concluye que son complejos oligonucleares, es decir, que [Cu(Base de Schiff)] no se coordina a un metal como un quelato sino que se coordina a dos metales como un grupo puente a través de sus oxígenos fenólicos.

Considerando lo anterior se puede concluir que son posibles dos modos puente de Cu(ES): "puente en posición cis" con dos iones Cu(II) en el mismo lado del plano de Cu(ES) y "puente en posición trans" con los iones Cu(II) en diferentes lados del plano. El autor concluye que los compuestos oligonucleares presentan una configuración "puente en posición cis" ya que las transiciones d-d observadas en el espectro electrónico de los compuestos se presentan a altas frecuencias como sucede cuando la configuración

se aproxima a la plana. También informa de la existencia de la especie tetranuclear (28):⁽²²⁾



Sinn y Robinson⁽¹⁹⁾ dieron a conocer la estructura obtenida por difracción de rayos X de los compuestos:



Donde:

(a); R=Me, n=2

(b); R=H, n=2

(c); R=H, n=3

Lo cual se presenta en la figura 4.

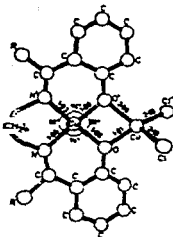


Fig.4 Estructura de rayos X del complejo (a).

Waters publicó las estructuras similares para los complejos b y c, excepto que en el complejo b existe la posibilidad de unión del átomo de Cl con las moléculas adyacentes obteniéndose un átomo de Cu pentacoordinado así como el debilitamiento simultáneo de una de las uniones Cu-O (2.3Å). Se observa un debilitamiento en la interacción antiferromagnética del complejo (a) al complejo (b), lo cual es atribuido al efecto estructural de el debilitamiento de la unión Cu-Cu mediante los oxígenos puente.

*.3.4. ESPECTRO DE INFRARROJO DE LOS COMPLEJOS POLINUCLEARES.

En el espectro de IR de los complejos metálicos de las salicilaldiminas se encuentra una banda fuerte a 1615 cm^{-1} que se atribuye a la sobreposición de los modos de estiramiento de el anillo aromático y del enlace $\text{C}=\text{N}^{(46)}$. Debido a la complejación con

cationes lantánidos(III), por medio de los oxígenos fenólicos de los salicilaldiminatos, esta banda se desplaza a altas frecuencias (entre 1620 y 1635 cm^{-1}).

La posición de la banda del modo de estiramiento del enlace C-O aún se esta debatiendo, generalmente se asigna tal vibración a una banda en 1540 cm^{-1} o a otra en 1340 cm^{-1} . Sinn *et al.*⁽²⁷⁾ sugieren que corresponde a la frecuencia de 1540 cm^{-1} ya que se observa que esta banda se desplaza a altas frecuencias debido a la formación del aducto, como resultado del incrementado impedimento estérico. Sin embargo, Seminará⁽¹³⁾ indica que la banda a 1340 cm^{-1} es la que corresponde a la vibración de estiramiento del enlace C-O, ya que esta banda se desplaza a más bajas frecuencias (40-30 cm^{-1}) después de la polinucleación del complejo ligante con los iones lantánido (III). Esta asignación concuerda con las anteriormente publicadas^(12,50), y es consistente con la supuesta transferencia de densidad electrónica de los átomos de oxígeno debido a la polinucleación.

Las bandas de IR correspondientes a los NO_2^- en los compuestos (18) y (19) son asociadas a nitratos coordinados. Esto confirma la evidencia conductimétrica. Condorelli⁽⁴³⁾ menciona que la combinación de bandas en la región de 1700-1800 cm^{-1} , del ligante libre, puede ser usada para distinguir los grupos nitrato mono- o bi-coordinados. De acuerdo con Lever,^(51,52) la separación entre la combinación de bandas para nitratos monodentados está en el intervalo de 5-25 cm^{-1} ; mientras que para los complejos bidentados está entre 20-66 cm^{-1} . Una mezcla de coordinación mono- y bidentada produce una banda muy ancha con más de dos picos. En los complejos de los iones La a Er, el intervalo de separación de 29-40 cm^{-1} es indicativo de grupos nitrato bidentados. En los complejos de tierras raras pesadas, Tm, Yb y Lu; la presencia de más de dos picos en la región de 1700-1800 cm^{-1} , indica que los grupos nitrato mono- y bidentados están mezclados.

Los complejos del tipo (21) muestran en su espectro de IR una

banda bien definida en 1520 cm^{-1} que es asociada principalmente a la mezcla de vibraciones de estiramiento $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$, y $\text{C}=\text{O}$ de la cadena interna $\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{N}$; mientras que en el espectro del compuesto heterobinuclear con cationes Ln(III) (22) esta banda en 1520 cm^{-1} se desplaza de 15 a 20 cm^{-1} hacia bajas frecuencias, esto se atribuye a la transferencia adicional de densidad electrónica de los átomos de oxígeno debido a la coordinación con el catión lantánido (III)^(44, 45).

La vibración de estiramiento del $\text{C}-\text{O}$ fenólico que se presenta en 1298 cm^{-1} en el ligante libre se desplaza inesperadamente hacia altas frecuencias debido a la complejación con los cationes lantánidos (III). Chisari⁽⁴⁴⁾ da una explicación al respecto atribuyendo un aumento en la densidad electrónica sobre el átomo de oxígeno como un resultado de la incrementada ionicidad del enlace lantánido-oxígeno.

En el espectro del complejo con lantánido una nueva banda débil y asimétrica aparece entre 375 y 365 cm^{-1} . Esta banda se atribuye a una vibración activada debida a la pérdida de simetría, también es razonable asignarla a el modo de estiramiento $\text{Ln}-\text{O}$.

1.3.5. ESPECTRO ELECTRÓNICO DE LOS COMPLEJOS POLINUCLEARES.

El espectro electrónico de $[\text{Ni}(\text{sol}_2)_2\text{m}]$ y $[\text{Cu}(\text{sol}_2)_2\text{m}]$ ha sido interpretado en términos de un entorno cercano al plano alrededor del ión metálico ligeramente distorsionado hacia la geometría tetraédrica.^(27, 4)

Los complejos de Ln(III) con $[\text{Cu}(\text{sol}_2)_2\text{en}]$ son verdes y estables. Los espectro de reflectancia muestran además de las bandas $f-f$, que son comparables uno a otro y consisten de una única banda asimétrica alrededor de 16500 cm^{-1} (606 nm). En disoluciones de acetonitrilo y nitrometano esta banda se vuelve más simétrica y

se desplaza a bajas frecuencias (altas longitudes de onda). Aparece una banda muy débil en algunos espectros en 9000 cm^{-1} (1111 nm). Estos espectros son similares a los informados por Condorelli y descritos en términos de una distorsión en el entorno tetracoordinado plano del Cu(II) hacia una geometría tetraédrica. Semnara⁽¹³⁾ explica al respecto que en muchos casos la presencia de una única banda de intensidad relativa baja es consistente con una estructura muy simétrica. Considerando la tendencia bien conocida del ión Cu(II) a expandir su esfera de coordinación y la existente ambigüedad en la asignación de una geometría basada únicamente en datos electrónicos⁽⁵³⁾, Semnara concluye que el espectro de estos compuestos puede también representar una expansión apical catión-disolvente o interacciones puente anión junto con octaedros distorsionados.

Los complejos de $[\text{Ni}(\text{acac})_2\text{L}_m]$ con lantánidos(III) son café o verde-café en el estado sólido, pero tienden a adquirir una coloración verde en disolución de acetonitrilo y nitrometano.

Los espectros de reflectancia de estos compuestos son similares el uno al otro, presentan una banda relativamente fuerte en $19000\text{--}17000\text{ cm}^{-1}$ (526-588 nm). Bandas adicionales de baja intensidad aparecen entre 15000 (666 nm) y 12000 cm^{-1} (833 nm). La región arriba de 22000 cm^{-1} (454 nm) está oscurecida por bandas de transferencia de carga. El patrón espectral anterior puede ser asociado con un entorno de tetracoordinación plana con una pronunciada distorsión tetraédrica. En disoluciones de acetonitrilo y nitrometano una nueva banda débil aparece alrededor de 15000 cm^{-1} (666 nm) mientras que la intensidad de las bandas alrededor de 18000 cm^{-1} (555nm) y 13000 (769 nm) cm^{-1} decrece y la banda alrededor de 9000 cm^{-1} (1111 nm) se incrementa. Este hecho puede relacionarse con una expansión de la esfera de coordinación del Ni(II)⁽¹³⁾.

1.3.6 ESPECTRO ELECTRONICO DE LOS IONES Ln(III).

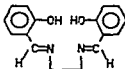
Muchos de los iones lantánidos trivalentes son de colores intensos tanto en sus compuestos cristalinos como en disolución acuosa. La notable periodicidad de color que resulta cuando los iones se ordenan según el orden creciente de los números atómicos fue estudiada la primera vez por Smith⁽⁶¹⁾ en 1927, concluyendo que un ión que posee n electrones más que el lantano, tiene aproximadamente el mismo color que un ión que tenga $14-n$ electrones más. Esto sugiere que son transiciones $4f-4f$ las que causan la aparición del color.⁽⁶¹⁾

Otros factores del que influyen sobre los orbitales más externos carecen de efecto sobre las longitudes de onda de estas bandas. Por ejemplo, en presencia de agentes que den origen a la formación de complejos, se obtienen espectros que son muy semejantes a los de los iones complejos hidratados. Entre los metales de transición, suele suceder precisamente lo contrario.⁽⁶¹⁾

2. RESULTADOS Y DISCUSION.

2.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LAS BASES DE SCHIFF.

2.1.1. N,N'-etilen-bis(salicilidenaína).

[H₂sal₂en]

La síntesis del ligante se lleva a cabo por el método de condensación del salicilaldehído con la diamina en etanol.⁽⁷⁾ El compuesto [H₂sal₂en] precipita como un sólido cristalino de color amarillo, es insoluble en agua y soluble en los disolventes orgánicos más comunes ya sean polares o no polares.

El espectro de IR del producto muestra las siguientes bandas: la de tensión del enlace C=N en 1637 cm⁻¹, la del enlace C-O asignada en 1290 cm⁻¹, la del enlace C-N en 1200 cm⁻¹ y la de flexión fuera del plano del enlace C_{ar}-H en 755 cm⁻¹. Las posiciones de las bandas coinciden con las publicadas en la literatura.⁽¹²⁾ La banda correspondiente a la vibración de tensión del grupo O-H aparece en 2650 cm⁻¹ y no en 3500 cm⁻¹, esta posición de baja energía ha sido atribuida a la formación de un puente de hidrógeno intramolecular en las salicilidenaínas libres tal como se muestra en la figura 5. El espectro de IR de este compuesto se presenta en la figura 6.

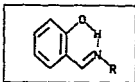


Fig. 5. Puente de Hidrógeno en una salicilidenedimina.

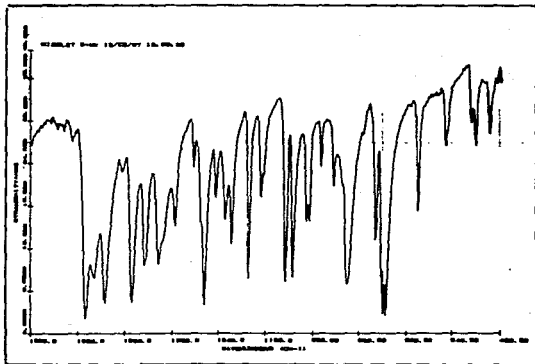
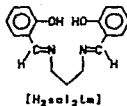


Figura 6.: Espectro de IR del
ligante [N₂sol₂en].

2.1.2. N,N'-trimetilen-bis(salicilidenimina).



Este compuesto precipita en forma de sólido cristalino de color amarillo. Es insoluble en agua y soluble en los disolventes orgánicos más comunes polares y no polares. Recristalizado en hexano se obtiene muy puro. Funde a 42°C.

El espectro de IR medio muestra la banda de tensión C=N en 1635 cm^{-1} y la banda de flexión fuera del plano del enlace C-H en 855 cm^{-1} . Las bandas obtenidas coinciden con las publicadas en la literatura⁽¹²⁾. La banda correspondiente a la vibración de tensión del grupo O-H también aparece en 2600 cm^{-1} debido al puente de hidrógeno intramolecular que se forma en las salicilidenimas libres (ver figuras 5 y 7).

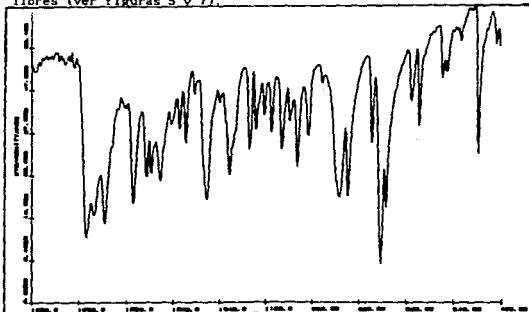
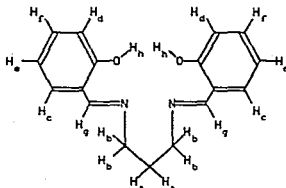


Figura 7.: Espectro de IR del
ligante $[H_2sal_2Lm]$.

El espectro de R.M.N. ^1H a 60 MHz (figura 8) es congruente con la estructura del compuesto, en él aparecen definidas las señales correspondientes a los protones alifáticos y aromáticos, así como la de los protones fenólicos.

Señales en el espectro de RMN ^1H
de $\text{H}_2\text{sal}_2\text{ta}^{(7)}$



	Desplazamiento Químico δ (ppm)								multiplicidad No. de protones
	a	b	c	d	e	f	g	h	
$\text{H}_2\text{sal}_2\text{ta}$	2.0 ₂	3.7 ₄	7.3 ₂	6.9 ₂	6.9 ₂	7.3 ₂	8.3 ₂	11.1 ₂	

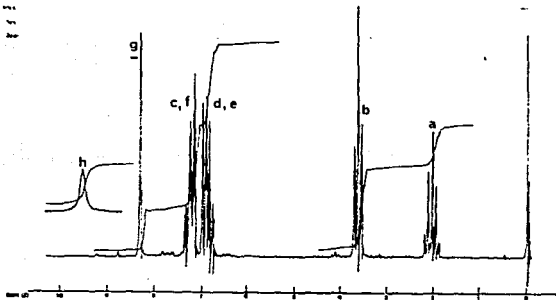
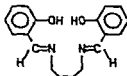


Figura 8. RMN ^1H de $\text{H}_2\text{sal}_2\text{ta}$ a 60 MHz.

2.1.3. N,N'-butilén-bis(salicilidenimina).

 $[H_2sal_2bn]$

Este ligante fue obtenido con el mismo método seguido para obtener H_2sal_2en y H_2sal_2tm ⁽⁷⁾. H_2sal_2bn precipita en forma de cristales aciculares de color amarillo intenso. Se obtiene con gran pureza al recrystalizar de hexano. Es insoluble en agua y es soluble en los disolventes orgánicos más comunes, su punto de fusión es de 90.7°C.

En el espectro de IR de este ligante (ver figura 9) observamos la siguientes bandas: la de tensión C=N en 1632 cm^{-1} , la del enlace C-O asignada en 1282 cm^{-1} , la del enlace C-N en 1205 cm^{-1} y la de flexión fuera del plano del enlace C_{ar}-H en 764 cm^{-1} . La banda correspondiente a la vibración de tensión del grupo O-H aparece en 3400 cm^{-1} y no alrededor de 2600 cm^{-1} como sucede en H_2sal_2en y H_2sal_2tm por lo tanto se puede pensar que en este ligante no existe la formación del puente de hidrógeno intramolecular en las salicilidenimas libres.

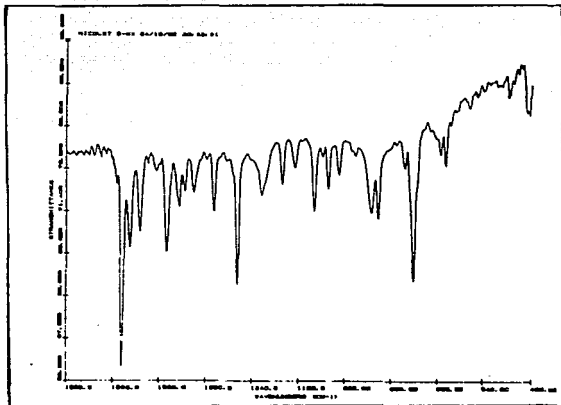
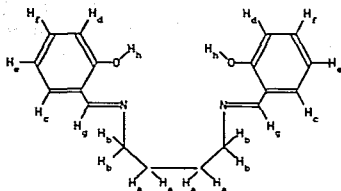


Figura 9: Espectro de IR del ligante H_2sal_2bn .

El espectro de R.M.N. 1H a 60 MHz del ligante H_2sal_2bn (ver figura 10) es congruente con la estructura del compuesto y es parecido al espectro de R.M.N. 1H del ligante H_2sal_2la como era de esperarse.

1
Señales en el espectro de R.M.N. ^1H
de $\text{H}_2\text{sal}_2\text{bn}$



	Desplazamiento Químico		$\delta(\text{ppm})$		No. de protones			
	a	b	c	d	e	f	g	h
$\text{H}_2\text{sal}_2\text{bn}$	1.75 ₄	3.5 ₄	7.2 ₂	6.9 ₂	6.9 ₂	7.2 ₂	8.4 ₂	11.7 ₂

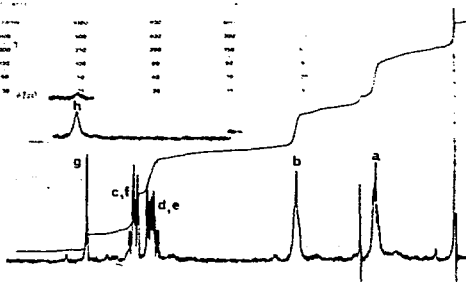
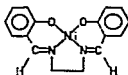


Figura 10: RMN ^1H de $\text{H}_2\text{sal}_2\text{bn}$.

2.2. CARACTERIZACION DE LOS COMPLEJOS DE LAS BASES DE SCHIFF CON Ni(II).

2.2.1 N,N'-etilen-bis(salicilideniminato) de Ni(II).

(1)
[Ni(sal₂en)]

El complejo metálico [Ni(sal₂en)] fue obtenido por medio de la reacción del ligante H₂sal₂en y acetato de Ni(II) empleando etanol como disolvente. El complejo precipita inmediatamente y forma cristales aciculares de color rojo-café intenso. El [Ni(sal₂en)] ha sido muy estudiado^(3,4,11,12,56) y se ha establecido que es un compuesto plano tetracoordinado. Se disuelve en la mayoría de los disolventes orgánicos excepto en CCl₄ y hexano.

Las bandas obtenidas en el espectro de IR de este compuesto coinciden con las publicadas en la literatura⁽¹²⁾. En el espectro (ver figura 11) se observa que ya no aparece la banda en 1260 cm⁻¹ correspondiente a la vibración de tensión del enlace O-H, la banda de tensión del enlace C=N aparece a 1625 cm⁻¹ esto es debido al efecto de la coordinación con el metal. La banda de tensión del enlace C-O aparece en 1345 cm⁻¹.

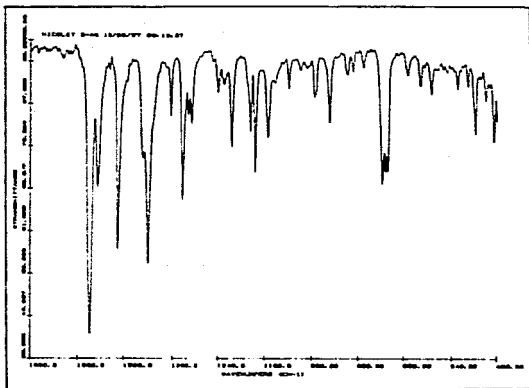
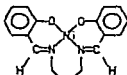


Figura 11: Espectro de IR del complejo metálico
 $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{en})]$.

2.2.2. N,N'-trimetilen -bis(salicilaldehidato) de Ni(II).



(2)



El compuesto $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{Lm})]$ fue obtenido por deshidratación del complejo $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{Lm})(\text{H}_2\text{O})]^{(7)}$. $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{Lm})]$ se obtiene en forma de cristales aciculares de color café oscuro. El complejo $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{Lm})]$ es plano⁽⁷⁾, y se disuelve en la mayoría de los disolventes orgánicos, a excepción de tetracloruro de carbono y hexano. En su espectro de IR se observa que la banda de tensión del enlace C=N se desplaza de 1635 cm^{-1} a 1615 cm^{-1} debido al efecto de la coordinación con el Ni(II). La banda de tensión del enlace C-O se ha asignado en $1355 \text{ cm}^{-1(7)}$ (ver figura 12).

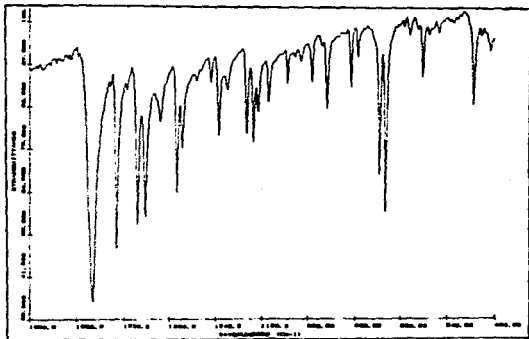
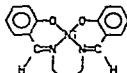


Figura 12: Espectro de IR del complejo $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{Lm})]$.

2.2.3. N,N'-butilen -bis(salicilaldehidato de Ni(II)).

(3)
[Ni(sal₂bn)]

Vargas⁽⁷⁾ menciona que el método más rápido y de mayor rendimiento en la síntesis de [Ni(sal₂tm)] es la reacción entre la sal sódica del ligante con el Níquel en disolución, mediante éste método no se obtienen especies polinucleares. Por lo tanto se decidió obtener [Ni(sal₂bn)] a partir de la sal sódica del ligante H₂sal₂bn y no por la reacción de condensación entre el ligante y una sal de Níquel.

La sal sódica sintetizada mostró ser muy inestable al aire, degradándose muy rápidamente y adquiriendo una coloración café-rojiza, no así la sal sódica [Na(sal₂tm)] que es más estable; por lo que se decidió obtener el complejo [Ni(sal₂bn)] (3) por medio de la reacción de hornado descrita por Holz.⁽⁴⁾

Primeramente se llevó a cabo la síntesis del bis-salicilaldehidato de Ni(II) [Ni(salal)₂]·2H₂O (7)^(5a). En el espectro de IR de este compuesto se observan las bandas principales correspondientes a las vibraciones de tensión de los enlaces Ni-O, C=O y C-O en 533, 1661 y 1331 cm⁻¹ respectivamente. la banda de la tensión del enlace O-H se encuentra en 3100-3400 cm⁻¹ (ver figura 13). El compuesto anhidro se obtiene al calentar el [Ni(salal)₂]·2H₂O sobre sílica gel a 120-170°C. bajo presión reducida. Tanto el compuesto anhidro como el bis-acuo son de color verde claro.

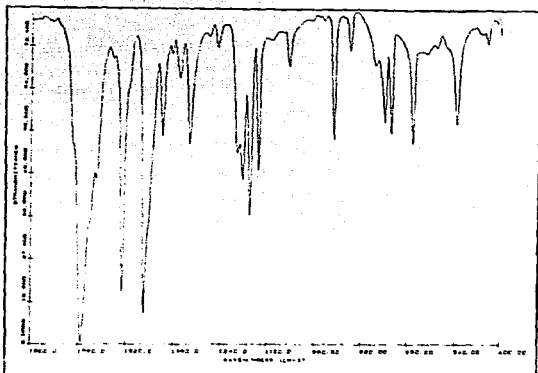


Figura 13. Espectro de IR del complejo $[\text{Ni}(\text{s}alal)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (7).

Para la síntesis de $[\text{Ni}(\text{s}al_2bn)]$ (3) se empleó $[\text{Ni}(\text{s}alal)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (7). Inicialmente se intentó seguir la técnica tal como la publicó Hala pero el $[\text{Ni}(\text{s}alal)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ no se disolvió en EtOH, por lo que se llevó a cabo la reacción en suspensión. Se agregó el 1,4-diaminobutano (putrescina) disuelto en etanol y se dejó en reflujo bajo agitación. Después de una semana de reflujo se observa en el medio de reacción principalmente $[\text{Ni}(\text{s}alal)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y se percibe un fuerte olor a putrescina lo que indica que la reacción en suspensión no se llevó a cabo.

Se decidió cambiar el EtOH por MeOH anhidro. El $[\text{Ni}(\text{salol})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sí es soluble en MeOH hirviendo (forma una disolución de color verde claro). A esta disolución en agitación se le agregó la disolución de 1,4-diaminobutano en MeOH.

Una vez que se agregó el 1,4-diaminobutano a la disolución de $[\text{Ni}(\text{salol})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (7) se dejó en reflujo y bajo agitación. Se ha observado que esta reacción es muy susceptible a las condiciones de reacción tal como sucede en la síntesis de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{bn})]$ (2).⁽⁷⁾ Dependiendo de la rapidez con la que se agregue la disolución de putrescina, la agitación y el tiempo de reflujo se observó que se pueden obtener dos productos:

- a) Cristales prismáticos de color verde oscuro (se propone que su composición es $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{bn})] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ y
- b) polvo de color verde olivo (se propone que su composición es $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{bn})]$).

Después de haber realizado la reacción anterior en diferentes condiciones se estableció lo siguiente: si la disolución de putrescina (1,4-diaminobutano) se agrega rápidamente en una sola adición a la disolución de $[\text{Ni}(\text{salol})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, se observa que la mezcla se enturbia y adquiere una coloración verde olivo, aproximadamente después de 5 minutos se torna verde oscura transparente, después de dos días de reflujo y agitación constante se observa la precipitación de un sólido de color verde olivo como único producto. Esto sugiere que al agregar en una sola adición la disolución de la diamina el calor generado por la reacción incrementa la temperatura favoreciendo la eliminación del H_2O del medio llegando a obtener el complejo $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{bn})]$ (3).

Al agregar la disolución de putrescina lentamente a la disolución de $[\text{Ni}(\text{salol})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, se observa la formación de una coloración verde oscura. Después de 2 hr. de reflujo bajo agitación moderada y 24 hr. en reposo a temperatura ambiente, se obtiene como único producto cristales verde oscuro que, como se explicará, corresponden al complejo $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{bn})] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$. la

obtención de este producto al agregar lentamente la diamina puede deberse a que en cada adición se permite que se disipe el calor de la reacción por lo que no hay eliminación de agua del medio. Al finalizar la reacción las aguas madres son de color amarillo claro y ya no se percibe olor a putrescina. Los cristales obtenidos una vez fuera de la disolución de reacción efllorescen obteniéndose un polvo de color verde claro. Por lo anterior los cristales se mantuvieron en un recipiente con un volumen de disolución de reacción que los cubriera para evitar su efllorescencia. Todos los intentos para determinar la estructura cristalina de este compuesto fueron infructuosos debido a ello.

Si una vez preparada la disolución de $[\text{Ni}(\text{solal})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se llega a precipitar una mínima cantidad de este, no importa con que rapidéz se agregue la disolución de putrescina, el producto que se obtiene es el polvo verde olivo (cuya composición se propone que es $[\text{Ni}(\text{sol}_2\text{bn})]$) el cual se deposita como una cubierta que recubre las paredes del matraz de reacción.

Finalmente se observa que si durante el proceso de solubilización de $[\text{Ni}(\text{solal})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en MeOH caliente, se evapora el disolvente, precipita un compuesto de color verde claro que ya no es posible solubilizar de nuevo. El espectro de IR de este compuesto muestra que no se trata de $[\text{Ni}(\text{solal})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (7) y no se amplió su caracterización.

Los espectros de IR de los cristales verde oscuro que corresponden al compuesto $[\text{Ni}(\text{sol}_2\text{bn})] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ y del polvo verde claro (cristales efllorescidos) que corresponde al compuesto $[\text{Ni}(\text{sol}_2\text{bn})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ son iguales, esto es debido a que el proceso de molienda del compuesto $[\text{Ni}(\text{sol}_2\text{bn})] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ conduce al compuesto $[\text{Ni}(\text{sol}_2\text{bn})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. El espectro de IR obtenido se distingue de aquél del $\text{H}_2\text{sol}_2\text{bn}$ por la presencia de la banda de la vibración del enlace O-H en la región de 3600 cm^{-1} a 3100 cm^{-1} y el desplazamiento de la banda del C=N de 1632 cm^{-1} a 1628 cm^{-1} , este efecto es atribuible al debilitamiento del enlace C=N que se da debido a la deslocalización de carga a través del metal mencionada

por autores como Brown⁽⁷⁾. La banda en 1334 cm^{-1} ha sido asignada a la vibración del enlace C-O (ver figura 14).

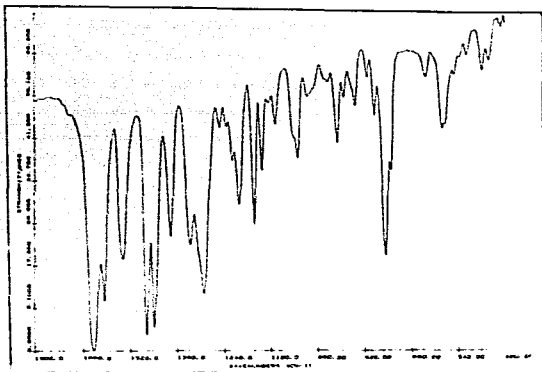


Figura 14. Espectro de IR del compuesto $[\text{Ni}(\text{sol}_2\text{bn})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

El espectro del IR obtenido para el polvo verde olivo que corresponde al complejo $[\text{Ni}(\text{sol}_2\text{bn})]$ tetracoordinado plano se distingue de aquel del $\text{H}_2\text{sol}_2\text{bn}$ por la desaparición de la banda del O-H en la región de 3400 a 3200 cm^{-1} y el desplazamiento de la banda asignada a la vibración del enlace C=N de 1632 cm^{-1} a 1618 cm^{-1} . este efecto también es atribuible al debilitamiento del

enlace que se dá como consecuencia de la deslocalización de la carga. La banda en 1359 cm^{-1} ha sido asignada al enlace C-O (ver figura 15).

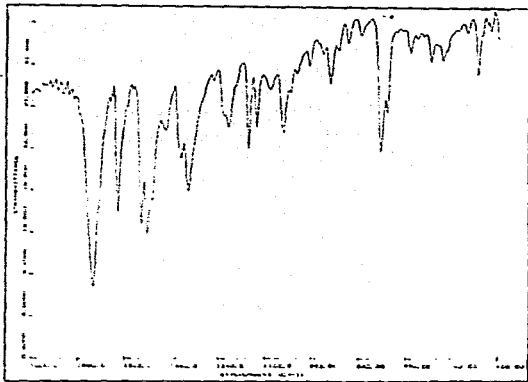


Figura 15. Espectro de IR del complejo $[\text{Ni}(\text{sol}_2\text{bn})]$.

Los espectro de IR de $[\text{Ni}(\text{sol}_2\text{bn})]$ (3) y $[\text{Ni}(\text{sol}_2\text{bn})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ son muy semejantes entre sí tal como sucede en el sistema $[\text{Ni}(\text{sol}_2\text{lm})]$ (2) y $[\text{Ni}(\text{sol}_2\text{lm})(\text{H}_2\text{O})]$ estudiado por Vargas ⁽⁷⁾, por lo que se decidió comparar los IR de dicho sistema con los obtenidos para $[\text{Ni}(\text{sol}_2\text{bn})]$ y $[\text{Ni}(\text{sol}_2\text{bn})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Al comparar el espectro de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{bn})]$ (3) con el de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{bn})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se observa que muestran las mismas tendencias que los observados en el caso de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{Lm})]$ (2) y $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{Lm})(\text{H}_2\text{O})]$ (ver tabla 1).

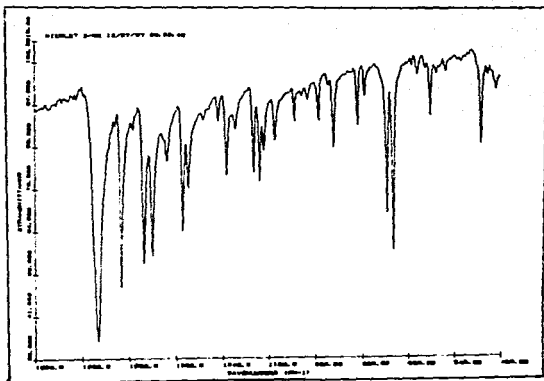


Figura 16. Espectro de IR de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{Lm})]$ (3).

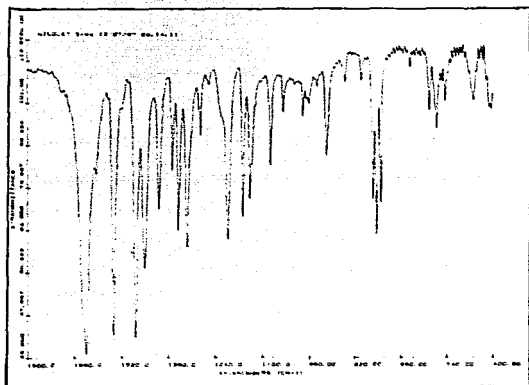


Figura 17. Espectro de IR del $[\text{Ni}(\text{sol}_2\text{Lm})(\text{H}_2\text{O})]$.

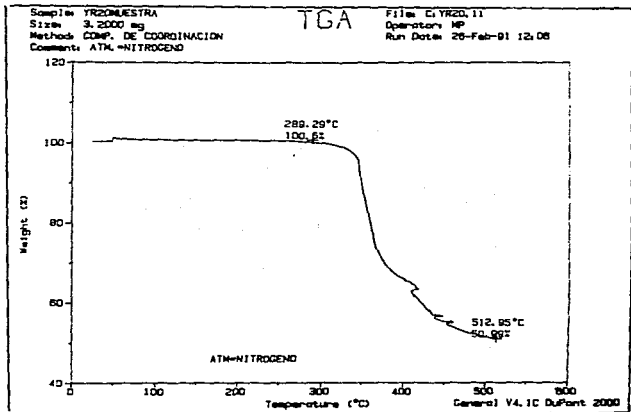
Tabla 1. Tabla de IR comparativa de los sistemas $[\text{Ni}(\text{sol}_2\text{bn})] - [\text{Ni}(\text{sol}_2\text{bn})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Ni}(\text{sol}_2\text{Lm})] - [\text{Ni}(\text{sol}_2\text{Lm})(\text{H}_2\text{O})]$.

SISTEMA	TENSION (cm^{-1})				
	C=N	C-O	C-N	O-H	H-C _{Ar.}
$[\text{Ni}(\text{sol}_2\text{Lm})]$	1615	1355	1230	-	730, 750
$[\text{Ni}(\text{sol}_2\text{Lm})(\text{H}_2\text{O})]$	1625	1330	1200	3500	755, 750, 745
$[\text{Ni}(\text{sol}_2\text{bn})]$	1618	1359	1226	-	757
$[\text{Ni}(\text{sol}_2\text{bn})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1628	1334	1198	3200-	764
				3600	

Al comparar los espectro de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{H}_2\text{O})]$ (figura 17) y $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ (figura 16) se observa que la banda del enlace C=N en el complejo $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{H}_2\text{O})]$ aparece a una frecuencia que es 10 cm^{-1} mayor que la frecuencia de la banda C=N del complejo $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$. esto sugiere⁽⁷⁾ un incremento en la densidad electrónica del enlace por la entrada de agua a la esfera de coordinación. Al comparar los espectros de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{bn})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (figura 14) y $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{bn})]$ (figura 15) se observa que también hay un desplazamiento de 10 cm^{-1} en la banda del C=N. Si se analizan las otras bandas se observa que los patrones de desplazamiento son los mismos entre $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ y $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{H}_2\text{O})]$ por un lado y $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{bn})]$ y $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{bn})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ por el otro.

De lo anterior se concluyó que el polvo verde olivo (que corresponde al compuesto $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{bn})]$) es un compuesto anhidro parecido a $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ y los cristales verde oscuro (que corresponden al complejo $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{bn})] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ así como el polvo verde claro (que corresponde al complejo $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{bn})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) son compuestos hidratados parecidos a $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{H}_2\text{O})]$. Lo anterior fue corroborado mediante termogravimetría cuyos resultados se discuten a continuación.

Resultados obtenidos por análisis termogravimétrico.

Figura 18. Termograma (TGA) del compuesto $[Ni(sal_2bn)]$.

En figura 18 se observa que el termograma del compuesto $[Ni(sal_2bn)]$ (3) no indica pérdidas de masa antes de la temperatura de descomposición (362.5°C).

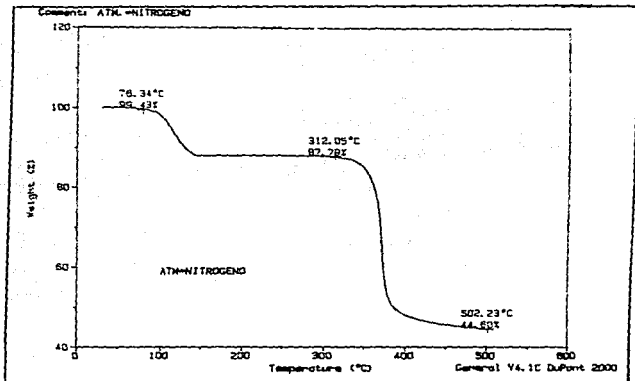


Figura 19. Termograma (TGA) del compuesto $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{bn})] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$.

El análisis termogravimétrico (figura 19) de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{bn})] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (cristales verde oscuro) muestra a 113.6°C una pérdida de masa correspondiente a 2.5 moléculas de agua por molécula de complejo (teórico 11.70%, experimental 11.30%), este compuesto descompone a 368.2°C . La labilidad del agua hace que el espectro de masas de este compuesto sea semejante al de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{bn})]$.

Al dejar eflorescer $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{bn})] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ se obtiene un polvo verde claro. El termograma de este compuesto (figura 20) muestra una pérdida que corresponde a 2 moléculas de agua por molécula de

complejo (teórico 9.2%, observado 8.15%) a 73.1°C. Esto sugiere que el complejo $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{bn})]\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ al eflorescer pierde una molécula de agua (de cristalización) por cada dos moléculas de complejo quedando $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{bn})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ que es el polvo verde claro. Este complejo descompone a 355°C.

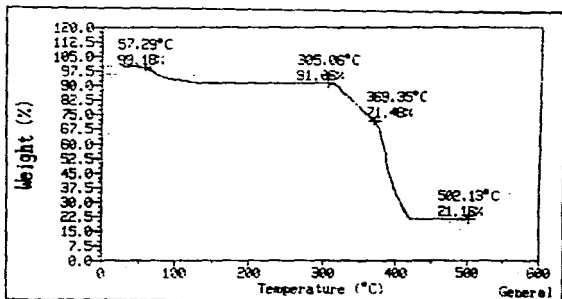


Figura 20. Termograna (TGA) del complejo $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{bn})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Se observa que las dos aguas y media del complejo $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{bn})]\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (cristales verde oscuro) salen al mismo tiempo a una temperatura de 113.6°C, esto puede deberse a que la velocidad de barrido no fue lo suficientemente lenta, mientras que en los cristales ya eflorescidos (complejo $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{bn})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) las dos aguas salen en 73.1°C. El cambio en las temperaturas puede deberse a que en los cristales existen la formación de puentes de hidrógeno haciendo la estructura cristalina más estable por lo que la pérdida

de las moléculas de agua es a mayor temperatura que en el caso de los cristales ya eflorescidos.

El espectro de masas obtenido de el complejo $[\text{Ni}(\text{sol}_2\text{bn})]$ (figura 21) es semejante al obtenido de el complejo $[\text{Ni}(\text{sol}_2\text{bn})]\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (figura 22) ya que la introducción al cromatógrafo es directa donde la temperatura inicial es de 175°C , a esta temperatura se sabe por termogravimetría que las moléculas de agua ya han salido.

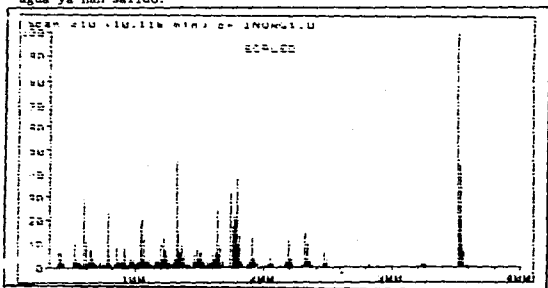


Figura 21. Espectro de masas de $[\text{Ni}(\text{sol}_2\text{bn})]$.

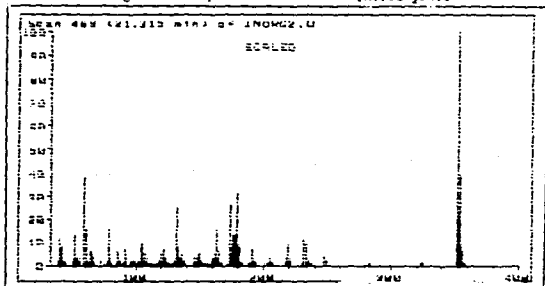


Figura 22. Espectro de masas de $[\text{Ni}(\text{sol}_2\text{bn})]\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$

El ión molecular aparece en $M/Z=353$ con una intensidad relativa de 23 que corresponde a el peso molecular esperado para el complejo $[Ni(\text{sal}_2\text{bn})]$. El ión molecular aparece junto al pico base del espectro con $M/Z=352$. Los principales isótopos del metal son Ni^{58} y el Ni^{60} , con abundancias relativas del 67.8% y 26.16% respectivamente.

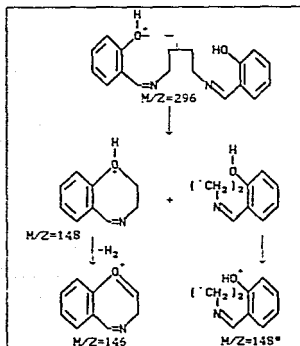
Gilbert⁽⁵⁹⁾ propuso una secuencia de fragmentación para $[Ni(\text{sal}_2\text{bn})]$ (1) al estudiar sus iones metaestables, correlacionando sus resultados con el espectro obtenido para $[Ni(\text{sal}_2\text{bn})]$ (3) se ha propuesto una secuencia de fragmentación.

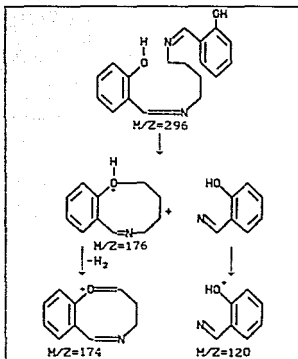
Tabla 2. Iones fragmento detectados por medio de espectroscopía de masas para el complejo $[Ni(\text{sal}_2\text{bn})]$ (3).

M/Z	COMPOSICION DEL ION.	INTENSIDAD RELATIVA
58	$[Ni^{58}]^+$	39
60	$[Ni^{60}]^+$	16
76.85	$[C_6H_5]^+$	16
108	$[C_7H_7O]^+$	1
120	$[C_7H_8O]^+$	1
121	$[C_7H_7NO]^+$	7
148	$[C_8H_{10}NO]^+$	4
	$[C_9H_{10}NO]^+$	
163.80	$[C_7H_6ONi^{58}]^+$	16
165.80	$[C_7H_6ONi^{60}]^+$	6
174	$[C_{11}H_{12}NO]^+$	26
176	$[C_{11}H_{14}NO]^+$	13
176.80	$[C_7H_5ONNi^{58}]^+$	13
178.80	$[C_7H_5ONNi^{60}]^+$	31
190.80	$[C_8H_7ONNi^{58}]^+$	7
192.75	$[C_8H_7ONNi^{60}]^+$	3
204.8	$[C_9H_9ONNi^{58}]^+$	3
206.80	$[C_9H_9ONNi^{60}]^+$	1
218.85	$[C_{10}H_{11}ONNi^{58}]^+$	9

M/Z	COMPOSICION DEL ION.	INTENSIDAD RELATIVA
220.80	$[C_{10}H_{11}ONNi^{60}]^+$	3
232.85	$[C_{11}H_{13}ONNi^{58}]^+$	10
234.85	$[C_{11}H_{13}ONNi^{60}]^+$	2
446.75	$[C_{11}H_{13}ON_2Ni^{58}]^+$	1
248	$[C_{11}H_{13}ON_2Ni^{60}]^+$	2
352	$[C_{18}H_{18}N_2O_2Ni^{60}]^+$	100
354	$[C_{18}H_{18}N_2O_2Ni^{60}]^+$	9

Se observa que en los espectros de masas de los complejos $[Ni(sal_2bn)]$ y $[Ni(sal_2bn)] \cdot 2.5H_2O$ figuras 13 y 14 aparecen los iones debidos a la fragmentación del ligante H_2sal_2bn :

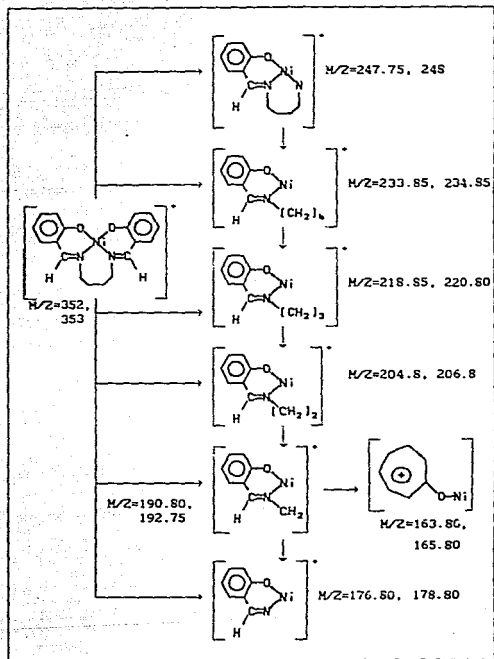




Esquema 1.: Secuencia de fragmentación del ligante H_2sal_2bn .

La secuencia de fragmentación del ligante H_2sal_2bn (esquema 1) propuesta fue obtenida por correlación con los resultados reportados en la literatura^(59,60) por medio del mecanismo de fragmentación del H_2sal_2en a partir de la ionización del oxígeno propuesta por Vargas⁽⁷⁾.

A continuación se presenta el esquema de fragmentación del $[Ni(sal_2bn)]$ propuesta a partir de los trabajos de Gilbert⁽⁵⁹⁾ con $[Ni(sal_2en)]$.



Esquema 2. Secuencia de fragmentación del $[Ni(sal_2bn)](3)$ propuesta a partir de los trabajos de Gilbert^[59] con $[Ni(sal_2en)]$.

El espectro de RMN ^1H de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{bn})]$ no pudo obtenerse ya que este compuesto no es soluble en la mayoría de los disolventes.

$[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{bn})]\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{bn})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mostraron ser solubles en la mayoría de los disolventes orgánicos, a excepción de hexano, presentan gran solubilidad en alcoholes como 1-propanol y 1-butanol y poca solubilidad en metanol y etanol.

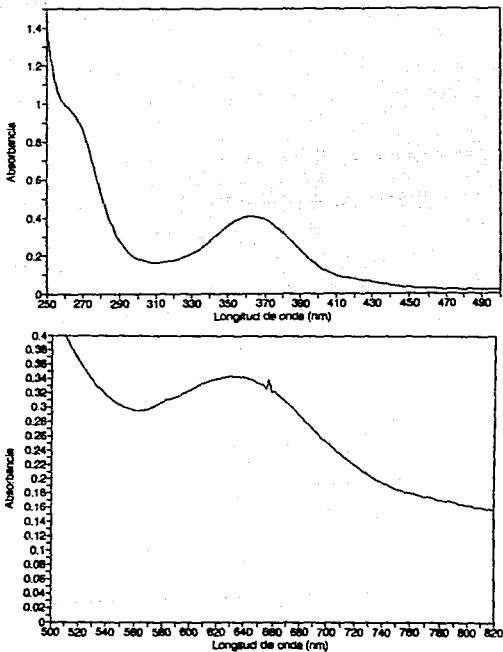
Espectroscopía de U.V.-Vis.

Los espectros de U.V.-Vis. en 1-propanol y en cloroformo de los compuestos $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{bn})]\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{bn})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ son iguales. En la región del visible se observa una sola banda en 630 nm con el mismo coeficiente de absorptividad molar en los dos diferentes disolvente ($\epsilon = 85 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, ver figura 23), por lo tanto se propone que el 1-propanol no interacciona con los complejos.

En los espectros de U.V.-Vis. de los complejos planos análogos al $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{bn})]\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ y al $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{bn})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, es decir, $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{en})]$ (1) y $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ (2) se observa una banda en la región del visible en 530 nm y 588 nm respectivamente, lo anterior lleva a proponer que el entorno del Ni(II) en los complejos $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{bn})]\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{bn})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ no es plano, ya que la banda en el visible aparece en 630 nm, sino que se encuentra distorsionado de la geometría D_{4h} , por otro lado se considera que el ligante $\text{H}_2\text{sal}_2\text{bn}$ al tener cuatro átomos de carbono en el puente y al ser un ligante más voluminoso presenta una energía de interacción de campo ligante con el ión Ni(II) menor que la que se observa en sus análogos $\text{H}_2\text{sal}_2\text{en}$ y $\text{H}_2\text{sal}_2\text{tm}$, es por ello que la banda del visible aparece a menor energía (630 nm). También puede ser considerado que las dos moléculas de agua en el complejo $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{bn})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ presenten una débil interacción con el Ni(II) tal

como ocurre en $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{lm})(\text{H}_2\text{O})]^{(7)}$, modificándose así el entorno del ión $\text{Ni}(\text{II})$; los resultados obtenidos de las mediciones de μ_{eff} apoyan la propuesta anterior. Se propone que las aguas en el complejo $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{bn})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aparentemente podrían encontrarse en las posiciones apicales, tal como en $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{lm})(\text{H}_2\text{O})]$ en donde se favorece la pentacoordinación en posición apical y además por la existencia del complejo $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{bn})]$ plano. Una forma de corroborar la existencia de aguas coordinadas en el complejo $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{bn})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y en posiciones apicales sería mediante la obtención de la estructura por difracción de rayos X.

Se intentó obtener la estructura de rayos X° de monocristal de los cristales verde oscuro (compuesto $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{bn})] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$) pero sin éxito debido a que los cristales no son fácilmente manipulables ya que eflorescen durante la irradiación de la muestra, y ni aún rodeados de disolvente fue posible adquirir los datos necesarios para la determinación.

Ni(sal2bn)(H₂O)₂

λ (nm)	264	362	630
c (M·cm) ⁻¹	24000	10250	85

Figura 23. Espectro de U.V.-Vis. de [Ni(sal₂bn)]·2H₂O en 1-propOH.

A continuación se presentan los resultados del análisis elemental y μ_{eff} . de los compuestos estudiados:

COMUESTO	ANALISIS ELEMENTAL				COLOR	μ_{eff} . (MS) T=24°C
	valor exp. (valor Teo.)					
	%C	%N	%H	%NI		
[Ni(sol ₂ bn)]	61.75 (61.24)	7.18 (7.93)	5.18 (5.14)	- (16.63)	verde olivo	diamag.
[Ni(sol ₂ bn)]·2H ₂ O	57.34 (55.57)	7.34 (7.20)	5.40 (5.70)	14.93 (15.08)	verde claro	3.07
[Ni(sol ₂ bn)]·2.5H ₂ O	-	-	-	-	verde oscuro	3.07*

De la tabla anterior se puede concluir que se obtuvo [Ni(sol₂bn)] tetracoordinado plano que es de color verde olivo y no café como se esperaba comparando con el color de sus análogos: [Ni(sol₂en)] (1) (café-rojo) y [Ni(sol₂tm)] (café) (2).

También se obtuvo el complejo [Ni(sol₂bn)]·2.5H₂O en forma de cristales de color verde oscuro aparentemente con dos aguas coordinadas posiblemente en las posiciones apicales y una agua de cristalización por cada dos moléculas de complejo. Al eflorescer los cristales, se obtiene como producto el complejo [Ni(sol₂bn)]·2H₂O el cual se propone que también podría tener débilmente coordinadas dos aguas probablemente en las posiciones apicales obteniéndose un $\mu_{\text{eff.}} = 3.07$ MS.

*No se tienen resultados de análisis elemental de este compuesto ya que efloresce antes de llevar a cabo el análisis, el μ_{eff} . observado tiene el mismo valor que el obtenido para el compuesto anterior, esto se debe a que en el proceso de molienda se pierde el agua de cristalización.

2.3. REACTIVIDAD DE LOS COMPLEJOS DE BASES DE SCHIFF DE Ni(II) CON ALGUNOS IONES LANTANIDOS(III).

Las sales de iones Lantanidos empleadas fueron los nitratos, por lo que inicialmente se procedió a obtener los nitratos de Ln(III) a partir de los óxidos. Estos son preparados por la reacción de HNO_3 con un pequeño exceso del óxido el cual es eliminado por filtración cuando la reacción alcanza el equilibrio. Las sales cristalizan como los hexahidratos, $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, los cuales son muy solubles en agua (conc. máx. más de 2 M a 25°C). También, son solubles en alcohol y acetona. Cuando se calientan alrededor de 550°C, se forman óxidos de nitrógeno quedando el óxido de Ln¹⁵⁷.

Los Nitratos de Lantano (III) empleados para la formación de los aductos con [Ni(ES)] se presentan en la tabla 3:

TABLA 3

Nitratos de Ln(III) empleados en la formación de los aductos: $\{\text{Ln}[\text{Ni}(\text{Base de Schiff})]\}$.

Especie	Peso molecular g/mol	Color de los cristales	Color de la disolución en 1-propOH
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	433.00	blanco	incolora
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	434.23	blanco	incolora
$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	435.00	verde claro	verde claro
$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	438.00	violeta	violeta
$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	444.40	amarillo	amarillo
$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	428.05	blanco	incolora
$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	451.30	blanco	incolora
$\text{D}_7(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	438.50	blanco	incolora
$\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	459.00	rosa	rosa
$\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	461.26	rosa	rosa
$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	467.00	blanco	incolora

Con objeto de comparar la reactividad de los iones lantánidos mencionados estos se hacen reaccionar con los complejos que se presentan en la tabla 4.

TABLA 4.

Complejos de Bases de Schiff de Ni(II) empleados en la formación de los aductos: $\{Ln[Ni(\text{Base de Schiff})]\}$

Especie	Peso molecular g/mol	Color de los cristales	Color de la disolución en propOH
$[Ni(sol_2en)]$	325.00	rojo-café	rojo-café
$[Ni(sol_2lm)]$	339.00	café	café
$[Ni(sol_2bn)] \cdot 2.5H_2O$	398.00	verde oscuro	verde claro

Las reacciones de formación de los aductos fueron estudiadas por medio de la espectroscopía de U.V.-Vis. Un estudio preliminar permitió determinar las condiciones experimentales de reacción.

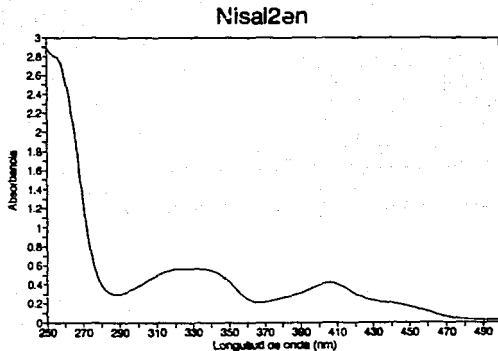
El disolvente seleccionado fué 1-Propanol ya que $[Ni(sol_2bn)] \cdot 2.5H_2O$ es poco soluble en MeOH y EtOH pero es muy soluble en 1-PropOH. $[Ni(sol_2en)]$ (1) y $[Ni(sol_2lm)]$ (2) son solubles en 1-PropOH y los nitratos de Ln(III) son muy solubles en este disolvente.

De los estudios de solubilidad realizados se encontró que la máxima concentración que se puede alcanzar con $[Ni(sol_2bn)] \cdot 2.5H_2O$ en 1-PropOH es de 8×10^{-3} M. Por lo anterior y por los espectros obtenidos en el estudio preliminar de las soluciones de los tres complejos de Base de Schiff de Ni(II) a esta concentración, se decidió trabajar con una concentración de 4×10^{-5} M para análisis de las reacciones en la región del ultravioleta 250-380 nm y 4×10^{-3} M para el análisis de la región del visible.

Las reacciones de formación de los aductos de complejos de Base de Schiff de Ni(II) con iones Ln(III) se llevaron a cabo en dos estequiometrías: 1:1 y 2:1 [Ni(ES)]-Ln(III) respectivamente.

Al llevar a cabo la reacción de formación de los aductos $\{Ln[Ni(ES)]\}$ se observa que la disolución de $[Ni(sol)_2(en)]$ roja-café, al agregarle el ión Ln(III) en disolución, no presenta cambios visibles de coloración. La disolución café oscura de $[Ni(sol)_2(L_1)]$ al agregarle el ión Ln(III), cambia de coloración inmediatamente a amarillo pálido casi incolora. La disolución de $[Ni(sol)_2(bn)] \cdot 2.5H_2O$ que es de color verde claro, al agregarle el ión Ln(III) en disolución, pasa a un verde casi incoloro; este cambio puede deberse solamente a la dilución.

A continuación se presentan los espectros de U.V.-Vis. obtenidos para los complejos [Ni(ES)] puros así como para las diferentes mezclas de reacción de formación de los aductos con los iones Ln(III).

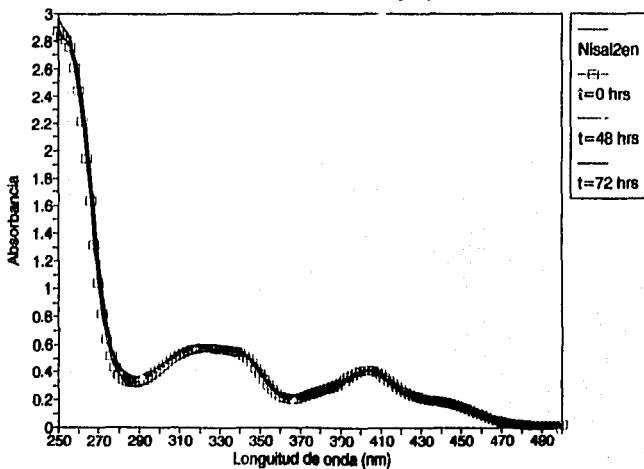
2.3.1. Sistema $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{en})] + \text{Ln}(\text{III})$.

λ (nm)	256	326	406	444
c ($\text{M}\cdot\text{cm}^{-1}$)	69750	14250	10500	4750

Figura 25. Espectro de U.V.-Vis. del complejo $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{en})]$ (1) en 1-propanol.

En general $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{en})]$ (1) no presentó cambios significativos en su espectro de U.V.-Vis. (figura 25) al llevar a cabo las reacciones con iones $\text{Ln}(\text{III})$, es decir, $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{en})]$ (1) presenta reactividad nula para la formación de los aductos en las condiciones de trabajo estudiadas. El siguiente espectro corresponde a la reacción $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{en})]$ (1) + $\text{Eu}(\text{III})$ a diferentes tiempos de reacción.

NisaI2en+Eu(III)

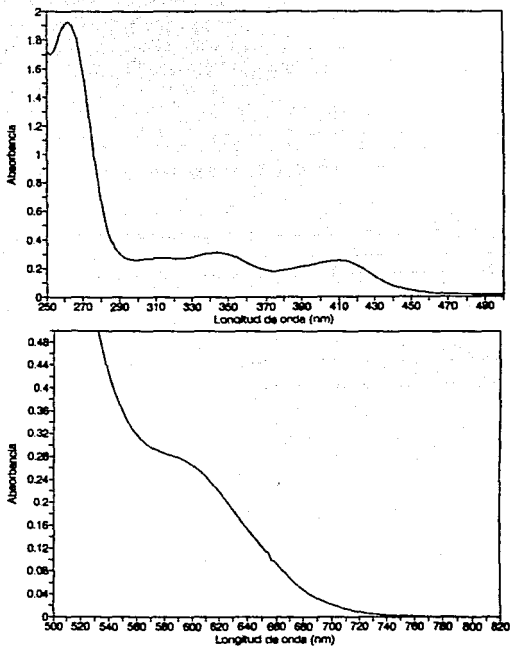


Como se puede observar en el espectro anterior no hay una modificación con el tiempo en el espectro de absorción de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{en})]$ (1) por lo que se concluye que $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{en})]$ (1) no forma aductos con los iones $\text{Ln}(\text{III})$ en las condiciones de reacción estudiadas.

2.3.2. Sistema $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})] + \text{Ln}(\text{III})$:

Se encontró que el complejo $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ (2) sí forma aductos con los diferentes iones $\text{Ln}(\text{III})$ estudiados. La reacción es inmediata y su espectro de absorción se ve claramente modificado. A continuación se presentan los espectros obtenidos para el complejo $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ (2) puro en 1-propanol (figura 26) así como para algunas de las reacciones con iones $\text{Ln}(\text{III})$, a los diferentes tiempos de reacción. En la tabla 5 se resume toda la información de las principales bandas de absorción obtenidas en las reacciones de formación de los aductos con esta base de Schiff a una estequiometría 1:1 en los diferentes tiempos de reacción y en la tabla 6 se resume la información obtenida para las reacciones 2:1 $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ (2) + $\text{Ln}(\text{III})$.

Nisal2tm



λ (nm)	262	310	344	410	588
ϵ ($M \cdot cm$) ⁻¹	43203	6165	6962	5698	70

Figura 26. Espectro de U.V.-Vis. del complejo $[Ni(sal_2tm)](2)$ en 1-propanol.

Tabla 5. Principales bandas obtenidas en los espectros de absorción de las mezclas de reacción de formación de los aductos ($\text{Ln}(\text{Ni}(\text{ac})_2\text{Lm})$) a diferentes tiempos de reacción, con estequiometría 1:1 ($\text{Ni}(\text{ac})_2\text{Lm}$) + Ln respectivamente.

Donde: ES-Ni(II) es el complejo $[\text{Ni}(\text{ac})_2\text{Lm}]$, λ está dada en nm y c en $(\text{M}\cdot\text{cm})^{-1}$.

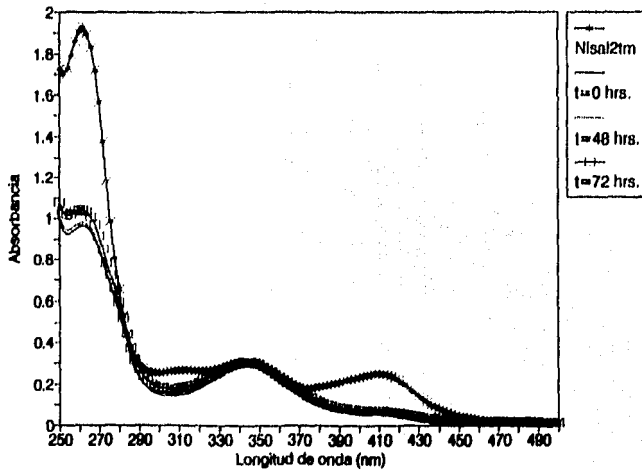
Reacción al tiempo t=0 Hrs.										
	λ_1	c	λ_2	c	λ_3	c	λ_4	c	λ_5	c
ES-Ni(II)	262	43203	310	6165	344	6962	410	5698	588	70
+ La(III)	262	24250	-	-	344	7500	410	1250	586	10
+ Ce(III)	260	23500	-	-	344	8000	410	1500	586	10
+ Pr(III)	260	22500	-	-	344	7500	410	1250	580	12
+ Nd(III)	260	25500	-	-	344	9250	410	1500	582	26
+ Sm(III)	264	30000	-	-	342	8250	410	1500	588	10
+ Eu(III)	260	23750	-	-	338	9500	410	1500	586	13
+ Gd(III)	262	24500	-	-	342	8500	410	1750	584	15
+ Dy(III)	262	23750	-	-	342	7250	410	1750	588	15
+ Ho(III)	262	25750	-	-	340	7750	410	1500	590	13
+ Er(III)	262	26000	-	-	340	8000	408	1750	590	13
+ Yb(III)	260	22250	-	-	338	7250	408	1000	590	20
Reacción al tiempo t=48 hrs.										
	λ_1	c	λ_2	c	λ_3	c	λ_4	c		
ES-Ni(II)	262	43203	310	6165	344	6962	410	5698		
+ La(III)	262	24250	-	-	344	7500	410	1250		
+ Ce(III)	260	23500	-	-	344	8000	410	1500		
+ Pr(III)	260	25250	-	-	344	8500	410	2000		
+ Nd(III)	260	24000	-	-	344	8500	410	1500		
+ Sm(III)	264	31750	-	-	342	8500	410	1500		
+ Eu(III)	260	24750	-	-	340	9750	410	750		
+ Gd(III)	260	26250	-	-	342	8750	410	1750		
+ Dy(III)	262	24000	-	-	346	8750	410	1000		
+ Ho(III)	260	28500	-	-	340	8250	410	2250		
+ Er(III)	260	27750	-	-	340	8500	404	2000		
+ Yb(III)	260	23500	-	-	336	7250	408	1500		

Reacción al tiempo t=72 hrs.								
	$\lambda 1$	c	$\lambda 2$	c	$\lambda 3$	c	$\lambda 4$	c
BS-Ni(III)	262	43203	310	6165	344	6962	410	5698
+ La(III)	262	26000	-	-	344	7750	410	1750
+ Ce(III)	260	27500	-	-	344	9000	410	2000
+ Pr(III)	260	25250	-	-	344	8500	410	1500
+ Nd(III)	260	24000	-	-	344	8750	410	1500
+ Sm(III)	264	31750	-	-	342	8500	410	1500
+ Eu(III)	260	26000	-	-	342	1000	410	1000
+ Gd(III)	260	26250	-	-	342	8750	410	1750
+ Dy(III)	262	24000	-	-	342	5750	410	1000
+ Ho(III)	260	29250	-	-	340	8750	410	2500
+ Er(III)	260	28000	-	-	340	8500	402	2250
+ Yb(III)	260	25250	-	-	338	6000	408	2000

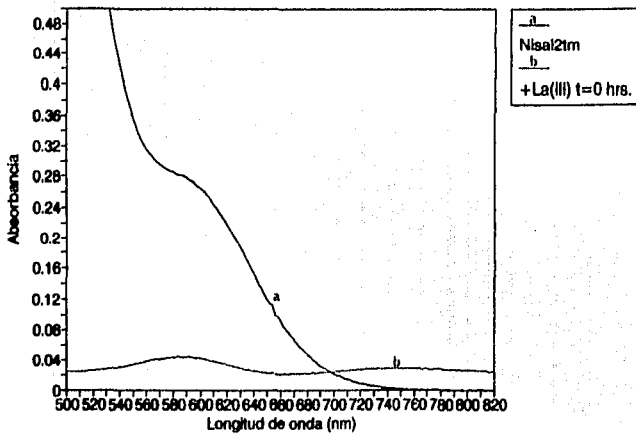
Tabla 6. Principales bandas obtenidas en los espectros de absorción de las mezclas de reacciones de formación de los aductos $\{Ln[Ni(sol)_2Lm]\}$ a diferentes tiempos de reacción, con estequiometría 2:1 $[Ni(sol)_2Lm] + Ln$ respectivamente en la región del visible.

SISTEMA	λ (nm)	c $(M \cdot cm)^{-1}$
$[Ni(sol)_2Lm]$	588	70.0
+ La(III)	588	15.0
+ Ce(III)	588	17.5
+ Pr(III)	588	15.0
+ Nd(III)	582	25.0
+ Sm(III)	588	17.5
+ Eu(III)	598	17.5
+ Gd(III)	588	20.0
+ Dy(III)	588	22.5
+ Ho(III)	588	22.5
+ Er(III)	588	25.0
+ Yb(III)	588	22.5

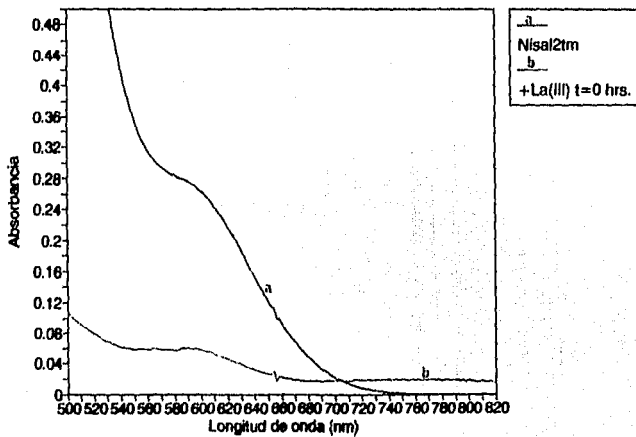
Nisal2tm + La(III)



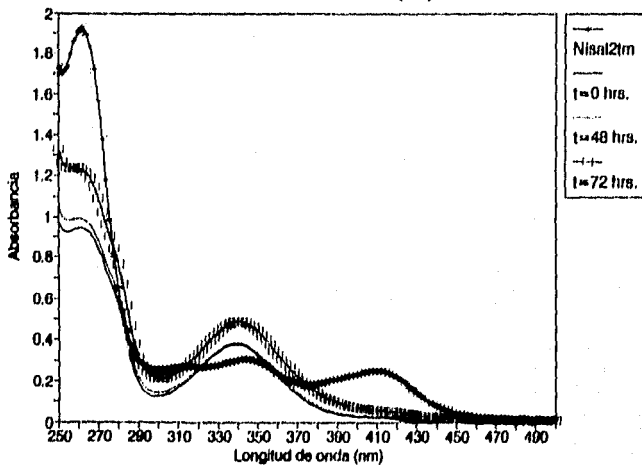
Nisal2tm + La(III) 1 : 1



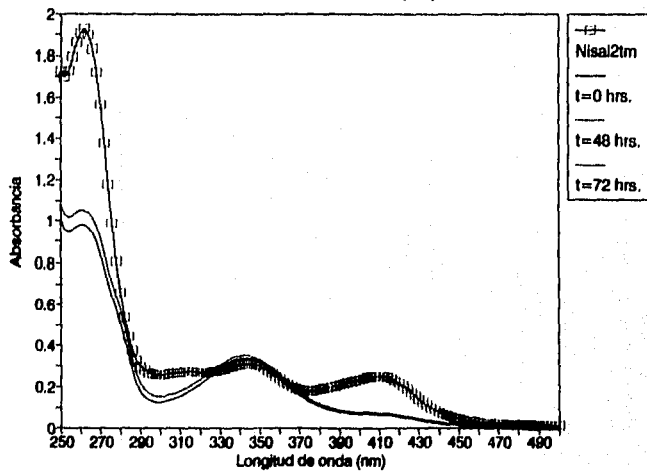
Nisal2tm + La(III) 2:1



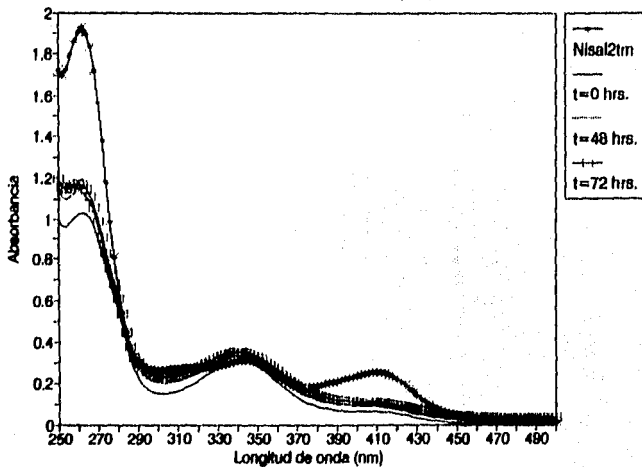
Nisal2tm + Eu(III)



Nisal2tm + Gd(III)

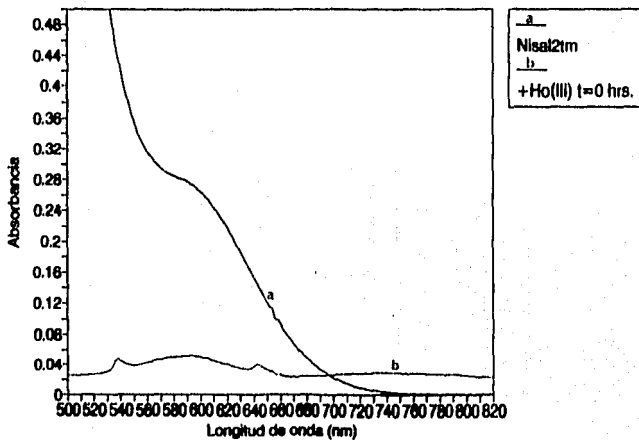


Nisal2tm + Ho(III)

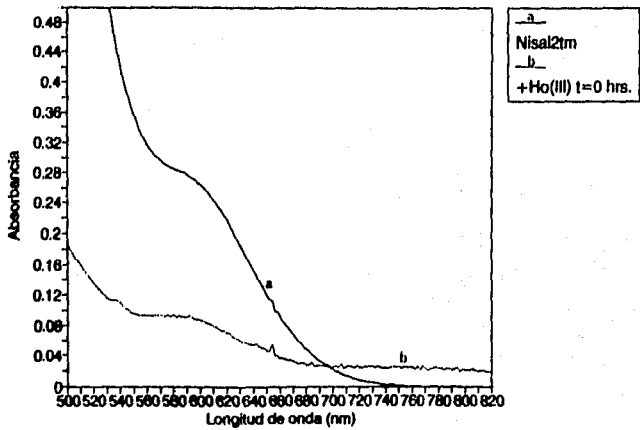


Nisal2tm+Ho(III)

1 : 1



Nisal2tm + Ho(III) 2:1



Principales características de los espectros de electrónicos de las mezclas de $[Ni(sal_2)_2] (2) \cdot Ln(III)$ con estequiometrías 1:1 y 1:2.

El LUMO del complejo $[Ni(sal_2)_2] (2)$ está formado principalmente de las contribuciones de los orbitales d_{xy} , d_{yz} del Ni y los p_x de los oxígenos.

La banda que aparece en la región del visible en el espectro del complejo $[Ni(sal_2)_2] (2)$ (hombro a 555 nm), no puede ser considerada como una transición $d \rightarrow d$, más bien es una transferencia de carga ligante \rightarrow metal desde el HOMO a un estado excitado principalmente localizado en el enlace oxígeno-níquel.

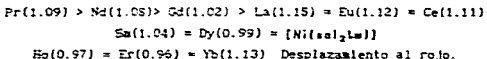
En los espectros de las mezclas de reacción de formación de los aductos $\{Ln[Ni(sal_2)_2]\}$ se observa una banda de baja intensidad (comparando con la intensidad de la banda localizada en esta región en el espectro de la Base de Schiff pura), cuyo máximo se localiza en 555 nm (véase tabla 5), lo que indica que los aductos $\{Ln[Ni(sal_2)_2]\}$ se forman por medio de los oxígenos fenólicos de la Base de Schiff de Ni(II).⁽¹³⁾

También se puede observar que se presenta un desplazamiento de la banda en 555 nm en los espectros de la mezclas de reacción de formación de los aductos hacia el azul por efecto de la complejación con los iones La(III) a Gd(III). En el caso de la formación de los aductos con los iones Dy(III) a Yb(III) se observa que esta banda disminuye su intensidad y se desplaza hacia el rojo. Estos desplazamientos pueden ser atribuidos a una modificación en la estereoquímica que ocasiona un cambio en la energía de la interacción entre el metal y el ligante, presentándose una interacción más fuerte en el caso de la complejación con los iones La(III) a Gd(III) que en el caso de la complejación con los iones Dy(III) a Yb(III).

Gruber⁽³²⁾ menciona que el desplazamiento en la banda localizada en el visible de los "complejos ligante" $[Cu(SS)]$ donde la Base de Schiff (SS) es del tipo de los salicilaldiminatos cuando están coordinados a percloratos y halógenos metálicos, es una

evidencia de la formación de los complejos bi- o trinucleares y de que no se trata de mezclas.

El desplazamiento hacia el azul de la banda en el visible del cobre fué primeramente observado por Sinn et al al preparar $\text{Cu}(\text{salen})\text{MX}_2$ a partir de $\text{Cu}(\text{salen})$ y MX_2 . Sin embargo, no menciona nada acerca de las intensidades de las bandas. En la tabla 5 podemos observar que el desplazamiento hacia el azul de los espectros obtenidos de las mezclas de reacción siguiente cualitativamente un orden cualitativo decreciente (entre parentesis se encuentran el radio iónico dado en Å.):



Haciendo una comparación entre los radios iónicos de los iones Lantánido se observa que los iones $\text{Ln}(\text{III})$ con un radio iónico intermedio 1.02-1.09 Å presentan el mayor desplazamiento al azul, después siguen los iones $\text{Ln}(\text{III})$ con un radio iónico grande 1.11-1.15 Å, $\text{Sm}(\text{III})$ y $\text{Dy}(\text{III})$ con radios iónicos intermedios 1.04 Å y 0.99 Å respectivamente no muestran desplazamientos, $\text{Ho}(\text{III})$ y $\text{Er}(\text{III})$ con radios iónicos pequeños 0.97 Å y 0.96 Å respectivamente e $\text{Yb}(\text{III})$ con el radio iónico más grande 1.13 Å muestran un desplazamiento hacia el rojo; por tanto, se observa que no existe una relación periódica entre el radio iónico de los iones $\text{Ln}(\text{III})$ y el desplazamiento de la banda en la región del visible de la mezcla de reacción.

Para el caso de las reacciones con estequiometría 2:1 (tabla 6) se observa que la banda en 555 nm disminuye su intensidad y únicamente presenta desplazamiento hacia el azul en el caso de la reacción con $\text{Nd}(\text{III})$. Se propone que en éste estequiometría se forman los complejos trinucleares $\text{Ni}(\text{II})\text{-Ln}(\text{III})\text{-Ni}(\text{II})$ en los cuales se observa que el efecto del ión $\text{Ln}(\text{III})$ no es suficiente como para modificar la estereoquímica de los dos iones $\text{Ni}(\text{II})$, y es por ello que no se observan desplazamientos de la banda en el

visible.

Se observa una banda de baja intensidad situada en el intervalo de 380-440 nm en los espectros de U.V.-Vis. de las mezclas de reacción $\{Ni[so_2]_2\} (2) + Ln(III)$. No se puede localizar el máximo de esta banda con certeza ya que toma la forma de una banda ancha. Esta banda presenta menor intensidad en comparación con la banda que se observa a 410 nm en el complejo de Base de Schiff de Ni(III). Brown⁽¹¹⁾ menciona que el conjunto de bandas localizadas en la región de 370 a 470 nm en el espectro de los complejos de salicilaldiminatos de Ni(II), corresponde a dos transiciones desde el estado basal a un estado excitado principalmente localizado en el enlace oxígeno-níquel por lo que se trata de transiciones del tipo Metal \rightarrow Metal y a una transición de mayor energía que las dos anteriores la cual propone que va desde el HOMO al orbital π^* del grupo azometino, tratándose de una transición ligante \rightarrow ligante; por lo tanto es de esperar que se observen modificaciones en esta región del espectro del aducto $\{Ln[Ni[so_2]_2]\}$ tal como se observa en los espectros obtenidos en de las mezclas de reacción (ver tabla 5).

En el espectro de U.V.-Vis. de el complejo $[Ni[so_2]_2] (2)$ puro se observa una banda localizada en 310 nm y otra en 344 nm. En los espectros de las mezclas de reacción de formación de los aductos $\{Ln[Ni[so_2]_2]\}$ la banda en 310 nm desaparece y se observa una banda de mayor intensidad localizada en 344 nm (ver tabla 3). También se observan desplazamientos al azul de esta banda en el caso de las mezclas de reacción con los iones $Sa(III)$, $Eu(III)$, $Gd(III)$, $Dy(III)$, $Ho(III)$, $Er(III)$ e $Yb(III)$. En ninguno de los casos se observa desplazamientos al rojo en esta banda. Brown⁽¹¹⁾ propone que el conjunto de bandas localizadas en la región de 290 a 370 nm en el espectro del complejo de Base de Schiff de Ni(II) corresponden a 2 transiciones desde dos orbitales del estado basal a dos estados excitados correspondientes a orbitales π^* del grupo azometino tratándose principalmente de transferencias de carga metal \rightarrow ligante. Es de esperarse que se observen modificaciones en los espectros de la mezcla de reacción de formación de los

aductos $\{Ln[Ni(sal)_2Lm]\}$ en el intervalo de 290 a 370 nm, debido a la formación de los aductos $\{Ln[Ni(sal)_2Lm]\}$ se afecta la energía de los orbitales π^* del grupo azometino y en general de toda la molécula.

La siguiente banda en el complejo $[Ni(sal)_2Lm]$ localizadas en 262 nm corresponde a dos transferencias de carga metal \rightarrow ligante, según Brown,⁽¹¹⁾ debidas a transiciones desde el estado basal de la molécula a un estado excitado principalmente formado por los orbitales de los anillos aromáticos. En los espectros de las mezclas de reacción de formación de los aductos $\{Ln[Ni(sal)_2Lm]\}$ se observa un hombro de relativa baja intensidad comparado con la intensidad de la banda en 262 nm de el complejo $[Ni(sal)_2Lm]$, cuyo máximo se localiza entre 260 y 262 nm, esta banda parece disminuir de intensidad y desplazarse al azul.

Se observa que la reacción de formación de los aductos es inmediata ya que no hay cambios significativos de los espectros obtenidos en el tiempo $t=0$ hrs. a los obtenidos en los tiempos $t=48$ y $t=72$ hrs.

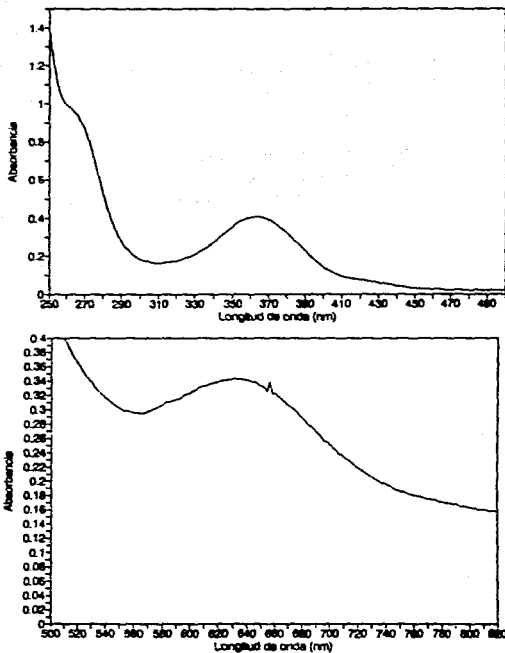
En las condiciones de reacción trabajadas no se logró aislar, ninguno de los complejos $\{Ln[Ni(sal)_2Lm]\}$ ya que aunque llegaban a obtenerse cristales estos se redisolían. En un trabajo realizado anteriormente a este⁽²⁸⁾ se logró aislar los compuestos $\{Ln[Ni(sal)_2Lm]\}$ de color café o verde-café en etanol y en una estequiometría 2:1 $[Ni(sal)_2Lm] + Ln(III)$ respectivamente, por lo que se puede decir que los aductos formados en las mezclas de reacción son muy solubles en 1-propanol.

2.3.3. Sistema $[Ni(sal)_2bn] \cdot 2.5H_2O + Ln(III)$.

Se encontró que el complejo $[Ni(sal)_2bn] \cdot 2.5H_2O$ también forma aductos con los diferentes iones $Ln(III)$ estudiados. La reacción también es inmediata y su espectro de absorción se ve claramente

modificado. En las condiciones de reacción empleadas si fue posible aislar los productos de la reacción de formación de los aductos con este complejo de Base de Schiff de Ni(II). A continuación se presentan los espectros obtenidos para el complejo $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{bn})] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ puro en 1-propanol, así como para algunas de las reacciones con iones Ln(III), a los diferentes tiempos de reacción. En la tabla 7 se resume toda la información de las principales bandas de absorción obtenidas de los espectros de las mezclas de reacción de formación de los aductos con este complejo de Base de Schiff de Ni(II), a una estequiometría 1:1 en los diferentes tiempos de reacción. En la tabla 8 se resume la información obtenida de los espectros de las mezclas de reacción para las reacciones 2:1 $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{bn})(\text{H}_2\text{O})_2] + \text{Ln(III)}$.

Ni(sal2bn)(H2O)2



λ (nm)	264	362	630
ϵ ($\text{M}\cdot\text{cm}^{-1}$)	24000	10250	85

Figura 27. Espectro de U.V.-Vis. del complejo
 $[\text{Ni(sal}_2\text{bn)}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 1-propanol.

A continuación en la TABLA 7 se presentan las bandas obtenidas en los espectros de U.V.-Vis. de las mezclas de reacción de formación de los aductos entre $\text{Ln(III)} + [\text{Ni}(\text{sal}_2\text{bn})] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ con estequiometría 1:1.

Donde $[\text{Ni}(\text{BS})]$ corresponde al complejo $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{bn})] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ a esta dada en m y c en $(M^{\circ}\text{ca})^{-1}$.

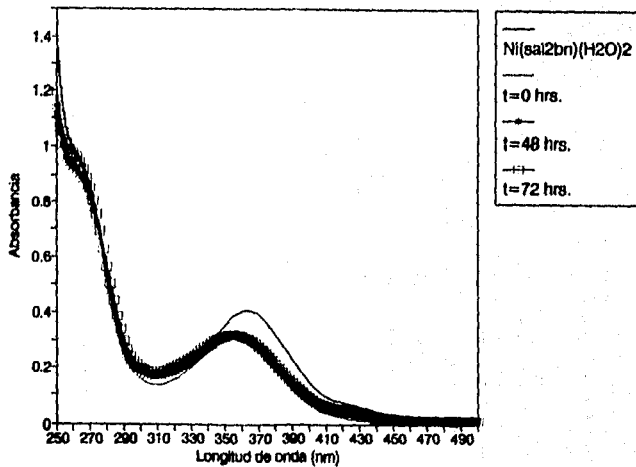
Reacción al tiempo t=0 Hrs.						
	λ_1	c	λ_2	c	λ_3	c
$[\text{Ni}(\text{BS})]$	264	24000	362	10250	630	85
+ La(III)	264	22750	356	7500	620	20
+ Ce(III)	262	21500	356	8250	608	60
+ Pr(III)	264	21250	350	7750	610	35
+ Nd(III)	264	21000	354	7500	624	20
+ Sm(III)	262	26250	348	11250	624	17
+ Eu(III)	264	23250	350	8750	620	20
+ Gd(III)	262	27750	352	8250	624	15
+ Dy(III)	262	21000	354	8000		Turbio
+ Ho(III)	262	23750	352	8500		Turbio
+ Er(III)	262	19500	354	7250		Turbio
+ Yb(III)	260	19750	348	6500		Turbio
Reacción al tiempo t=48 hrs.						
	λ_1	c	λ_2	c		
$[\text{Ni}(\text{BS})]$	264	24000	362	10250		
+ La(III)	264	22500	356	8000		
+ Ce(III)	262	23500	354	8750		
+ Pr(III)	264	22000	352	7250		
+ Nd(III)	262	21000	356	6250		
+ Sm(III)	262	19250	350	7000		
+ Eu(III)	264	23250	342	10000		
+ Gd(III)	262	45250	352	8500		
+ Dy(III)	262	22000	354	8000		
+ Ho(III)	262	25675	352	9250		
+ Er(III)	262	21000	354	7500		
+ Yb(III)	260	21000	348	6750		

Reacción al tiempo t=72 hrs.				
	$\lambda 1$	ϵ	$\lambda 2$	ϵ
[Ni(BS)]	264	24000	362	10250
+ La(III)	262	24000	354	8000
+ Ce(III)	262	23500	354	8750
+ Pr(III)	264	21750	352	7250
+ Nd(III)	262	21250	356	6500
+ Sm(III)	262	19250	350	7000
+ Eu(III)	252	25300	326	9500
	278	16500		
+ Gd(III)	262	29500	352	8500
+ Dy(III)	262	22000	354	8000
+ Ho(III)	262	26000	352	9500
+ Er(III)	262	21250	354	7750
+ Yb(III)	258	22500	346	7250

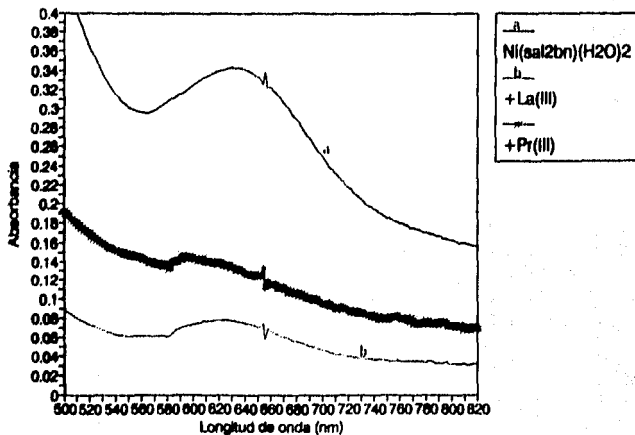
Tabla 8. Bandas en los espectros de U.V.-Vis. de las mezclas de reacción $[Ni(sal_2bn)] \cdot 2.5H_2O + Ln(III)$ con estequiometría 2:1 respectivamente.

SISTEMA	λ (nm)	ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$)
[Ni(BS)]	630	85
+ La(III)	632	20
+ Ce(III)	626	20
+ Pr(III)	628	20
+ Nd(III)	630	25
+ Sm(III)	626	20
+ Eu(III)	628	15
+ Gd(III)	628	20
+ Dy(III)		Turbio
+ Ho(III)		Turbio
+ Er(III)		Turbio
+ Yb(III)		Turbio

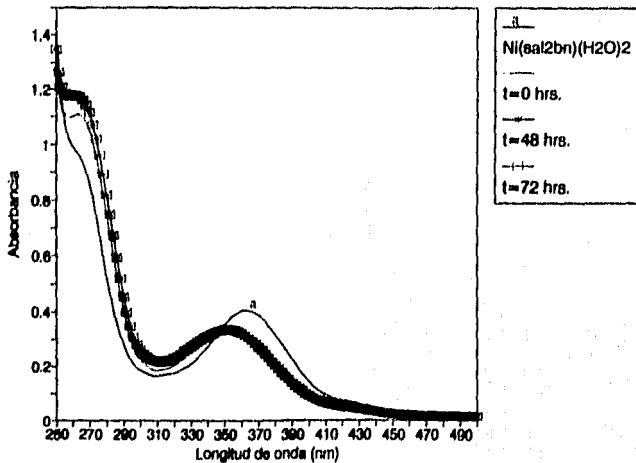
Ni(sal2bn)(H₂O)₂+La(III)



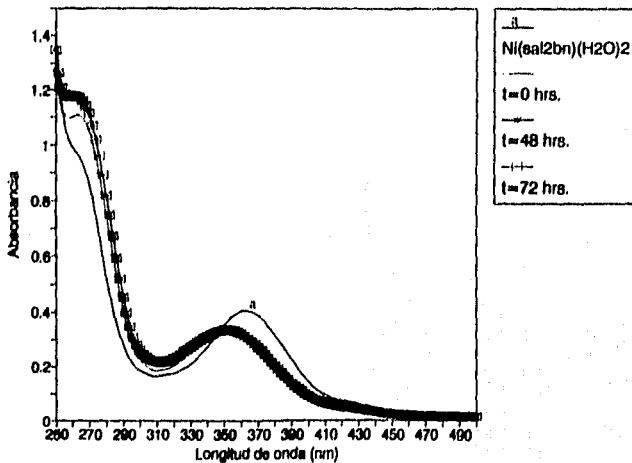
$\text{Ni}(\text{sal2bn})(\text{H}_2\text{O})_2 + \text{Ln}(\text{III})$
1:1



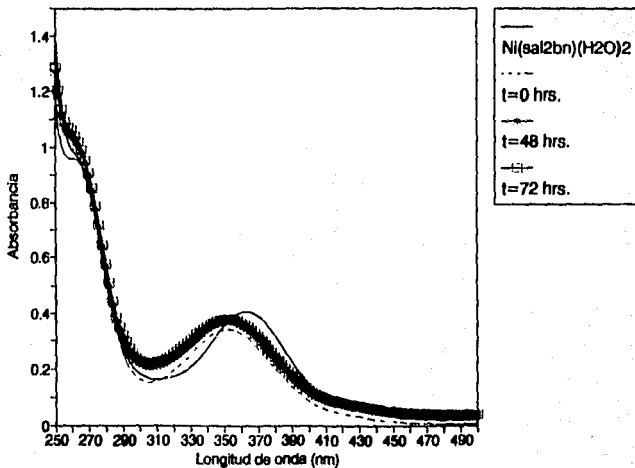
Ni(sal2bn)(H₂O)₂+Gd(III)



Ni(sal2bn)(H₂O)₂+Gd(III)



Ni(sal2bn)(H₂O)₂+Ho(III)



El espectro de U.V.-Vis. del compuesto $[Ni(sal_2bn)] \cdot 2.5H_2O$ presenta dos bandas una de transferencia de carga bien definidas en 264 nm y otra en 362 nm; también se observa una banda en la región del visible en 630 nm (véase tabla 7). En los espectros de las mezclas de reacción de formación de los aductos con estequiometría 1:1 se observa una banda localizada en la región de 550-650 nm cuyo máximo no se puede determinar con precisión; al analizar los espectros de las mezclas de reacción de formación de los aductos se observa que esta banda disminuye su intensidad y presenta desplazamiento hacia el azul, siendo atribuido este desplazamiento a una modificación en la estequiometría del ión Ni(II) que produce un cambio en la energía de la interacción entre el ligante y el metal. Por lo anterior es posible que dicha banda no se trate de una transición $d \rightarrow d$ propiamente sino como en el caso de $[Ni(sal_2L)]$ que se trate de una transferencia de carga ligante \rightarrow metal desde el HOMO del complejo $[Ni(sal_2bn)] \cdot 2H_2O$ al estado LUMO principalmente localizado en el enlace O-Ni. El desplazamiento hacia el azul de esta banda entre 550 y 650 nm muestra el orden cualitativo decreciente siguiente (entre paréntesis se encuentra el radio iónico dado en Å):

$Ce(1.11) > Pr(1.09) > La(1.15) = Eu(1.12) > Nd(1.08) = Sm(1.04) = Gd(1.02)$.

En la serie anterior se observa que no existe una relación periódica entre el radio iónico de los iones Ln(III) y el desplazamiento de la banda en la región del visible de la mezcla de reacción. Para el caso de los iones Dy(III), Ho(III), Er(III) e Yb(III) no fue posible obtener el espectro de U.V.-Vis. en la región del visible ya que al poner en contacto las especies reaccionantes $[Ni(ES)] + Ln(III)$, para estos iones lantánidos que se encuentran entre los más pesados, la precipitación es inmediata produciendo turbidez en el medio de reacción.

Para el caso de las reacciones con estequiometría 2:1 (véase tabla 5) observamos en los espectros de las mezclas de reacción de formación de los aductos una banda cuyo máximo se localiza en general entre 625 y 632 nm, esta banda también disminuye de

intensidad y muestra también desplazamiento hacia el azul. Los aductos formados con los iones Dy(III), Ho(III), Er(III) e Yb(III) también precipitan inmediatamente después de haber puesto en contacto las especies reaccionantes con estequiometría 2:1 [Ni(ES)] - Ln(III) respectivamente. Se observa que el desplazamiento al azul en esta estequiometría (2:1) presenta el siguiente orden cualitativo decreciente (entre parentesis se encuentra el radio iónico dado en Å.):

Eu(1.12) > Gd(1.02) = Sm(1.04) = Pr(1.09) = Ce(1.11) = La(1.15) > Nd(1.05).

En la serie anterior también se observa que no existe una relación periódica entre el radio iónico de los iones Ln(III) y el desplazamiento de la banda en la región del visible de la mezcla de reacción con estequiometría 2:1 [Ni(ES)] - Ln(III) respectivamente.

La banda localizada en 362 nm en los espectros de las mezclas de reacción, disminuye de intensidad y también presenta desplazamientos hacia el azul. Para el caso de los analogos de [Ni(sol₂ba)]·2.5H₂O, es decir, [Ni(sol₂sa)] (1) y [Ni(sol₂ta)] (2), se observa una serie de bandas en la región de 310 a 450 nm que Brown⁽¹¹⁾ propone corresponden a dos transiciones metal-metal desde el estado basal del complejo a un estado excitado principalmente localizado en el enlace Ni(II)-oxígeno, a dos transición ligante-ligante desde el estado basal a dos estados excitados correspondientes a orbitales π* del grupo azometino y a dos transferencias de carga metal-ligante desde el estado basal hacia los dos estados excitados correspondientes a orbitales π* del grupo azometino. Por lo anterior se propone que la banda que se observa en los espectros de las mezclas de reacción de formación de los aductos entre el complejo [Ni(sol₂ba)]·2.5H₂O y los iones Ln(III), localizada en la región de 310 a 450 nm cuyo máximo se encuentra en 362, corresponde a una combinación de todas las transiciones anteriores. Es de esperarse que se observen modificaciones en los espectros de la mezcla de reacción de formación de los aductos en el intervalo de 310 a 450 nm, debido a que la formación de los mismos afecta la energía de toda la molécula.

La banda localizada en la región del ultravioleta en 264 nm en los espectros de las mezclas de reacción de formación de los aductos $\{Ln[Ni(sal_2bn)(H_2O)_2]\}$, en general, aumenta su intensidad; esto se puede deber a que en esta zona los iones Ln(III) presentan sus bandas de absorción y a que hay una gran deslocalización de densidad electrónica en toda la molécula. Se propone que esta banda corresponde a transiciones desde el estado basal a un estado excitado formado por el orbital π^* del grupo azometino. En el caso de la reacción con el ión Eu(III) se observa que esta banda se desdobra con el tiempo (a 48 hrs. de reacción), a las 72 hrs. el desdoblamiento de esta banda no se observa.

El patrón del espectro de U.V.-Vis. al finalizar la reacción de formación de los aductos con el ligante $[Ni(sal_2bn)] \cdot 2.5H_2O$ y cada uno de los iones Ln(III) es muy parecido al obtenido finalmente usando $[Ni(sal_2Ln)]$ como ligante (véase los espectros de ambos sistemas de reacción).

En las condiciones de reacción empleadas se aislaron los aductos formados con el complejo de la Base de Schiff de Ni(III) $[Ni(sal_2bn)] \cdot 2H_2O$ con iones Ln(III) tanto en la estequiometría 1:1 como en la estequiometría 2:1. Los productos obtenidos son polvos muy finos de color verde claro y azul claro principalmente, no fue posible obtener monocristales ya que los productos cristalizan formando agregados.

A continuación se presentan los resultados obtenidos en su caracterización.

2.3.4. CARACTERIZACION DE LOS ADUCTOS OBTENIDOS CON EL SISTEMA $[Ni(sal_2Ln)] \cdot 2.5H_2O + Ln(III)$.

La caracterización de los aductos aislados se llevó acabo mediante espectroscopía de IR, análisis elemental, análisis termogravimétrico y determinación de la susceptibilidad magnética.

A continuación se presentan los resultados obtenidos mediante espectroscopía de IR.

Tabla 9.: Principales bandas obtenidas en IR de los aductos aislados a partir de la reacción con estequiometría 1:1.

COMUESTO	ESTEQUIOMETRIA		ENLACE				
	COLOR	H-C _{Ar}	MODO DE VIBRACION		v(cm ⁻¹)		
			C=N	C-O	N-O	C-N	O-H
[Ni(sol ₂ ben)·2H ₂ O	verde claro	722	1628	1345, 1303	-	1198	3200- 3600
+ La(III)	azul	722	1632	1338, 1296, 1275	1387	1205	3110- 3620
+ Ce(III)	azul	722	1632	1338, 1296, 1275	1387	1205	3110- 3620
+ Pr(III)	azul	722	1632	1338, 1296, 1275	1387	1205	3110- 3620
+ Nd(III)	azul	722	1632	1338, 1296, 1275	1387	1205	3110- 3620
+ Sm(III)	azul	722	1632	1338, 1296, 1275	1387	1205	3110- 3620
+ Eu(III)	verde- azul	722	1632	1338, 1296, 1275	1387	1205	3110- 3620
+ Gd(III)	azul	722	1632	1338, 1296, 1275	1387	1205	3110- 3620
+ Dy(III)	verde	769	1630	1336, 1301	1385	1203	3080- 3620
+ Ho(III)	verde	769	1630	1336, 1301	1385	1203	3080- 3620
+ Er(III)	verde	769	1630	1336, 1301	1385	1203	3080- 3620
+ Yb(III)	verde	769	1630	1336, 1301	1385	1203	3080- 3620

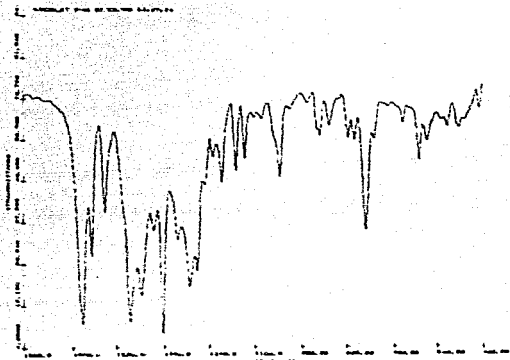


Figura 28. Espectro de IR de los aductos formados a partir de $[Ni(sol_2bn)] \cdot 2.5H_2O + Ln(III) 1:1$. Donde $Ln(III) = La(III)-Gd(III)$.

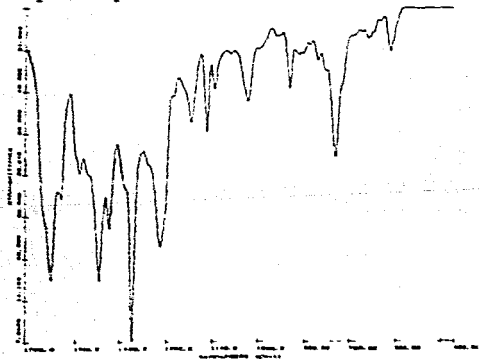


Figura 29. Espectro de IR de los aductos formados a partir de $[Ni(sol_2bn)] \cdot 2.5H_2O + Ln(III) 1:1$. Donde $Ln(III) = Dy(III)-Yb(III)$.

En la tabla 9 se puede observar que el patrón del espectro de IR obtenido para los aductos aislados es muy similar de un sistema a otro, siendo exactamente igual para el caso de los aductos formados con los iones La(III)-Gd(III), también se observa que el color de los complejos formados cambia del azul al verde, de los iones Ln(III) ligeros a los más pesados. Observamos que en todos los complejos obtenidos aparece la banda de tensión del enlace O-N correspondiente a los grupos nitrato de los iones Ln(III), esta banda aparece en 1387 cm^{-1} . Se observa en todos los casos que por efecto de la formación de los aductos la banda de tensión del enlace C-O localizada en 1345 cm^{-1} en el "complejo ligante" libre $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{bn})(\text{H}_2\text{O})_2]$ se desplaza a baja energía, por efecto de la formación del aducto con Ln(III) por medio de los oxígenos, lo cual es consistente con la transferencia de densidad electrónica de los átomos de oxígeno debido a la polinucleación.⁽¹²⁾

Los espectros de IR de los aductos formados con los iones La(III)-Gd(III) son iguales, esto puede deberse a que los radios iónicos de estos iones lantánidos no varían mucho de uno a otro por lo que no se observan modificaciones apreciables en los modos de vibración, además por otro lado este hecho indica que los compuestos obtenidos con estos iones tienen la misma composición y estereoquímica. Los espectros de IR de los iones Dy(III) a Yb(III) también son iguales entre ellos por lo cual se puede proponer la misma composición y estereoquímica de los aductos formados con estos iones.

A continuación se presentan los resultados obtenidos de espectroscopía de IR para los aductos formados en las reacciones con estequiometría 2:1 $[\text{Ni}(\text{BS})] [\text{Ni}(\text{sal}_2\text{bn})] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O} + \text{Ln}(\text{III})$ respectivamente.

Tabla 10: Color y principales bandas de IR obtenidas para los aductos obtenidos a partir de $[\text{Ni}(\text{sol}_2\text{bn})]\cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Ln}(\text{III})$ con estequiometría 2:1.

COMPUESTO	ESTEQUIOMETRIA		ENLACE				
	COLOR	MODO DE VIBRACION ν (cm^{-1})					
		2:1	H-C _{sp}	C=N	C-O	N-O	C-N
$[\text{Ni}(\text{sol}_2\text{bn})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	verde claro	722	1628	1345, 1303	-	1198	3200- 3600
+La(III)	azul	722	1632	1338, 1296, 1275	1387	1205	3110- 3620
+Ce(III)	azul	722	1632	1338, 1296, 1275	1387	1205	3110- 3620
+Pr(III)	azul	722	1632	1338, 1296, 1275	1387	1205	3110- 3620
+Nd(III)	azul	722	1632	1338, 1296, 1275	1387	1205	3110- 3620
+Sm(III)	verde	722	1632	1338, 1296, 1275	1387	1205	3110- 3620
+Eu(III)	verde- azul	722	1632	1338, 1296, 1275	1387	1205	3110- 3620
+Gd(III)	verde- azul	722	1632	1338, 1296, 1275	1387	1205	3110- 3620
+Dy(III)	verde	769	1630	1336, 1301	1385	1203	3080- 3620
+Ho(III)	verde	769	1630	1336, 1301	1385	1203	3080- 3620
+Er(III)	verde	769	1630	1336, 1301	1385	1203	3080- 3620
+Yb(III)	verde	769	1630	1336, 1301	1385	1203	3080- 3620

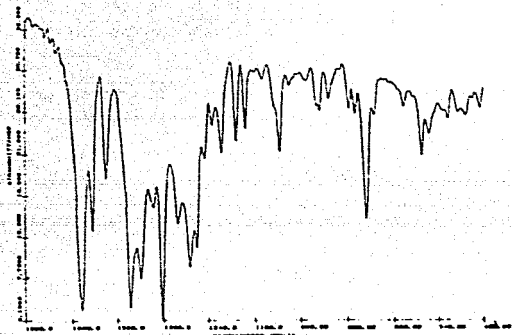


Figura 30. Espectro de IR de los aductos formados a partir de $[\text{Ni}(\text{sep},\text{bn})]\cdot 2.5\text{H}_2\text{O} + \text{Ln}(\text{III})$ 2:1. Donde $\text{Ln}(\text{III}) = \text{La}(\text{III})-\text{Gd}(\text{III})$.

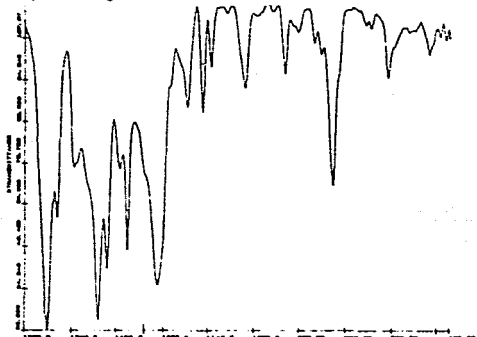


Figura 31. Espectro de IR de los aductos formados a partir de $[\text{Ni}(\text{sep},\text{bn})]\cdot 2.5\text{H}_2\text{O} + \text{Ln}(\text{III})$ 2:1. Donde $\text{Ln}(\text{III}) = \text{Dy}(\text{III})-\text{Yb}(\text{III})$.

En la tabla 10 se puede observar que los espectros de IR obtenidos para los aductos con los iones La(III)-Gd(III) son iguales a los de los aductos formados en las reacciones con estequiometría 1:1; lo mismo es observado para el caso de los aductos formados con los iones Dy(III)-Yb(III) cuando se comparan los resultados de IR con estequiometría 1:1 y 2:1.

Por los resultados obtenidos en el análisis elemental de los aductos aislados (Tabla 11) se encuentra que para los aductos obtenidos con los iones La(III)-Gd(III) se obtiene un complejo trinuclear $[Ni(ES)]-Ln(III)-[Ni(ES)]$ sin importar cual haya sido la estequiometría empleada en la reacción (1:1 o 2:1, $[Ni(sal_2bn)] \cdot 2.5H_2O + Ln(III)$ respectivamente); es por esto que los espectros de IR son prácticamente iguales en ambas estequiometrías. Se propone que los aductos obtenidos para estos iones son de la forma:



Debido a que únicamente se obtuvo el análisis elemental del aducto obtenido con Ho(III) con la estequiometría 1:1 el cual corresponde a un complejo binuclear $[Ni(ES)]-Ho(III)$ cuya formación se propone que es:



se ha propuesto la misma formulación para los aductos con estequiometría 1:1 y 2:1 formados con los iones pesados Dy(III), Er(III) e Yb(III) ya que los espectros de IR obtenidos para los aductos formados con los iones Ho(III)-Dy(III) en ambas estequiometrías son iguales, además estos aductos presentan el mismo color verde.

Tabla 11: Resultados obtenidos en el análisis elemental de algunos de los aductos obtenidos.

SISTEMA	% C obs. (teórico)	% H obs. (teórico)	% N obs. (teórico)
$\{Sm(NO_3)_2[Ni(=O)_2bn]_2\}(H_2O)_4$ (obtenido mediante reac. 1:1)	38.44 (38.78)	3.49 (3.95)	8.65 (8.79)
$\{Sm(NO_3)_2[Ni(=O)_2bn]_2\}(H_2O)_4$ (obtenido mediante reac. 2:1)	37.42 (38.78)	3.86 (3.95)	8.43 (8.79)
$\{Eu(NO_3)_2[Ni(=O)_2bn]_2\}(H_2O)_4$ (obtenido mediante reac. 1:1)	37.40 (38.74)	3.86 (3.97)	8.43 (8.78)
$\{Ho(NO_3)_2[Ni(=O)_2bn]_2\}(H_2O)_4$ (obtenido mediante reac. 1:1)	27.45 (27.85)	3.21 (3.35)	8.43 (9.02)

El análisis termogravimétrico (figura 32) del aducto $\{La(NO_3)_2[Ni(=O)_2bn]_2\}(H_2O)_4$ (complejo trinuclear) mostró que en el intervalo de 27.3-114°C pierde la masa correspondiente a cuatro moléculas de agua por molécula de complejo (teórico 6.5%, observado 6.0%). Se obtuvo el μ_{eff} para este compuesto trinuclear obteniendo un valor de 4.28 MB a 24°C. Debido a que el ión La(III) es diamagnético se concluye que el momento magnético obtenido corresponde a los dos átomos de Ni(II) de la molécula, cada átomo de Ni(II) con dos electrones desapareados. Se propone que el entorno de los iones Ni(II) en este compuesto es tetraédrico, por lo que se esperaría un momento magnético mayor de 4.28 MB. La disminución en el valor de μ_{eff} puede explicarse por medio de la existencia de una interacción Ni-Ni en la molécula a través del puente O_2 -La- O_2 y este hecho abate el μ_{eff} .

El número de coordinación de los iones Ln(III) generalmente es de 9⁽²⁾ por lo que dos de las moléculas de agua en el aducto obtenido pueden ser asignadas a completar la esfera del ión La(III) y las otras dos moléculas de agua para cristalización.

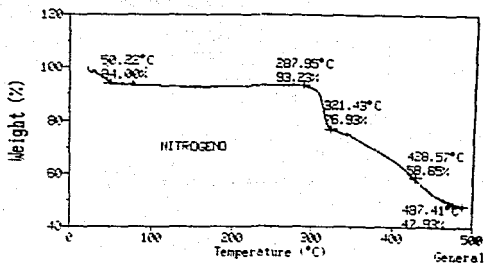


Figura 32. TGA del complejo $\{La(NO_3)_3[Ni(sol_2bn)]_2\} \cdot (H_2O)_6$.

El termograma obtenido para el complejo $\{Sm(NO_3)_3[Ni(sol_2bn)]_2\} \cdot (H_2O)_6$ (figura 33) muestra en el intervalo de 27.7-92.3°C una pérdida de masa que corresponde a 4 moléculas de agua por molécula de complejo (teórico 6.5%, observado 6.5%) lo cual es congruente con el resultado obtenido del análisis elemental.

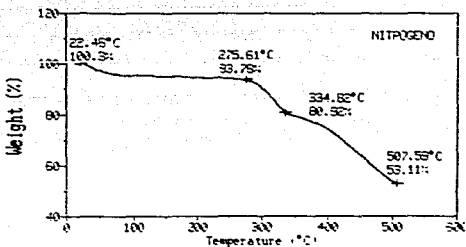


Figura 33. TGA del complejo $\{Sm(NO_3)_3[Ni(sal_2bn)]_2\} \cdot (H_2O)_6$.

Por lo anterior se concluye que $[Ni(sal_2bn)] \cdot 2.5H_2O$ forma aductos trinucleares y binucleares estables en las condiciones estudiadas.

3. PARTE EXPERIMENTAL:

3.1. INSTRUMENTOS EMPLEADOS EN LA CARACTERIZACION:

Los espectros de U.V.-Vis. se obtuvieron en un espectrofotómetro con arreglo de diodos *Hewlett packard 8452A*.

El análisis elemental de los productos fue llevado a cabo por la *Desert Analytics, Organic Microanalysis* en Tucson, Arizona, Estados Unidos.

Los espectros de mediano I.R. ($4000-400\text{ cm}^{-1}$) fueron obtenidos, en pastillas de bromuro de potasio, con un espectrofotómetro de I.R. de transformada de Fourier *Nicolet 5-MX*.*

Los espectros de lejano I.R. ($700-70\text{ cm}^{-1}$) fueron obtenidos, en pastillas de polietileno, con un espectrofotómetro de I.R. de transformada de Fourier *Nicolet 740*.*

La espectrometría de masas fué realizada en un espectrómetro *Hewlett Packard 5988a*.*

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-Matthey**, a temperatura ambiente, en estado sólido.

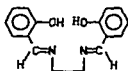
Los puntos de fusión se determinaron en un aparato *Melting point Büchi 535*.*

* Facultad de Química, UNAM.

3.2. REACTIVOS Y DISOLVENTES:

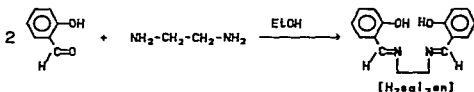
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Baker Analyzed.
 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Aldrich.
NaH Merck, dispersión al 60% en aceite mineral.
Salicilaldehído Merck.
Etilendiamina (1,2-etilendiamina) Merck.
Trimetilendiamina (1,3-propanodiamina) Aldrich.
1,4-diaminobutano Aldrich.
Ácido Nítrico Baker Analyzed.
Hidróxido de Amonio Mallinckrodt $[\text{NH}_3]_T$ 29.7%.
Etanol absoluto Baker Analyzed.
Metanol absoluto Baker Analyzed.
1-propanol Mallinckrodt AR.
Acetona Baker Analyzed.
Tetrahidrofurano Merck.
Hexano Baker Analyzed.
 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Merck 99% de pureza.
 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Aldrich 99% de pureza.
 Pr_2O_3 Strem fine chemicals 99.99% de pureza
 Nd_2O_3 Strem fine chemicals 99.99% de pureza
 Sm_2O_3 Strem fine chemicals 99.99% de pureza
 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Aldrich 99% de pureza.
 Gd_2O_3 Strem fine chemicals 99.99% de pureza
 Dy_2O_3 Strem fine chemicals 99.99% de pureza
 Ho_2O_3 Strem fine chemicals 99.99% de pureza
 Er_2O_3 Strem fine chemicals 99.99% de pureza
 Yb_2O_3 Strem fine chemicals 99.99% de pureza

3.3. SÍNTESIS DE LAS BASES DE SCHIFF.

3.3.1. Síntesis de la Base de Schiff tetradentada [H₂sal₂en].
N,N'-etilen-bis(salicilidenaína).

Para la síntesis de este ligante se siguió el método reportado en la literatura por Hoyt⁽³⁾ y Holm⁽⁴⁾

Reacción:



Reactivos: Salicilaldehído 32 mmol (3.3 ml)
1,2 diaminoetano 16 mmol (1.1 ml)

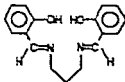
Disolvente: Etanol absoluto

Procedimiento:

Se disolvió cada uno de los reactivos en 15 ml de etanol a temperatura ambiente. A la solución de salicilaldehído bajo agitación y calentamiento suave (40°C), se le agregó lentamente la solución de 1,2 diaminoetano. Al terminar la adición se dejó la mezcla de reacción 10 min. bajo calentamiento y agitación. Se observa que el producto precipita aproximadamente a los 5 min. después de terminada la adición de la diamina. El producto se filtró y se lavó con etanol. Se llevó a cabo la recrystalización en hexano.

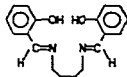
Rendimiento: 90 %. [H₂sal₂en] precipita en forma de hojuelas de color amarillo.

3.3.2 Síntesis de la Base de Schiff tetradentada $[H_2Sol_2La]$.
 N,N'-trimetilen-bis(salicilidenamina).



La síntesis de éste ligante se llevó a cabo por el método reportado por Vargas,⁽⁷⁾ que es semejante al empleado en la síntesis de $[Ni(sol_2en)]$. El ligante $[Ni(sol_2La)]$ precipita como cristales amarillos en forma de prisma con un rendimiento del 80%. P. Fus. 42°C.

3.3.3. Síntesis del ligante tetradentado $[Ni(sol_2bn)]$
 N,N'-butilen-bis(salicilidenamina).



Para la síntesis de este ligante se siguió el método propuesto por Holm⁽⁴⁾. Este método es el mismo que se utilizó para la síntesis de $[H_2sol_2en]$. En este caso se emplea 1,4-diaminobutano (putrecina). $[Ni(sol_2bn)]$ precipita como cristales con forma acicular prismática. Rendimiento: 90%. P. fus. 90.7°C.

3.4. SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS DE BASE DE SCHIFF DE Ni(II).**3.4.1. Síntesis del complejo metálico [Ni(sol₂en)] (1)
N,N'-etilén-bis(salicilidenediminato) de Ni(II).**

El método empleado en la síntesis de este complejo es el reportado por Hoyt⁽⁵⁾. Un equivalente del ligante [H₂(sol₂en)] disuelto en etanol absoluto, se hizo reaccionar con un equivalente de Ni(CH₃COO)₂·4H₂O también disuelto en etanol. Evaporando la mitad del disolvente y enfriando en baño de hielo se obtiene el producto. [Ni(sol₂en)] 1 precipita como cristales aciculares de color rojo-café. Rendimiento 90%.

**3.4.2. Síntesis del complejo metálico [Ni(sol₂tm)] (2).
N,N'-trimetilén-bis(salicilaldiminato) de Ni(II).**

En la síntesis de este complejo metálico se siguió el método de deshidratación de [Ni(sol₂tm)]·H₂O reportado por Vargas⁽⁷⁾. [Ni(sol₂tm)] 2 precipita como cristales aciculares de color café. Rendimiento: 90%.

3.4.3. Síntesis de N,N'-tetrametilen-bis(salicilaldehidato) de Sodio.
[Na(sal₂bn)].

Reactivos:

[H ₂ sal ₂ bn]	0.2960 (1 mmol)
NaH (al 60%)	0.0400 (1 mmol)
THF (seco)	40 ml
Hexano (seco)	60 ml.

Procedimiento:

Los disolventes fueron secados refluendolos con sodio metálico y benzofenona como indicador. El NaH se lavó con 20 ml. de hexano seco ya que se encuentra mezclado con aceite. El ligante [H₂sal₂bn] se disolvió en THF y se mezcló con el hidruro de sodio sólido bajo atmósfera de Nitrógeno. La reacción se lleva a cabo inmediatamente y se observa el desprendimiento de H₂(g), se dejó bajo agitación hasta hasta que todo el hidruro reaccionó. A la solución resultante (coloración amarilla) se le agregaron 30 ml. de hexano observándose la precipitación de la sal sódica del ligante que es de color amarillo. La filtración del compuesto se debe realizar en la línea de nitrógeno.

3.4.4. Síntesis de N,N'-tetrametilen-bis(salicilaldehído) de Ni(II).
 $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{bn})] (3)$.

Aspecto: Polvo de color verde olivo.

<u>Disolvente:</u>	Metanol	60 ml
<u>Reactivos:</u>	$[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{(54)}$ (7)	0.5055 g (1.5 mmol)
	1,4-diaminobutano	0.0881 g (1 mmol=0.1 ml)

Procedimiento:

El bis-salicilaldehído de Ni(II) $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (7)⁽⁵⁴⁾ fue obtenido por medio de la reacción entre salicilaldehído y Nitrato de Níquel hexahidratado, en una relación estequiométrica de 2:1. Se empleó Hidróxido de amonio para desprotonar el salicilaldehído y como disolvente la mezcla etanol-agua (1:1). Percy⁽⁵⁴⁾ señala que el bis-salicilaldehído de Ni(II) precipita con dos moléculas de agua.

El salicilaldehído de Ni(II) $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ fué disuelto en 50 ml de metanol bajo calentamiento y agitación, la solución obtenida se filtró mediante un embudo de filtración rápida previamente calentado, el filtrado se recibió en un matraz bola caliente. Se preparó una disolución de 1,4-diaminobutano en 10 ml de metanol, bajo agitación moderada y calentamiento suave se agregó esta disolución a la disolución de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en una sola adición. La mezcla de reacción se dejó en reflujo y calentamiento moderado por 2 días.

Rendimiento: 95%.

3.4.5. N,N'-tetrametilen-bis(salicilaldehidato) diacuo Ni(II) hidratado



Aspecto: Cristales aciculares de color verde oscuro.

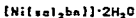
<u>Disolvente:</u>	Metanol	60 ml
<u>Reactivos:</u>	$[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{ba})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{(54)}$	0.5055 g (1.5 mmol)
	1,4-diaminobutano	0.0881 g (1 mmol=0.1 ml)

Procedimiento:

El salicilaldehidato de Ni(II) $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{ba})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ fué disuelto en 50 ml de metanol bajo calentamiento y agitación, la solución obtenida se filtró mediante un embudo de filtración rápida previamente calentado, el filtrado se recibió en un matraz bola caliente. Se preparó una disolución de 1,4-diaminobutano en 10 ml de metanol. El 1,4-diaminobutano a temperatura ambiente (aproximadamente 20°C) es sólido pero debido a que tiene un punto de fusión bajo 23-24°C se puede fundir sumergiendo el frasco de reactivo en agua caliente facilitando su manipulación. La solución de 1,4-diaminobutano es incolora. Con agitación moderada y calentamiento suave se agregó la disolución de diamina gota a gota (tiempo de adición aprox. 10 min.). La mezcla de reacción se dejó en reflujo y calentamiento moderado por 2 hrs. y 24 hrs. en reposo (sin calentamiento ni agitación), observándose la precipitación del producto en forma cristalina. El producto obtenido se filtró y se lavó con metanol. Debido a que los cristales eflorescen se guardaron en un recipiente con tapón esmerillado sumergidos en un volumen de aguas madres que los cubra.

Rendimiento: 90%.

3.4.6. N,N'-tetraetilén-bis(salicilaldehidato) diacuo Ni(II)



Aspecto: polvo de color verde claro.

Método 1.

Reactivos: $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{bn})] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 0.3980 g (1 mmol)

Procedimiento:

Los cristales de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{bn})] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ se dejaron eflorescer en un papel filtro esto ocurre aprox. en 3 min. obteniéndose el polvo verde claro que corresponde a $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{bn})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Rendimiento: 100%

Método 2:

Disolvente: 1-propanol 125 ml

Reactivos: $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{bn})] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 0.3980 g (1 mmol)

Procedimiento:

Se disolvió el complejo en 1-propanol, se evaporó el disolvente obteniéndose el polvo verde claro que corresponde al compuesto $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{bn})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Se filtró el producto y se lavó con 1-propanol frío.

Rendimiento: 90%.

3.5. Formación de aductos de Bases de Schiff de Ni(II) con Iones Ln(III).

Disolvente: 1-propanol.

Estequiometría 1:1

<u>Reactivos:</u>	$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.08 mmol
	$\text{Ni}(\text{BS})$	0.08 mmol

Procedimiento:

Se prepararon soluciones 5×10^{-3} M de cada una de las tres Bases de Schiff a emplear:

$[\text{Ni}(\text{sol}_2\text{en})]$ (1), $[\text{Ni}(\text{sol}_2\text{Ln})]$ (2) y $[\text{Ni}(\text{sol}_2\text{ba})] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ así como del ion lantánido en forma de nitrato $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. En un matraz bola de 50 ml con boca esmerilada se agregó 10 ml de la disolución de $[\text{Ni}(\text{BS})] 5 \times 10^{-3}$ M (0.08 mmol) y bajo agitación moderada se agregó gota a gota 10 ml. de la disolución de $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} 5 \times 10^{-3}$ M (0.08 mmol). La mezcla de reacción final tiene una concentración de 4×10^{-3} M, de esta solución se llevó a cabo una dilución 1/100 para seguir la reacción de formación del aducto mediante espectroscopía de U.V.-Vis en la región del ultravioleta a diferentes tiempos $t=0$, $t=4\text{S}$, $T=72$ hrs. De la mezcla de reacción a la concentración de 4×10^{-3} M se obtuvo el espectro de U.V.-Vis en la región del visible al tiempo de reacción $t=0$, esta mezcla de reacción se dejó bajo agitación a temperatura ambiente tapada con un tapón esmerilado para evitar la evaporación del disolvente. Después de 1 día de agitación ha precipitado completamente el producto. Los productos obtenidos están formados por partículas muy finas por lo que se filtraron con papel filtro de 0.45 μ . Se lavó con 1-propanol.

Rendimiento: 90%.

En la preparación de las disoluciones iniciales (concentración 5×10^{-3} M) de cada especie se tuvo especial cuidado al preparar la disolución de $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ya que esta especie es muy higroscópica, por otro lado para preparar la disolución de $[\text{Ni}(\text{sol}_2\text{ba})] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ se

partió de los cristales verde oscuro como tales, no eflorescidos. Para esto se tomaron cristales del frasco donde estan contenidos en disolución de reacción y se depositaron sobre papel filtro, se lavaron con MeOH, se dejó que secaran en el papel filtro y antes de que eflorescieran (la eflorescencia tarda aprox. 3 min.) se pesó en diferentes porciones la cantidad necesaria del complejo de Base de Schiff de Ni(II), cada porción inmediatamente después de ser pesada se colocó en el matraz aforado con disolvente y se esperó a que se disolviera antes de pesar y agregar la siguiente porción de $[Ni(sal, bn)] \cdot 2.5H_2O$.

Las disoluciones se utilizaron siempre inmediatamente después de haberlas preparado ya que precipitan de un día a otro. En cada diferente reacción de formación de aducto $[Ni(BS)] \cdot Ln(III)$ y cada vez que se preparó una nueva serie de soluciones, se obtuvo el espectro de U.V.-Vis. de las soluciones patrón debido a que el error experimental en diferentes preparaciones no es sistemático.

3.6. Formación de aductos de Bases de Schiff de Ni(II)
con iones Ln(III).

Disolvente: 1-propanol.

Estequiometría 2:1

<u>Reactivos:</u>	$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.04 mmol
	$\{\text{Ni}(\text{BS})\}$	0.08 mmol

Procedimiento:

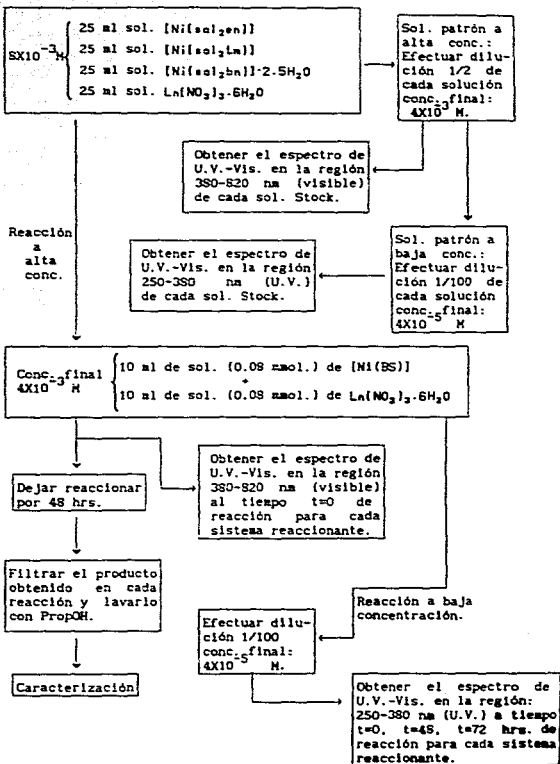
Se prepararon soluciones 8×10^{-3} M de cada una de las tres Bases de Schiff a emplear:

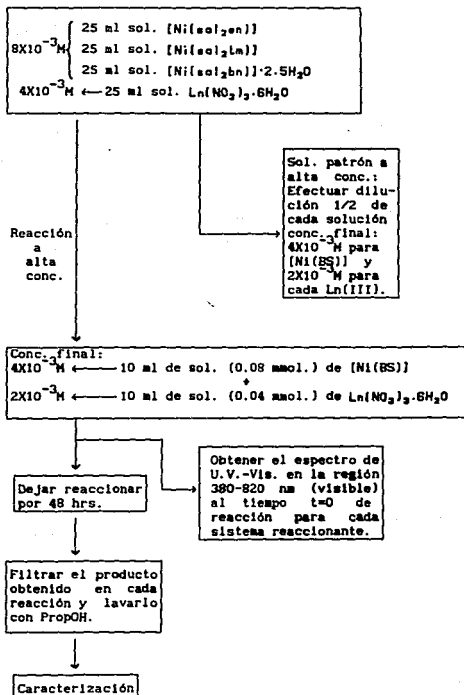
$[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{en})]$ (1), $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ (2) y $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{bn})] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ así como del ion lantánido en forma de nitrato $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con una concentración 4×10^{-3} M. En un matraz bola de 50 ml con boca esmerilada se agregó 10 ml de la disolución de $\{\text{Ni}(\text{BS})\} 8 \times 10^{-3}$ M (0.08 mmol) y bajo agitación moderada se agregó gota a gota 10 ml de la disolución de $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} 4 \times 10^{-3}$ M (0.04 mmol). De la mezcla de reacción se obtuvo el espectro de U.V.-Vis en la región del visible al tiempo de reacción $t=0$, y se dejó bajo agitación a temperatura ambiente tapada con un tapón esmerilado para evitar la evaporación del disolvente. Después de 1 día de agitación ha precipitado completamente el producto. Los productos obtenidos están formados por partículas muy finas por lo que se filtraron con papel filtro de 0.45 μ . Se lavó con 1-propanol.

Rendimiento: 90%.

3.7. ESTUDIO ESPECTROSCOPICO.

3.7.1. Método general de obtención de los aductos $\{\text{Ln}[\text{Ni}(\text{BS})]\}$ con estequiometría 1:1.

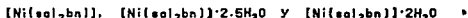


3.7.2 Método general de obtención de los aductos $\{Ln(Ni(BS))\}$ con estequiometría 2:1.

4. CONCLUSIONES.

En el presente trabajo se llevó a cabo el estudio general de la interacción entre iones Lantánidos (III) y complejos de Ni(II) en 1-propanol con Bases de Schiff del tipo de los bis(salicilaldiminatos).

Se obtuvo un método modificado de síntesis del complejo $[Ni(sal)_2bn]$ (3) que derivó en la obtención y el estudio de tres compuestos:



El $[Ni(sal)_2bn]$ presenta propiedades que sugieren que puede tratarse de un polímero, formado por subunidades de $[Ni(sal)_2bn]$ enlazadas por los oxígenos fenólicos mediante interacciones débiles, ya que el μ_{eff} es diamagnético y los resultados obtenidos en la caracterización de este compuesto corresponden a un complejo plano.

De los resultados de los sistemas de reacción estudiados se observó que en las condiciones de reacción empleadas es posible aislar los aductos formados con $[Ni(sal)_2bn] \cdot 2H_2O$ pero no fue posible aislar los aductos formados con $[Ni(sal)_2bm]$, por otro lado $[Ni(sal)_2en]$ no formó aductos con ninguno de los iones Ln(III).

Aparentemente las diferencias anteriores se deben en mayor parte a la longitud del puente entre las salicilaldiminas de las Bases de Schiff de Ni(II) empleadas.

El análisis de los espectros de U.V.-Vis. e IR obtenidos de las mezclas de reacción de formación de los aductos $\{Ln[Ni(BS)]\}$, de los 66 sistemas de reacción analizados, permite concluir que los aductos se forman mediante los oxígenos fenólicos de las Bases de Schiff de Ni(II).

Se observa una clara tendencia de los iones Ln(III) a agruparse

en dos bloques principalmente al formar los aductos con las Bases de Schiff de Ni(II) estudiadas.

Las observaciones se resumen en la tabla siguiente (tabla 12):

TABLA 12.

Tendencias generales observadas en los espectros de U.V.-Vis. en la formación de los aductos $[Ni(BS)] \cdot Ln(III)$.

Estequiometría 1:1 Base de Schiff de Ni(II)-Ln(III).		
Base de Schiff de Ni(II)	Bloque A La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd.	Bloque B Dy, Ho, Er, Yb
$[Ni(sol_2tm)]$ reacciones 1:1	Desplazamiento de la banda del campo de los ligantes hacia el azul (menores λ).	Desplazamiento de la banda en la región del visible hacia el rojo (mayores λ).
$[Ni(sol_2bn)] \cdot 2H_2O$ reacciones 1:1 y 2:1 $[Ni(BS)] : Ln$.	Desplazamiento de la banda del campo de los ligantes hacia el azul (menores λ).	Precipitación inmediata de los aductos formados.

La desaparición de la banda del visible en el espectro de U.V.-Vis. de $[Ni(sol_2tm)]$ al llevarse a cabo la reacción de formación de los aductos, sugiere que estos se forman mediante los oxígenos fenólicos de la Base de Schiff debido a que dicha banda reside principalmente en el enlace O-Ni de la Base de Schiff.

A pesar de que los compuestos formados con $[Ni(sol_2tm)]$ no fueron aislados las evidencias de U.V.-Vis. permiten proponer que se forman los aductos bimetalícos y trimetalícos con los iones Ln(III)

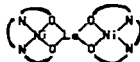
estudiados.

En los espectro de U.V.-Vis. de los aductos formados con $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{bn})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ con estequiometría 1:1 y 2:1, se observa la desaparición de la banda del visible del la Base de Schiff de Ni(II) y la aparición de una banda en esta región que presenta desplazamientos hacia el azul para los iones del bloque A (La(III)-Gd(III)). Esto sugiere que la formación de los aductos también se lleva a cabo por medio de los oxígenos fenólicos de la Base de Schiff hecho se apoya en las observaciones de espectroscopía de IR en donde se observa un desplazamiento a bajas energías de la banda del enlace C-O debido a la transferencia de densidad electrónica de los átomos de oxígeno. Lo anterior sugiere que la banda de absorción en la región del visible corresponde a una transición desde el estado basal de la Base de Schiff de Ni(II) a un estado excitado principalmente localizado en el enlace O-Ni de la Base de Schiff de Ni(III). Los aductos formados con los iones del bloque B (Dy(III)-Yb(III)) con $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{bn})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ precipitan inmediatamente y esto puede atribuirse al tamaño de los iones.

Los aductos formados con $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{bn})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y los iones La(III)-Gd(III) son trinucleares sin importar la estequiometría con la cual se haya llevado a cabo la reacción. La composición propuesta para estos aductos es:



La medida de μ_{eff} del compuesto $\{\text{La}(\text{NO}_3)_3[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{bn})]_2\}(\text{H}_2\text{O})_6$ sugiere la existencia de una interacción Ni-Ni a través del puente $\text{O}_2\text{-La-O}_2$.



Los iones Dy(III)-Yb(III) aparentemente forman los aductos binucleares al llevar a cabo la reacción con la estequiometría 1:1. La estructura propuesta para estos iones es:



1. La longitud del puente influye en la formación de los aductos ya que para el caso de $[Ni(sol_2lm)]$ se obtuvieron los aductos 1:1 con los iones $La(III)-Gd(III)$ y la esfera de coordinación del $Ni(III)$ aparentemente se expande. Para el caso de la $[Ni(sol_2bn)] \cdot 2H_2O$ no se observa la formación de los aductos 1:1 con los mismos iones $La(III)-Gd(III)$ sino que se obtuvieron directamente los compuestos trinucleares $[Ni(ES)]-Ln(III)-[Ni(ES)]$. En el caso de la estequiometría 2:1 con $[Ni(sol_2lm)]$ y estos iones lantánidos se propone que se forman los complejos trinucleares $[Ni(ES)]-Ln(III)-[Ni(ES)]$.
2. La formación de los aductos con los iones $Dy(III)-Yb(III)$ y $[Ni(sol_2lm)]$ aparentemente se obtienen los complejos bi- y trinucleares dependiendo de la relación estequiométrica que se estudió. Se sugiere que la estabilidad de los aductos formados es menor en comparación con la observada para los iones $La(III)-Gd(III)$. Para el caso de la estequiometría 1:1 se propone que el ión $Ni(II)$ de la Base de Schiff expande su esfera de coordinación al formar los aductos con los iones $Dy(III)-Yb(III)$. En la estequiometría 2:1 no se observa modificación del entorno de los iones $Ni(II)$. Empleando $[Ni(sol_2bn)] \cdot 2H_2O$ y los iones pesado $Dy(III)-Yb(III)$ con estequiometría 1:1 y 2:1 se propone que se forman los aductos binucleares.

Los resultados a los cuales se llegó en esta investigación pueden ser el inicio del desarrollo de un método de separación selectivo, entre lantánidos ligeros y pesados, de los lantánidos presentes en una mezcla. Dicha separación puede ser llevada a cabo mediante la reacción de formación de los aductos de Bases de Schiff de $Ni(II)$ del tipo de los bis-(salicilaldiminatos) con los iones lantánidos. Se propone como paso a seguir llevar a cabo estudios de selectividad química en disolución de los complejos de Base de Schiff de $Ni(III)$ frente a iones metálicos de los bloques s, p, d y f.

BIBLIOGRAFIA:

- 1 Holm, R. H., Everett, G. W. Jr. and Chakravarty, A. *Prog. Inorg. Chem.* 7, 83, (1962).
- 2 Huheey, J. E. *Inorganic Chemistry*. Third Edition, Harper and Row, New York (1983) pp 506-513.
- 3 Hoyt, W. C. and Everett, G. W. Jr. *Inorg. Chem.* 8, 2013, (1969).
- 4 Holm, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* 82, 5632, (1960).
- 5 Elder, R. C. *Aust. J. Chem.* 31, 35, (1978).
- 6 Nunez, L. J. and Eichhorn G. L. *J. Am. Chem. Soc.* 84, 901, (1962).
- 7 Vargas Baca, I., *Estudio de la interacción del Ni(II) con el ligante tetradentado N,N'-Trimetilen-Bis(Salicilidenedimina)*. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química UNAM, México (1989).
- 8 Nishida, Y. and Kida S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 43, 3814, (1970).
- 9 Bosnich, B. *J. Am. Chem. Soc.* 90, 627, (1968).
- 10 Downing, R. S. and Urbach, F. L. *J. Am. Chem. Soc.* 90, 5344, (1968).
- 11 Brown D. H., Morris, J. H., Oates, G. and Smith, W. E. *Spectrochim. Acta* 38A, 333, 1982.
- 12 Teysse, P. and Charette, J. J. *Spectrochim. Acta* 19, 1407, (1963).
- 13 Seinarara, A. and Musumeci A. *Inorg. Chim. Acta* 95, 201, (1987).
- 14 Hobday, M. D. and Smith, T. D. *J. Chem. Soc. A*, 1085, (1970).

- 15 Hall, N. F. and Willeford, B. R. Jr. *Am. Chem. Soc.* 73, 5419, (1951).
- 16 Fee, W. W. and West, B. O. *Aust. J. Chem.* 16, 779, (1963).
- 17 Fee, W. W. and Pulsford, J. D. *Aust. J. Chem.* 26, 1475, (1973).
- 18 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).
- 19 Ruiz Ramírez, L., Vargas Baca, I. y Moreno Esparza, R. resultados no publicados.
- 20 Basolo, F. and Matoush, W. R. *J. Am. Chem. Soc.* 5663, (1953).
- 21 Yamada, S., Ohno, E., Kuge, Y., Takeuchi, A., Yamanouchi, K. and Iwasaki, K. *Coord. Chem Revs* 3, 247, (1968).
- 22 Handa, M., Honda, A. Jin Zhong, Z., Okawa, H. and Kida, S. *Inorg. Chim. Acta* 131, 39, (1985).
- 23 Hobday, M. D. and Saith, T. D. *Coord. Chem. Rev.* 9, 311, (1972-1973).
- 24 Hobday, M. D. and Saith, T. D. *J. Chem. Soc. A*, 1453, (1971).
- 25 Hobday, M. D. and Saith, T. D. *J. Chem. Soc. A*, 3424, (1971).
- 26 Bresciani-Pahor, N., Calligaris, M., Dellise, P., Nardin, G., Randaccio, L., Zotti, E., Fachinetti, G. and Floriani, C. *J. Chem. Soc.* 2310, (1976).
- 27 Sinn, E. and Harris, C. M. *Coord. Chem. Rev.*, 1, 391, (1969).
- 28 Ruiz Ramírez, L., Vargas Baca, I., Díaz, D. y Marín Becerra, A. Trabajo presentado en el XXIV Congreso de Química Pura y Aplicada de la Sociedad Química de México, Querétaro (1988).

- 29 Gruber, S., Harris, M., Sinn, E. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **3**, 495, (1967).
- 30 Gruber, S., Harris, M., Sinn, E. *Inorg. Chem.* **7**, 268 (1968).
- 31 Gruber, S., Harris, M., Sinn, E. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **4**, 107, (1968).
- 32 Gruber, S., Harris, M., Sinn, E. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **30**, 1805, (1968).
- 33 Harris, M., Sinn, E. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **30**, 2723, (1968).
- 34 Holm, R. H., Everett G. W. Jr. and Chacravorty *Metal Complexes of Schiff and β -Ketoamines*, *Progress in Inorg. Chem.* (Edited by F. A. Cotton), Vol. I, 83. Wiley, New York (1966).
- 35 Harris, C. M., Lenzer, S. L. and Martin, R. L., *Aust. J. Chem.* **11**, 331, (1958).
- 36 Harris, C. M., Lenzer, S. L. and Martin, R. L., *Aust. J. Chem.* **14**, 420, (1961).
- 37 von Stackelberg, M., and Meuther, B., *Z. Anorg. Chem.* **305**, 279, (1960).
- 38 Hall, D. and Waters, T. N. *J. Chem. Soc.* 2644, (1960).
- 39 Ortolli, P. L., Di Vaira, M. and Sacconi, L. *Inorg. Chem.* **5**, 400, (1966).
- 40 Holm, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 4683, (1961).
- 41 Holm, R. H. and Swaminathan K. *Inorg. Chem.* **1**, 599, (1962).
- 42 Ewald, A.H. and Sinn, E. *Inorg. Chem.* **6**, 40, (1967).
- 43 Condorelli, G., Fragalà, I., Gluffrida, S. and Cassol, A. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **412**, 251, (1975).
- 44 Chisari, A., Musumeci, M., Vidali, M. and Seminara, A. *Inorg. Chim. Acta*, **81**, L19, (1984).
- 45 Fenton, D., Casellato, P., Vigato, A. *Inorg. Chim. Acta.* **95**, 187, (1984).
- 46 Seminara, A. and Musumeci A. *Inorg. Chim. Acta* **95**, 201, (1985).
- 47 Patel, K., Bhattacharya, R. *J. R. Soc. London, Ser. A.*, **214**, 451, (1952).
- 48 Bleaney, B., Bowers, K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **352**, (1982).

- 49 Sinn, E., Robinson, V. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 360, (1972).
- 50 Das Sarma, B. and Bailar, J. C. Jr. *J. Am. Chem. Soc.* 77, 5476, (1955).
- 51 Lever, A., Montovani, E. and Rasaswamy, B. *Can. J. Chem.* 49, 1957, (1971).
- 52 Curtis, N., Curtis, Y., *Inorg. Chem.* 4, 804, (1965).
- 53 McKenzie, E. *J. Chem. Soc., A*: 3095, (1970).
- 54 Percy, G. and Thornton, D. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 35, 2719, (1973).
- 55 Gasbarotta, S., Urso, F., Floriani, C., Chiesi-Villa, A. and Guastini, C. *Inorg. Chem.* 22, 3966, (1983).
- 56 Akhtar, F. *Acta Cryst.* B7, 84, (1981).
- 57 Topp. *The chemistry of the rare-Earth Elements* Elsevier Publishing Company, 1965 Amsterdam.
- 58 Fujita, J., Nakamoto, K. and Kobayashi, M. *J. Chem. Soc.*, 78 3963, (1956).
- 59 Gilbert, W. C., Taylor, L. R. and Dillard, J. G. *J. Am. Chem. Soc.* 95, 2477 (1973).
- 60 Moller, T., *Química Inorgánica*. Tercera Edición. Editorial Reverté S.A., Barcelona 1961.
- 61 Smith, D. M., *Nature* 120, 593, (1927).
- 62 Yatsimirskii, K.B. and Davidenko N. K. *Coord. Chem.* 27, 223, (1979).
- 63 El-Haty M. T., Arallah, A. H., Adam, A. and Gad, A. A. M. *J. Indian Chem. Soc.* 67, 360, (1990).
- 64 Nakamura, M., Okawa, H. and Kida, S. *Inorg. Chim. Acta.* 62, 201, (1982).