

00572



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

*Estudio de Interacción del Complejo N, N'-trimetilén-
bis(salicilideniminato) de Ni (II), (Ni(sal₂tm)) con varias 1,10
fenantrolinas sustituidas*

T E S I S

QUE PARA OPTAR EL GRADO DE :
MAESTRA EN CIENCIAS (QUIMICA INORGANICA)

P R E S E N T A :

Q. YOSADARA RUIZ MORALES

MEXICO, D. F.

1993

TESIS CON
FALLA DE 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.

Resumen.

Se realizó un estudio termodinámico y cinético del proceso de formación del aducto de adición entre ligantes bidentados con átomos de nitrógeno donadores, del tipo de las 1,10-fenantrolinas sustituidas: 5-metil-1,10-fenantrolina; 5,6-dimetil-1,10-fenantrolina; 4,7-dimetil-1,10-fenantrolina; 3,4,7,8-tetrametil-1,10-fenantrolina; 5-fenil-1,10-fenantrolina y 4,7-difenil-1,10-fenantrolina, y el complejo cuadrado $[Ni(sal_2tm)]$ (N,N'-trimetileno-bis(salicilideniminato) de Ni(II)). Se evaluaron las constantes de formación cinéticas y termodinámicas, propias de las reacciones de las 1,10-fenantrolinas sustituidas con el complejo $[Ni(sal_2tm)]$. La reacción en todos los casos sigue una ley de velocidad de segundo orden, mixto y reversible. Los parámetros cinéticos y termodinámicos coinciden con los que se han publicado acerca de reacciones análogas a ésta.

Se analizaron los valores de las constantes termodinámicas y cinéticas obtenidas y se encontraron correlaciones lineales de energía libre, con los valores publicados de otras propiedades fisicoquímicas características de estos sistemas.

En el estudio termodinámico se encontró que la formación de los aductos se favorece por el incremento de la densidad electrónica en el sitio de reacción, esto es, en uno de los nitrógenos del ligante entrante; este resultado está en completo acuerdo con la dependencia observada de la basicidad, ya que al aumentar el carácter básico de la especie N-N donadora, aumenta el valor de la K_{eq} . Para el caso de las fenantrolinas feniladas, se obtuvo un valor mayor de lo esperado de K_{eq} , debido a la existencia de interacciones de apilamiento π entre los anillos fenólicos presentes en las fenantrolinas feniladas y el complejo $[Ni(sal_2tm)]$.

Se apoya un mecanismo de reacción que concuerda con los resultados cinéticos obtenidos. Se observó que existen tres factores importantes que determinan la velocidad de la reacción durante el proceso de la adición de las diiminas al complejo cuadrado $[Ni(sal_2tm)]$:

- 1) En el primer paso se forma un complejo de esfera externa, entre la especie N-N donadora y el complejo $[Ni(sal_2tm)]$, por medio de interacciones de apilamiento π . La estabilidad de este complejo es mayor para el caso de las fenantrolinas feniladas.
- 2) En el segundo paso se forma un enlace Ni-N, de una especie intermediaria pentacoordinada. La estabilidad de este complejo es mayor para el caso de las demás fenantrolinas sustituidas.
- 3) Durante el tercer paso, considerado como el paso lento de la reacción, ocurre el cierre del anillo quelato para completar el octaedro.

La dificultad del cierre del anillo quelato, marca la diferencia entre las fenantrolinas metiladas poco básicas (5-metil-1,10-fenantrolina y 5,6-dimetil-1,10-fenantrolina) y las fenantrolinas metiladas más básicas (4,7-dimetil-1,10-fenantrolina y 3,4,7,8-tetrametil-1,10-fenantrolina).

Se comparó el mecanismo de reacción propuesto con los que se han publicado para sistemas de reacción semejantes, con el propósito de validar nuestros resultados.

Índice

Abreviaturas.

Estructuras, nombres y abreviaturas de algunos compuestos referidos en el texto

1. Antecedentes.	1
Abundancia de los compuestos cuadrados.	1
Adición nucleofílica en los complejos cuadrados.	2
Factores que afectan la adición nucleofílica en los complejos metálicos cuadrados.	4
Aplicaciones del proceso de adición en los complejos cuadrados.	7
Relaciones lineales de energía libre en las reacciones de adición de los complejos cuadrados.	9
La constante σ .	11
Orto-sustitución.	12
Interpretación del signo de la constante ρ .	12
RLEL entre la constante de estabilidad de los complejos metálicos y la basicidad del ligante entrante.	13
RLEL que involucren parámetros cinéticos de la reacción de adición en los complejos cuadrados.	13
2. Establecimiento del problema que se estudió	15
3. Objetivos del trabajo.	15
4. Resultados y Discusión.	16
Estudio Termodinámico.	20
Presentación de los resultados.	22
Discusión.	29
Relación estructura-reactividad entre pK_a y K_{eq} .	29
Relación entre σ y K_{eq} .	32
Estudio Cinético.	35
Presentación de los resultados cinéticos.	36
Discusión.	42
Relación estructura-reactividad entre pK_a y k_+ promedio y k_- promedio.	43
Relación estructura-reactividad entre σ y k_+ promedio y k_- promedio.	46
5. Conclusiones.	49
6. Parte Experimental.	51
Materiales.	52
Metodologías termodinámica y cinética.	52
7. Citas y referencias bibliográficas.	54

Abreviaturas

Abs: Absorbancia.

acac: acetilacetato.

bipi: 2,2'-bipiridina.

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

fen: 1,10-fenantrolina.

5-fenlfen: 5-fenil-1,10-fenantrolina.

4,7-dfenlfen: 4,7-difenil-1,10-fenantrolina.

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

5,6-dmefen: 5,6-dimetil-1,10-fenantrolina.

4,7-dmefen: 4,7-dimetil-1,10-fenantrolina.

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

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

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

MeOH: metanol.

ϕ : fenilo.

Me: metilo.

pi: piridina.

Sacac: tioacetilacetato

UV-Vis.: espectroscopía de absorción electrónica en la región del ultravioleta y el visible.

K_{eq} : constante de equilibrio.

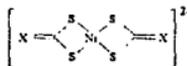
k_f : constante de velocidad de formación.

k_d : constante de velocidad de disociación.

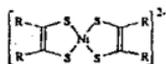
La cita a las estructuras de compuestos incluidos dentro del texto se indica con números gruesos, por ejemplo: **1, 2, 3, etc.**

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

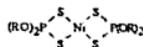
Estructuras, nombres y abreviaturas de algunos compuestos referidos en el texto.



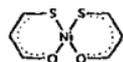
1,1-ditiolatos



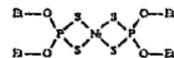
1,2-ditiolatos



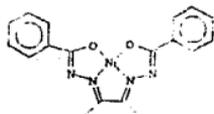
ditiofosfitos



Ni(sacac)₂

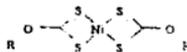


bis(o,o-diethylfosforoditioato-S,S') Ni(II).

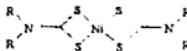


diacetilbis-a-hidroxibenzilidenhidrazonato de

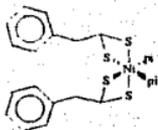
Ni(II). [Ni(bbh)].



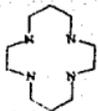
xantatos



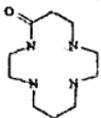
ditiocarbamatos



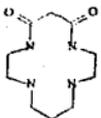
bis(fenilidtioacetato) de níquel (II) con piridina



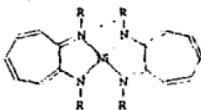
cyclam



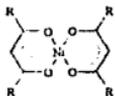
oxocyclam



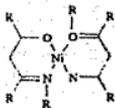
dioxocyclam



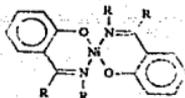
aminotroponiminatos



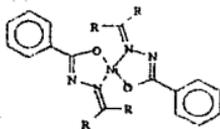
β -cetoenolatos ($R=CH_3$ dipivaloilmetanato)



acetilacetoniiminatos

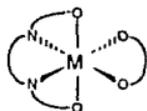


bis(salicilaldiminatos)

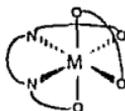


bis(benzoilhidrazonatos)

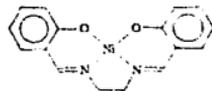
Configuraciones:



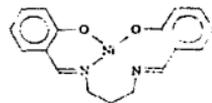
cis- α



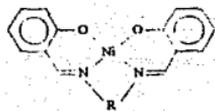
cis- β



Ni(sal₂en)



Ni(sal₂tm)



N,N'-R-bis(salicylidene)ethylenediamine

1. ANTECEDENTES

Abundancia de los complejos cuadrados

Los complejos cuadrados han sido muy importantes para el desarrollo de la química de coordinación. Alfred Werner [1] postuló su existencia, en 1893, para explicar la presencia de los isómeros geométricos del $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$. En 1905, Chugaev, descubrió al complejo de la dimetilgloxima con Ni(II) el cual se emplea, aún en la actualidad, en el análisis cuantitativo del Ni(II) en disolución.

La mayoría de los complejos cuadrados contienen un ión metálico d^8 , por ejemplo, Rh(I), Ir(I), Ni(II), Pd(II), Pt(II) y Au(III). Los complejos metálicos cuadrados más conocidos son el cis-platino $[\text{Pt}(\text{Cl})_2(\text{NH}_3)_2]$ y los catalizadores de Wilkinson $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_3\text{Cl}$ y de Vaska $[\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{COCl}$ [2].

La preferencia que manifiestan los iones metálicos d^8 para formar complejos cuadrados, en vez de tetraédricos, se puede explicar mediante la Teoría de Orbitales Moleculares. Esta teoría predice que el HOMO de las especies cuadradas tienen menor energía que el correspondiente a las tetraédricas. Los complejos tetraédricos de Ni(II) se forman generalmente con ligantes muy voluminosos debido al impedimento estérico [3].

Ahora bien, la estabilidad de los complejos cuadrados, de los iones cuya configuración electrónica es d^8 , con respecto a los octaédricos, se puede explicar, considerando la transformación hipotética de un complejo octaédrico (O_h) en uno cuadrado (D_{4h}), al aumentar las distancias de enlace de los ligantes ubicados sobre el eje Z en el complejo octaédrico. Este incremento causa la disminución de la energía del nivel d_{z^2} (e_g) y el incremento de la energía del nivel $d_{x^2-y^2}$ (e_g), siendo esta distorsión favorable, energéticamente debido a que los niveles e_g están ocupados por dos electrones. [4] Si la separación entre los niveles e_g es grande, los dos electrones ocupan en el nivel d_{z^2} (e_g), compensando la pérdida energética, debido al aumento de la energía del nivel $d_{x^2-y^2}$ (e_g). Si hay un par electrónico en el orbital d_{z^2} existe impedimento estérico se obtendrá un complejo con simetría D_{4h} en lugar de uno con simetría O_h [2,5].

Los ligantes tetraedricos, planos y rígidos, como las porfirinas, obligan a la adopción de una geometría cuadrada, aún cuando la configuración electrónica del ión metálico no sea la más propicia. Con base en la energía de estabilización de campo cristalino se puede esperar que los complejos con número de coordinación cuatro, de los iones d^8 sean cuadrados y con espín apareado. Esto es especialmente importante para los elementos más pesados, es decir, aquellos de la segunda y tercera serie de transición, ya que para un complejo dado, Δ_{L_4} $10Dq$ aumenta alrededor de un 30%, al pasar de un elemento de la primera serie a uno de la segunda. En estos casos las restricciones estéricas son menos importantes. Todos los complejos tetracoordinados de Pt(II), Pd(II) y Au(III) son cuadrados [6].

El ión Ni(II) es el más pequeño de los iones d^8 entonces, en las especies tetracoordinadas algunos factores como, la repulsión entre ligantes electronegativos y voluminosos, juegan un papel más importante. En general, se encuentra que los complejos cuadrados de Ni(II) son más comunes y la disposición tetraédrica surge cuando los ligantes son electronegativos y voluminosos [6].

También, otros metales pueden formar complejos cuadrados con los ligantes apropiados. Por ejemplo, H. B. Gray argumentó que si el orbital atómico p_z del centro de coordinación, en un complejo tetracoordinado, se pudiera utilizar plenamente en la formación de enlaces π con el ligante, la configuración cuadrada podría estabilizarse aún más con respecto al tetraedro o al octaedro [7]. Cuando se usan ligantes del tipo 1,2-ditiolato y otros ligantes semejantes, se han aislado complejos cuadrados de Fe(II), Co(II), Cu(II) y Re(II) [8].

En resumen la configuración plana tetracoordinada puede restringirse a tres clases de compuestos

1. Los compuestos de los elementos del *bloque p* con cuatro enlaces y dos pares electrónicos libres, por ejemplo, ICl_4^- , XeF_4 . Este tipo de compuestos no se ha estudiado a profundidad [9].

2. Los complejos de los iones de metales de transición en los cuales los ligandos requieren un arreglo plano tetracoordinado (ftalocianinas, porfirinas, entre otros).
3. Los complejos de los iones metálicos con una configuración d^4 y d^9 y los complejos de iones metálicos d^8 con una configuración de bajo espín. Los complejos cuadrados de iones metálicos con configuración d^4 y d^9 , generalmente presentan un enlace débil, pero suficientemente significativo, en las dos posiciones axiales dando como resultado especies muy reactivas. Los iones Cr^{2+} y Cu^{2+} , en disolución acuosa, presentan reacciones de sustitución, con vidas medias de aproximadamente de 10^{-8} segundos, a $25^\circ C$. Por esta razón, es más conveniente considerar a los complejos cuadrados de estos metales como especies octaédricas con una gran distorsión tetragonal, debido a que el cambio de la coordinación axial a la ecuatorial puede ocurrir por un simple modo de vibración del complejo.

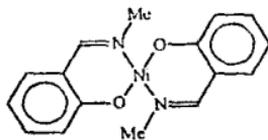
Por lo mencionado en los tres puntos anteriores, la mayor parte de la información que se encuentra acerca de la reactividad y las propiedades de los complejos tetracoordinados planos, se limita principalmente a especies en donde el átomo metálico central tiene configuración d^8 .

Adición nucleofílica en los complejos cuadrados

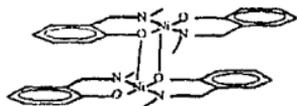
Los complejos cuadrados se consideran como especies que están *insaturados coordinativamente*, ya que tienen dos sitios de coordinación disponibles en los que eventualmente pueden ubicarse otros ligandos. Debido a que estos complejos tienen dos posiciones vacantes, un ligante entrante puede aproximarse por arriba o por abajo del plano, ya que no hay ligandos perpendiculares al mismo que impidan esta aproximación; por lo tanto, se trata de un mecanismo del tipo asociativo [10]. Se ha observado que el mecanismo de sustitución de ligandos en los complejos cuadrados procede mediante una adición, un rearreglo geométrico (se forma una especie pentacoordinada en el estado de transición) y finalmente, se elimina un ligante. Algunos complejos *insaturados coordinativamente* de níquel (II) muestran una marcada tendencia a incrementar su número de coordinación con bases de Lewis, formando aductos de coordinación, tal es el caso de los complejos derivados de los β -cetoenolatos [11,12]. Por ejemplo, el $Ni(dipivaloilmetanato)_2$, complejo-cuadrado y diamagnético, se torna paramagnético cuando se disuelve en piridina.

En general todos los complejos cuadrados de $Ni(II)$, rodeado de cuatro átomos de oxígeno, $Ni-O_4$, forman aductos con bases de Lewis, aunque esta capacidad puede disminuir debido a factores estéricos [11,13]. Es conocido que los oxígenos fenólicos en los complejos con salicilaldiminatos metálicos pueden bicoordinarse o tricoordinarse, dependiendo del complejo específico, de las condiciones impuestas y del medio de reacción [14-25].

Por otro lado, es posible aislar en estado sólido, las formas monomérica 1 y polimérica 2 del bis(N-metilsalicilaldimino)níquel(II), así como de algunos complejos análogos de $Ni(II)$, $Cu(II)$, $Zn(II)$ y posiblemente de $Co(II)$ [14]. En general, los complejos con ligandos del tipo N_2O_2 no son tan buenos aceptores, como los complejos con los sistemas $Ni-O_4$ [26].



1



2

En el caso de los complejos de $[\text{Ni}(\text{R-sal}_2\text{en})]$ en donde, $\text{R} =$ cadena n -alquílica; se ha observado que aumenta la solubilidad en cloroformo conforme se incrementa la longitud de las cadenas alquílicas. Se ha propuesto que esto se debe a que la agregación complejo-complejo es más importante, que la interacción hidrofóbica entre las cadenas alquílicas [27].

En el proceso de adición en una posición apical de un complejo cuadrado, donde el centro metálico tiene una configuración d^8 , la principal interacción sucede entre el par electrónico del quinto ligante entrante con el orbital d_{z^2} del metal, lo que en principio conduciría a una interacción desestabilizante, entre cuatro electrones y dos orbitales, ya que en el orbital d_{z^2} hay dos electrones apareados. La combinación del orbital d_{z^2} con el orbital p_z del metal, disminuye el carácter antienlazante del orbital d_{z^2} como se muestra en el esquema 1. [42]



Esquema 1

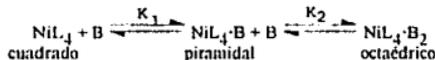
En los complejos cuadrados los orbitales p_z y s del metal no se usan en la formación de los enlaces σ metal-ligante, se encuentran por ello preparados para la iniciación de la adición de un quinto ligante, lo que conduce a establecer un mecanismo asociativo. Debido a que el orbital p_z pertenece a un nivel energético mayor, es de esperarse que sea un orbital difuso, consecuentemente, el traslape con este orbital será más efectivo, si los orbitales del grupo entrante también son difusos [10]. Conviene recordar que hay numerosos complejos de iones metálicos d^8 pentacoordinados, particularmente los compuestos de $\text{Fe}(\text{O})$, $\text{Ru}(\text{O})$, $\text{Os}(\text{O})$, $\text{Co}(\text{I})$, $\text{Rh}(\text{I})$, $\text{Ir}(\text{I})$ y $\text{Ni}(\text{II})$. Algunos ejemplos son: el $\text{Fe}(\text{CO})_5$, el $[\text{CoL}_2(\text{CO})_3]^+$, el $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ y el $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{im})(\text{H}_2\text{O})]$ [127]. Además, en varios casos se han detectado especies intermedias pentacoordinadas [2].

Como ya se mencionó, las reacciones de sustitución nucleofílica en los complejos cuadrados, son descritas en términos de un mecanismo asociativo, que implica la existencia de una especie intermedia pentacoordinada lábil, que se puede formar antes o después del paso determinante de la reacción. La existencia de complejos pentacoordinados estables de $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Pd}(\text{II})$ y $\text{Pt}(\text{II})$, avalan el mecanismo asociativo [43-46]. Se ha evidenciado la existencia de algunos aductos pentacoordinados durante el proceso de sustitución nucleofílica con ditiolatos, [46] en complejos planos ditiolato- $\text{Ni}(\text{II})$, así como en algunos complejos cuadrados de $\text{Rh}(\text{I})$ e $\text{Ir}(\text{I})$, del tipo $[\text{M}(\text{cy})_2(\text{SbR}_3)\text{Cl}]$ ($\text{cy} = 1,5$ -ciclo-octadieno, $\text{R} = p$ -tolyl) con diferentes aminas [47].

Al adicionarse un quinto átomo donador a un complejo cuadrado, se favorece la entrada de un sexto ligante, obteniéndose así un aducto de coordinación octaédrico. Esto se debe, principalmente, a que la combinación de los orbitales p_z , d_{z^2} y el orbital s del metal, genera un nuevo orbital con dos lóbulos en la dirección del eje Z , los cuales son buenos aceptores de ligantes σ . Esta situación se ejemplifica con los complejos de níquel (II) que tienen ligantes pentadentados, derivados del oxocelam, en donde una molécula de agua ocupa la sexta posición [19].

Los cambios de estructura que pueden presentarse en los complejos cuadrados de níquel (II) debidos a la adición de otros ligantes, se han analizado en los complejos que tienen ligantes del tipo S_4 (1,1 ditiolatos [26], 1,2 ditiolatos [26], ditiolfosfatos [26], xantatos [27, 48], ditiocarbamatos [26, 48] y macrociclos [49]), los del tipo N_4 (macrociclos [39] y aminotroponiminatos [50]), los del tipo O_4 (β -cetoenolatos) [26] y finalmente los del tipo N_2O_2 (acetilacetoniiminatos [50], salicilideniminatos [50, 51], N,N' - R -bis(salicilaldiminatos) [13] y benzoihidrazonatos [52, 53]).

Los complejos cuadrados del tipo, salicilaldiminatos de $\text{Ni}(\text{II})$, tienden a formar aductos hexacoordinados conforme a la reacción 1, este hecho está ampliamente documentado en la literatura [54-60]:



reacción 1

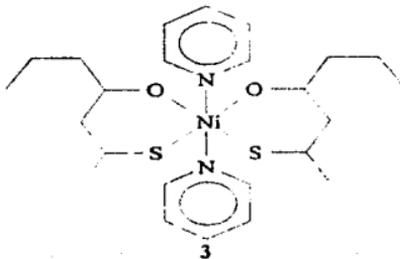
Por otro lado, se han realizado estudios cinéticos de la formación de aductos con salicilideniminatos de níquel (II) con piridina [48,56] y metanol [48]. Los aductos de los salicilideniminatos de Ni(II) con piridina se descomponen muy fácilmente, regenerando al complejo tetracoordinado [61] por lo que es difícil aislarlos. Sólo en unos cuantos casos ha sido posible aislar los compuestos hexacoordinados de Ni(II) que tienen dos moléculas de piridina [64-68].

En el mecanismo de reacción propuesto que se muestra en la reacción 1; se ha observado que la constante del primer equilibrio (K_1) es menor que la del segundo (K_2), lo que significa que la hexacoordinación está claramente favorecida, con respecto a la pentacoordinación [59]. En otros casos sólo se ha podido medir la constante global, es decir, el producto: $K_1 \cdot K_2$ [50, 51, 62, 63].

Factores que afectan la adición nucleofílica en los complejos metálicos cuadrados

En las reacciones de adición de ligantes a quelatos metálicos, generalmente se obtienen complejos trans-octaédricos. Por ejemplo, la estructura obtenida a partir del patrón de difracción de rayos X, del aducto bis(fenilditioacetato) de Ni(II) con piridina, muestra que las dos moléculas de piridina se encuentran trans-coordinadas. En la literatura también se encuentran ejemplos en los que se observa una configuración cis-octaédrica, como sucede en el caso de $[\text{Ni}(\text{PhClH}_2\text{CH}_2\text{S}_2)_2(\text{pi})_2]$ [64]. Igualmente es factible que se formen aductos con bases bidentadas, que ocupan las posiciones *cis*. Cuando el complejo cuadrado está formado por un ligante tetradentado, hay requerimientos estéricos que dificultan la entrada de una base bidentada; pero pueden ser superados cuando el ligante bidentado entrante es muy afín por el ión metálico central.

Se han aislado aductos de algunas diiminas aromáticas (como las derivadas de la 1,10-fenantrolina y la 2,2'-bipiridina) con algunos iones salicilideniminatos de níquel (II) [61,70]. Por ejemplo, se conoce la estructura de cristalina del aducto formado entre la 1,10-fenantrolina y el complejo diacetil-bisbenzoilhidrazonato de Ni(II) $[\text{Ni}(\text{DBH})]$, donde $(\text{DBH})^{2-}$, es la forma aniónica del ligante H_2DBH , $(\text{HO})(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-C=N-N=C}(\text{CH}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N-N=C}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{OH})$, que se coordina al metal por los oxígenos y dos de los nitrógenos. En este caso en el aducto hexacoordinado, la 1,10-fenantrolina se encuentra en posición *cis* [71]. También, se ha determinado la estructura cristalina de los aductos del bis(etil-3-mercaptoputil-2-enono) de Ni(II) 3 con 1,10-fenantrolina y con la 2, 2'-bipiridina. La molécula del aducto con bipiridina tiene los dos átomos de azufre en sitios *cis*-ecuatorial y los átomos de nitrógeno ocupan los lugares axiales. En el aducto de la fenantrolina los pares de átomos de S, N y O están en posiciones *cis* [72].



Se han separados dos isómeros para el complejo que tiene la fórmula $[Co(salzen)(aac)]$. Las formas *cis-α* y *cis-β* [73]. En la estructura del isómero *cis-β*, el puente de la etilendiamina está tensado y uno de los nitrógenos del salzen presenta una distorsión tetraédrica, esto ocasiona que uno de los oxígenos se desplace hacia abajo del plano de coordinación, de esta manera el ligante bidentado puede ocupar dos posiciones *cis* [74]. En este caso el estado de oxidación (III) del metal y la carga del ligante entrante, parecen ser los factores que promueven la deformación del salzen. Se conocen algunos compuestos más con esta estructura, por ejemplo, de cobalto (III) [75,76] hierro (III) [77-79] y cromo (III) [80] con ligantes amióucos, pero no hay especies en donde el metal tenga estado de oxidación (II) y ligantes neutros.

Los estudios termodinámicos y cinéticos del proceso de adición a los complejos cuadrados de níquel (II), se han realizado principalmente con complejos de ligantes bidentados de azufre y diminas aromáticas [26, 54, 63, 81, 82].

Hay una serie de factores que controlan la adición a los complejos cuadrados y que conducen a la obtención de aductos con una configuración dada. Entre estos factores están la capacidad donadora y las propiedades estereoquímicas del ligante entrante, se incluye también a los sustituyentes presentes en el ligante entrante [54, 83], la capacidad aceptora del sustrato, las propiedades ácido-base del disolvente, así como la existencia de interacciones de apilamiento π (fuerzas atractivas intramoleculares entre sistemas con anillos aromáticos) [56, 84-88].

Por otro lado, se ha observado que en los complejos de níquel (II) con tetraaminas macrocíclicas, en disoluciones acuosas, la capacidad aceptora del metal se relaciona directamente con el tamaño del anillo macrocíclico [89]. Cuando se forma un anillo de 12 miembros, el complejo siempre es diamagnético, mientras que con un anillo de 15 es paramagnético. Con un anillo de 14 miembros (ciclano) las especies pueden ser paramagnéticas y diamagnéticas, se mantienen en equilibrio (a 25° hay un 29% de metal en alto espín) [90]. Adicionalmente, se sabe que los complejos del oxeciclano y del dioxeciclano son malos aceptores, esto se ha atribuido al impedimento estérico que ejerce la nube π adyacente al metal [39].

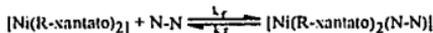
En los estudios cinéticos de la reacción de sustitución de los complejos del tipo (salicilaldiminatos) de Ni(II), por ligantes bidentados tipo O-O y N-N donadores, se ha encontrado que la constante de velocidad depende de la basicidad del ligante entrante, así como de la existencia del equilibrio conformacional del complejo cuadrado:



En la configuración cuadrada mostrada en el equilibrio anterior, se ha observado que se favorece la entrada del ligante en posición apical, controlada en este caso, principalmente, por su basicidad, así como por factores estereoquímicos. Por otro lado, en la configuración tetraédrica, se favorece la interacción con el disolvente en la reacción de sustitución, como un paso importante en el mecanismo de reacción [50, 54].

Se han realizado estudios cinéticos de la sustitución del ligante en los complejos bis(ditiolato) de Ni(II) [91, 92] y en los complejos neutros bis(ditiofosfato) y bis(ditiocarbamato) de Ni(II) [93, 94], en disoluciones acuosas, con nucleófilos monodentados y bidentados como ligantes entrantes. Posteriormente, se propuso que la sustitución del ligante en todos los complejos anteriores, ocurre exclusivamente, a través de la interacción con la base entrante, mediante un mecanismo asociativo [54].

Grant y colaboradores, en una serie de artículos [95-98] informan acerca de la cinética y el mecanismo de adición de bases bidentadas en algunos complejos de Ni(II). En particular, han analizado el efecto de los sustituyentes presentes en el ligante del complejo cuadrado cuando se hace reaccionar con la 1,10-fenantrolina y la 2,2'-bipiridina a los complejos *trans*-xantato de Ni(II) y bis(O,O'-disustituidofosforoditiolato-S,S') de Ni(II), en la reacción:

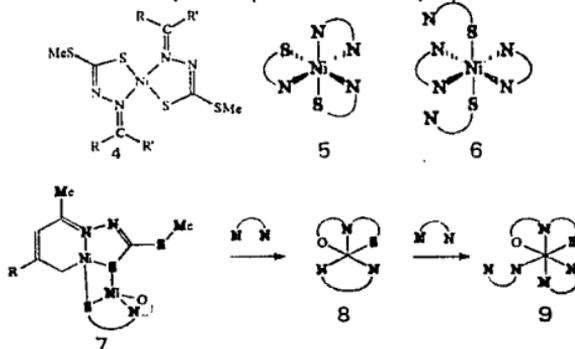


En donde: R= metil, etil, n-propil, isopropil, n-butil, sec-butil, benzil, ciclohexil, alil, 2,6-dimetilfenil y metoxietil; N-N = 1,10-fenantrolina y 2,2'-bipiridina.

Los complejos bis(O-xantatos) forman aductos octaédricos con la 2,2'-bipiridina, que tienen configuración *cis*. En estos casos se ha observado que las constantes de velocidad dependen de la naturaleza del sustituyente R. Al aumentar la capacidad donadora σ de los sustituyentes alquílicos, los valores de la constante de formación (k_f) disminuyen y los valores de la constante de disociación (k_r) aumentan, por lo que la capacidad electrofílica del átomo de Ni(II) está directamente relacionada con la naturaleza del grupo R [95-97, 62]. En estos estudios cinéticos y aquellos de complejos cuadrados análogos $[\text{Ni}(\text{RO})_2\text{PS}_2]_2$, se ha observado que el disolvente no influye en la velocidad de la reacción [98]. El efecto de los sustituyentes en los ligandos del complejo cuadrado es más pronunciado en el caso de los xantatos de Ni(II), que para los complejos de ditiofosfatos y monoacetatos [62, 94]. Durante el estudio cinético de la reacción de sustitución de los etilxantatos de Ni(II) Pd(II) y Pt(II); dialquilditiofosfatos, difenilditiocarbamatos y monoacetilacetatos de Ni(II) por el ligando ditiocarbamato, se encontró que las transformaciones que incluyen a las especies de níquel (II) son 10^5 - 10^6 veces más rápidas que las de Pt(II); mientras que el comportamiento del Pd(II) depende de las características del sistema en particular [93, 94]. Las entropías de activación negativas son típicas de las reacciones de sustitución de los complejos cuadrados de Pt(II) y se han relacionado con el incremento en el número de coordinación en el estado de transición [99].

En las reacciones de sustitución de los complejos cuadrados de Ni(II), en diferentes disolventes [91-93], así como para las reacciones de algunos ditioalatos de Pd(II) y Pt(II) [100, 101], se ha encontrado que el disolvente no influye en la velocidad de la reacción [94].

Los complejos del tipo 4 reaccionan con la 1,10-fenantrolina y la 2,2'-bipiridina, para formar los aductos 5 y 6, dependiendo de la relación molar, complejo-base. La formación de estos aductos depende tanto de la presencia de sustituyentes en el ligando del complejo cuadrado, así como del disolvente. La reacción de 6 en benceno con la 1,10-fenantrolina forma el aducto 6 sin importar la relación molar, mientras que la reacción con la 2,2'-bipiridina en el mismo disolvente produce los complejos 5 y 6, dependiendo de la relación molar. El complejo de tipo 7 reacciona con la 2,2'-bipiridina, en benceno, para formar el aducto 8, independientemente de la relación molar. La misma reacción en acetonitrilo produce el aducto 9 a partir de la adición de otra diimina al aducto 8. La formación del aducto del tipo 8 no es posible en acetonitrilo [102].



Los estudios cinéticos de la reacción de sustitución de algunos complejos de Ir(I) y Rh(I) han revelado que la formación del intermediario pentacoordinado constituye el paso determinante de la reacción; la velocidad de

la reacción depende directamente también, de los sustituyentes presentes en el ligante del complejo cuadrado. Cuando se hacen reaccionar varios complejos [Ir(β -dicetona)(ciclooctadieno)] con R-1,10-fenantrolina y 2,2'-bipiridina, al aumentar la basicidad de la β -dicetona, disminuye la constante de velocidad y al sustituir los grupos CH_3 de la β -dicetona, por grupos fenilos más electronegativos, se observa un incremento en la constante de velocidad. Una posible explicación es que al aumentar la electronegatividad de los sustituyentes, se debilita el enlace metal-oxígeno. Por otro lado, la basicidad de las R-1,10-fenantrolinas entrantes, en donde el intervalo de pKa se encuentra entre 3.57-6.31, no afecta la velocidad de la reacción [193, 194, 195].

Hay otros casos en donde la polarizabilidad del ligante entrante, más que la basicidad, parece determinar la reactividad nucleofílica en los complejos cuadrados de Pt(II). [46, 106].

Otro factor que afecta la adición en los complejos cuadrados del tipo de los salicilidiminatos de Ni(II), es el reconocimiento molecular, por medio de compuestos quirales. En un estudio cinético se analizó el reconocimiento molecular, con especies quirales, en la reacción de sustitución del ligante, en la que se emplearon complejos cuadrados quirales del tipo de los salicilidiminatos de Ni(II) y se hicieron reaccionar con bases tetradentadas tipo N,N'-bis(salicilidiminatos), que tienen diferentes puentes entre los salicilaldehidatos, los cuales generan bases quirales y bases sin quiralidad. Se observó que la constante de velocidad varía drásticamente cuando el ligante entrante está modificado en el puente. Por otro lado, los complejos enantioméricos reaccionan estereoespecíficamente con los ligandos enantioméricos quirales [59].

Aplicaciones del fenómeno de adición a complejos cuadrados.

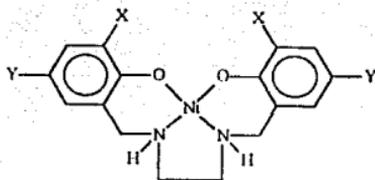
Muchos procesos de adición y disociación en las posiciones apicales de los complejos cuadrados, tienen valores pequeños de energía libre de activación, por esto, los complejos cuadrados d^8 , complejos de 16 electrones, son adecuados para catalizar reacciones de compuestos orgánicos, como son la hidrogenación de alquenos y la síntesis del ácido acético mediante el proceso *Monsanto* [5]. Chen y colaboradores han estudiado algunos procesos de transferencia de carga en fase gaseosa, y han determinado los valores de la afinidad electrónica de las especies de 16 electrones [Ni(salzen)], Nitrofenilpirrimina, así como los de sus aniones derivados [28]. La transferencia electrónica a un electrófilo orgánico es característica de estas especies y en algunos casos es posible observar la reacción de transferencia electrónica en forma reversible.



Hay mucha más información en la literatura acerca de las aplicaciones catalíticas de los complejos cuadrados [29, 30, 31, 32, 33, 34, 35].

Los quelatos metálicos cuadrados de Zn(II), Cu(II), Ni(II), Pd(II) y Pt(II) con ligandos del tipo N,N'-R-bis(salicilidiminatos); se han usado en las reacciones de deshalogenación de cloroformo, diclorometano y metilcloroformo [34]. La acidez del átomo central hace que estos complejos cuadrados sean adecuados para activar moléculas pequeñas como la del O_2 . El complejo [Ni(salzen)] se ha utilizado como catalizador en la oxidación de alquenos. Se propone que este complejo reacciona con el ión hipoclorito, que está presente en el medio, formándose una especie oxo-níquel, esta especie es capaz de transferir un átomo de oxígeno hacia los alquenos, así como también, sustraer átomos de hidrógeno [30].

Los complejos [Ni(tetrahidrosalzen)]¹⁰, también pueden activar a la molécula de O_2 , por medio de la adición de esta molécula en una posición apical de la esfera de coordinación del Ni(II) [32].



a: X = Y = H, b: X = *t*-Bu, Y = H; c: X = *t*-Bu, Y = Me; d: X = *t*-Bu, Y = Cl

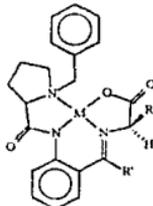
10

En este proceso la velocidad de reacción depende de los sustituyentes y del disolvente, la acidez de Lewis del centro metálico también es de gran importancia. En el complejo 10a el átomo de níquel probablemente se encuentra en un entorno octaédrico, como resultado de las interacciones entre las moléculas del complejo, como sucede en los bis(salicilaldiminatos) de Ni(II) [37]. La introducción de sustituyentes voluminosos evita la asociación molecular en los compuestos 10b-d. El patrón de difracción de rayos X del monocristal del complejo 10b-acetona, revela que el átomo de níquel se encuentra en un entorno tetracoordinado plano.

Otro caso interesante es el de los complejos de Ni(II) con ligantes pentadentados derivados del oxociclám que son capaces de promover la oxidación aeróbica del benceno [38, 39, 40, 41].

Los estados de oxidación menos comunes del níquel, (III) y (I); juegan un papel crucial en la actividad de las hidrogenasas, de la coenzima M reductasa, y de la deshidrogenasa CO; esto ha ocasionado que se incrementen el número de trabajos dedicados a la síntesis y caracterización de complejos de Ni(I) y Ni(III). El principal propósito consiste en estabilizar a los complejos, en donde el níquel tenga las configuraciones electrónicas d^7 y d^9 ; particularmente, se trata de determinar cuáles factores influyen en la estabilidad de las especies del Ni(III), en comparación con los complejos Ni(II). En el caso de los complejos cuadrados de Ni(II), donde la oxidación sobre el ligante, también es posible, el sitio preciso depende de la capacidad del disolvente (o de otras especies donadoras presentes en la disolución) para estabilizar el estado de oxidación elevado en el metal, formando un enlace en posición axial. En los complejos con N,N' -R-bis(salicilidenedimina) de Ni(II) se ha observado que el disolvente influye en gran medida para que ocurra la oxidación. En acetonitrilo y otros disolventes que son donadores débiles, los resultados electroquímicos para el [Ni(sal₂en)], sugieren que la oxidación ocurre en el ligante, mientras que con disolventes fuertemente donadores, se observa que la oxidación se realiza en el ión metálico, resultando la especie Ni(III) [69].

La aplicación de los complejos cuadrados de Cu(II) y Ni(II) 11 con bases de Schiff y el ión glicinato como ligantes en la síntesis de β -fenilserina, en metanol y a temperatura ambiente, ayudan a incrementar el rendimiento de la reacción [36].



M = Ni, Cu; R = CH_2OH , $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$; R' = CH_3 , C_6H_5

11

Otros complejos planos de Ni(II) que han sido muy estudiados son aquellos con el ligante N,N'-R-bis(salicilideniminato) de Ni(II) [13,25].

Relaciones lineales de energía libre en las reacciones de adición de los complejos cuadrados [107]

Cuando se inició el desarrollo de la química orgánica, se observó que si se realizan cambios estructurales similares en compuestos afines, se producían efectos químicos también semejantes. Este comportamiento ayudó a obtener generalizaciones empíricas que permiten describir relaciones estructura-reactividad.

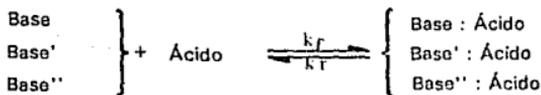
El establecimiento de las relaciones estructura-reactividad se inició con las leyes formuladas por Markónikov para las reacciones de sustitución y con las leyes formuladas por Zaitzev y Hofman para las reacciones de eliminación. En 1911, Derick, obtuvo una relación cuantitativa entre la estructura y la reactividad, dada por la ecuación básica:

$$\Delta G = -RT \ln k \quad \text{ecuación 1.}$$

Derick consideró que el cambio de la energía libre, es la mejor medida de la afinidad química. Waters intentó correlacionar las constantes de ionización de los ácidos benzoicos meta-sustituídos, con los momentos dipolo de los correspondientes benzenos monosustituídos, pero no logró obtener una buena correlación. Hammett y Pfluger informaron acerca de la existencia de una relación lineal entre el logaritmo de la k de la velocidad de la reacción de los carboxilatos de metilo con la trimetilamina y las constantes de ionización de los correspondientes ácidos carboxílicos. También, se encontró cierta linealidad entre los potenciales redox de las quinonas sustituidas y el logaritmo de las constantes de velocidad de su reducción con dihidrolutidina, mientras que las constantes de ionización de los fenoles sustituidos fueron relacionadas con aquellas de los tiofenatos sustituidos.

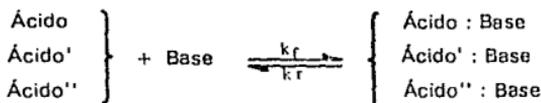
Hammett [108, 109] con base en los trabajos anteriores, formuló, al finalizar la década de los años 30, la relación general entre las constantes de equilibrio, de los derivados del benceno *para*- y *meta*-sustituídos, con las constantes de ionización de los correspondientes ácidos benzoicos sustituidos. Desde entonces se han encontrado muchas relaciones empíricas para los valores numéricos de propiedades físicas o químicas de familias de compuestos. Se han establecido relaciones estructura-reactividad para las energías libres de reacción y de activación de Gibbs, es decir, ΔG° y ΔG^\ddagger , propiedades termodinámicas que se calculan a partir de datos experimentales, como son los logaritmos de las constantes de velocidad o los las constantes de equilibrio. La ecuación de Hammett es un ejemplo clásico. El término de *energía libre* en vez de *energía de Gibbs*, se usa en la frase *relaciones lineales de energía libre (RLEL) (Linear Free Energy Relationships, LFER)* [110]. No obstante, el nombre que se les ha dado a estas relaciones, la linealidad no es esencial y no es mantenida estrictamente en todas las ecuaciones conocidas. La frase alternativa de *relaciones extratermodinámicas* [111] tiene un significado más amplio y denota las relaciones entre cantidades termodinámicas, que no provienen de las leyes fundamentales de la termodinámica. El principio de las relaciones de energía libre está basado en la vinculación entre el logaritmo de la velocidad (o la constante de equilibrio) para una reacción y aquella para una segunda reacción, con las mismas variaciones en la estructura de los reactivos o en las condiciones de reacción.

Las RLEL pueden relacionar cambios en el medio de reacción (ecuación de Winstein-Grunwald), cambios en la estructura del sustrato (ecuaciones de Hammett y Taft), o cambios en la estructura de los reactivos (ley de la catálisis de Bronsted, ecuaciones de Swain-Scott y Edwards). En el caso de las escalas básica, el sustrato corresponde al ácido de referencia y las bases constituyen los reactivos atacantes [112] esquema 2:



esquema 2.

Por otro lado, en las escalas de acidez, el sustrato corresponde a la base de referencia y los reactivos atacantes corresponden a los ácidos empleados esquema 3.



esquema 3.

En el caso de las escalas de acidez y basicidad las RLEL tienen la forma de la ecuación 2:

$$\log k_A = m \log k_B + C \quad \text{ecuación 2}$$

donde k puede ser la constante de equilibrio o de velocidad, m es la pendiente, $A =$ ácido, $B =$ base y C es la ordenada al origen. Obviamente, las relaciones pueden ser expresadas en términos de los cambios de energía libre estándar (para una situación de equilibrio) o en términos de la energía libre de activación (para una situación cinética).

La ecuación de Hammett (ecuación 3) se ha usado como una herramienta poderosa en el estudio de los mecanismos de reacción [112].

$$\log k = \log k^0 + \rho\sigma \quad \text{ecuación 3}$$

Donde, el símbolo k denota la constante de velocidad o la constante de equilibrio. El símbolo k^0 denota una cantidad estadística que corresponde, aproximadamente, a la constante de velocidad k , para el compuesto no sustituido. De las dos constantes empíricas, σ es característica del sustituyente (en una posición dada, *meta* (σ_m) o *para* (σ_p)) independiente de la reacción, mientras que ρ está determinado para la reacción y sus condiciones (reactivos, disolvente, catalizador, temperatura), es independiente del sustituyente.

La condición fundamental para poder obtener una RLEL de los datos cinéticos, obtenidos de una serie de reacciones afines, es que exista un mecanismo de reacción simple y que sea el mismo para cada reacción (mecanismo constante). En el caso de las relaciones de constantes de equilibrio, los productos deben tener estructuras similares a través de las series de reacción. Con un mecanismo complejo, no resuelto en pasos simples, la correlación puede fallar. Sin embargo, la condición de un mecanismo constante es uno de los problemas más serios para las ecuaciones de correlación; en un sentido estricto esto podría significar que la geometría de las especies en el estado de transición es invariable, esto por supuesto no se puede predecir.

Un cambio abrupto en el mecanismo, es decir, cuando el sustituyente toma parte en la reacción, puede detectarse; pero un cambio gradual solo puede registrarse excepcionalmente. Mas aún, cuando la ecuación de Hammett falla, la conclusión que se obtiene es que el mecanismo no es único. Por ejemplo, algunas reacciones que siguen el mecanismo S_N2 no obedecen la ecuación de Hammett. Esto puede explicarse en términos de la existencia de un cambio mecanístico. En la formación de los complejos con alquenos se obtiene una gráfica no

lineal para la ecuación de Hammett, esto se ha explicado en términos de la participación de enlaces σ y π , es decir, una variación en la estructura del producto.

La constante σ

Los valores de σ están definidos para los sustituyentes *meta* y *para*. Estos valores representan una medida de la influencia electrónica total de los sustituyentes.

Las constantes σ_m y σ_p pueden ser definidas y determinadas de dos formas diferentes:

a) Directamente mediante la ecuación 3, usando los valores apropiados de pK_a del ácido benzoico sustituido y con $\rho=1.0$. Los valores así obtenidos se denominan valores primarios de sigma y son de hecho cantidades experimentales. Si los valores primarios de σ no se conocen, cualquier otro tipo de sistemas reaccionantes afines, con ρ y $\log k^0$ conocidos, pueden usarse valores secundarios, pero el error se va incrementando y pueden obtenerse diferentes valores para distintas reacciones.

b) Alternativamente, la constante σ se define como un valor estadístico, que ajusta mejor con los datos experimentales; frecuentemente σ es calculado como el promedio de varios sistemas de reacción afines. De este modo, los resultados adquieren un peso estadístico mayor.

De acuerdo con su definición, las constantes σ pueden ser independientes de todos los factores, excepto aquellos propios de los sustituyentes. Sin embargo, no puede excluirse cierta dependencia con el disolvente y en el caso límite, el sustituyente se puede ionizar o también puede reaccionar con el disolvente. Comúnmente los valores de σ se obtienen en sistemas de reacción acuosos, en alcoholes o mezclas de disolventes

Por lo anterior, es evidente que cualquier tabla de constantes σ es parcialmente subjetiva y contiene datos de diferente origen.

Los valores de σ de Hammett son una suma de tres factores principales que son, el efecto de la resonancia entre el sustituyente y el centro de reacción, el efecto inductivo del sustituyente y el efecto estérico. Únicamente los dos primeros factores están involucrados en los valores de σ_p y σ_m mientras que el efecto estérico está considerado en los valores de σ_o (*orto*).

σ_p y σ_m son positivos cuando los sustituyentes son electroatrayentes y son negativos cuando los sustituyentes son electrodonadores. Aunque el efecto inductivo está involucrado en los valores de σ en las posiciones *meta* y *para*, el efecto de resonancia es más fuerte para el caso del sustituyente en posición *para* ya que la carga transferida en el anillo fenólico, por efecto de la resonancia, queda más cerca del grupo funcional.

La diferencia $\sigma_p - \sigma_m$ puede servir como una primera aproximación de una medida del efecto de resonancia. Para el caso de sustituyentes electroatrayentes, $\sigma_p > \sigma_m$ y para donadores $\sigma_p < \sigma_m$.

Se encuentran casos en los cuales los valores de las σ de Hammett no se relacionan linealmente con las constantes de velocidad o de equilibrio. Esto ocurre principalmente, cuando el sustituyente es un grupo con gran capacidad electroatrayente y se encuentra en resonancia con el centro de reacción, cuando el sistema en cuestión es alifático, o cuando los sustituyentes interactúan estéricamente entre ellos o con el centro de reacción. Cuando esto sucede puede emplearse la ecuación de Okamoto-Brown [$\log(k/k_0) = \rho^+ \sigma^+$] para el caso de reacciones que involucran la generación de una carga positiva en una posición capaz de presentar resonancia con el sustituyente. Los valores de σ^+ , conocida como constante para sustituyentes electrofílicos, son empleados cuando se genera un estado de transición demandante de electrones, como en el caso de las reacciones de sustitución electrofílica aromática. Una constante análoga a la constante σ^- es la constante σ^* . La constante σ^* , denominada constante para sustituyentes nucleofílicos, se utiliza en el caso de la existencia de un estado de transición rico en electrones, es decir, cuando se tienen sustituyentes con una gran capacidad electrodonadora.

Cuando se seleccionan diferentes reacciones estándar para determinar valores de la constante σ , se obtienen diferentes valores de σ para un mismo sustituyente. Estos valores se encuentran en un intervalo en el cual σ^+ y σ^- , representan los valores extremos. Esto conduce al problema de la elección del "mejor" valor de σ para obtener una RLEL.

La principal fuente de la variabilidad en la constante del sustituyente (σ), es el requerimiento electrónico de la reacción bajo estudio y la capacidad de los sustituyentes para responder a este requerimiento. La resonancia parece ser la causa principal que contribuye en gran parte a la variación de los valores de σ . Por esta razón se han propuesto un conjunto de valores de σ , en los cuales la resonancia está ausente, siendo estas constantes una medida de la transmisión inductiva de efectos electrónicos. Estos valores denominados primarios o normales, fueron obtenidos de los valores de σ_m para sustituyentes "bien comportados", para los cuales se consideran que no existen interacciones de resonancia. van Bekkum los simbolizó como σ^n y Taft por σ^0 [107a].

Orto-sustitución.

El problema de la orto-sustitución es el más complejo en el campo de las correlaciones lineales. Los valores de σ_m y σ_p no son válidos para los sustituyentes en posición *orto* al centro de reacción, debido a la existencia de efectos anómalos principalmente estéricos [113, 114].

Interpretación del signo de la constante ρ

En los estudios cinéticos de las reacciones nucleofílicas, se ha observado que el signo de ρ es positivo, mientras que para el caso de las reacciones electrofílicas el signo de ρ es negativo. Para las reacciones que siguen un mecanismo de reacción complejo, el valor de ρ observado está compuesto de los valores de ρ individuales, para cada etapa; es así como el $\log k_{obs}$, se relaciona con las constantes de velocidad individuales. Si una reacción elemental es el paso determinante, el valor observado de ρ generalmente corresponde a este paso.

La diferenciación del tipo de reacción a partir del valor de ρ , es una aplicación simple, pero poderosa, de la ecuación de Hammett.

En los procesos S_N2 , ρ depende del grado de ruptura del enlace y formación de un segundo enlace en el estado de transición; y en estos casos las correlaciones fallan muy frecuentemente.

En los procesos químicos que se encuentran en equilibrio, el signo de ρ está determinado por la diferencia de sus valores para la reacción de formación y el proceso de disociación $\rho = \rho_f - \rho_d$, puede ser positivo o negativo, de acuerdo a la dirección en la cual la reacción está escrita.

Por otro lado, el valor absoluto de ρ está relacionado con la magnitud de la interacción de las moléculas reaccionantes en el estado de transición. A mayor valor de ρ , se puede inferir una interacción fuerte comparando con el valor de ρ de otra serie de reacciones afines. Lo anterior también implica que la distancia entre el heteroátomo y el centro de reacción es corta [107a, 125-126].

En cinética química, las desviaciones de la ecuación de Hammett y los cambios de ρ para una misma serie de reacciones afines, son considerados como la existencia de cambios en el paso determinante de la velocidad de la reacción o por cambios en el estado de transición [113].

RLEL entre la constante de estabilidad de los complejos metálicos y la basicidad del ligante entrante

Las RLEL relacionadas con sistemas de reacción inorgánicos se han obtenido a partir de estudiar las reacciones de grupos orgánicos unidos a centros de reacción inorgánicos. Esto incluye a los complejos de metales de transición, así como de elementos representativos con sustituyentes orgánicos en los ligantes.

Se ha encontrado empíricamente que para muchos sistemas la constante de estabilidad y la basicidad del ligante se encuentran relacionados por la ecuación 4, denominada ecuación de Bronsted.

$$\log K = a \text{p}K_a + b \quad \text{ecuación 4}$$

Martell y Calvin [115] encontraron que aparentemente este tipo de correlación es general para complejos y compuestos quelato. Jones, Poole, Tomkinson y Williams [116] realizaron un trabajo que se considera una extensión del de Irving y Rossotti [117]; estos investigadores encontraron que se debe tener especial cuidado al interpretar el valor de a , en términos del tipo de enlace metal-ligante. Jones y otros consideraron los efectos de los sustituyentes en los ligantes, respecto a las propiedades σ -y π -donadoras, estos autores analizaron cómo las propiedades donadoras del ligantes afectan al enlace π entre el metal y el ligante aromático sustituido. El valor de a generalmente es menor que la unidad, para las series de complejos de metales de transición y ligantes aromáticos sustituidos. Para ligantes alifáticos, el valor de a tiende a un valor cercano a la unidad, mientras no exista enlace π metal-ligante. Estos autores propusieron que el valor de a , disminuye al aumentar el tamaño del catión. El valor de b cambia considerablemente al pasar de ligantes alifáticos a ligantes aromáticos. Esto probablemente, se debe a la transferencia de electrones d del metal al ligante. También pueden existir, diferencias en la solvatación del complejo metal-ligante y del ligante, los cuales son independientes de los valores de $\text{p}K_a$, en una serie de ligantes [118].

No existe una relación universal entre las constantes de estabilidad de los complejos metálicos con ligantes sustituidos y las σ de Hammett de éstos últimos. Por ejemplo, May y Jones [119] demostraron que las constantes de estabilidad de los complejos de Cu(II) con ácidos benzoicos sustituidos, se relacionan con los valores de σ de los derivados del ácido benzoico correspondiente. Si embargo, para el caso de la reacción de formación de los aductos del acetilacetato de Cu(II) con piridinas sustituidas, estos mismos autores encontraron que no existe hay una RLEL, con los valores de σ de las piridinas sustituidas y las constantes de estabilidad de los aductos resultantes [120].

RLEL que involucran parámetros cinéticos de la reacción de adición en los complejos cuadrados

Los mecanismos de las reacciones de sustitución del ligante en los complejos cuadrados y octaédricos de los metales de transición, se han estudiado mediante el establecimiento de RLEL entre los logaritmos de las constantes de velocidad y los de las constantes de equilibrio, o alguna función de energía libre del ligante entrante o del saliente. Por ejemplo, para el caso de la reacción de sustitución en los complejos cuadrados de Pt(II) se han establecido escalas de nucleofilia del ligante entrante, las cuales pueden ser utilizadas para predecir la capacidad nucleofílica del ligante entrante en sistemas similares. Este vaticinio se hace a partir de la RLEL entre la constante de velocidad de un determinado complejo de Pt(II) con un nucleófilo determinado y la constante de velocidad para la reacción del mismo complejo de Pt(II) con el disolvente [121-123].

También se ha intentado obtener RLEL en la determinación del mecanismo de reacción de la sustitución del ligante en complejos cuadrados. Por ejemplo, Cattalini y colaboradores [124] estudiaron el reemplazo del cloruro por una amina en los complejos $[\text{Pt}(\text{bipy})\text{Cl}_2]$. En este caso $\log k$ es proporcional al $\text{p}K_a$ de la amina entrante, pero el pequeño valor de ρ , indica que la basicidad de la amina entrante no es determinante en el estado de transición. Así mismo, se tiene evidencia de que los factores estéricos juegan un papel importante cuando la amina tiene grupos metilos en posición α . Estudios posteriores realizados también por Cattalini y su grupo

[125, 126]. acerca de algunos complejos cuadrados de Au(III) proporcionan resultados similares; sin embargo, en este caso la gran carga nuclear efectiva del Au(III), influye para hacer que ρ sea grande. Únicamente los factores estéricos fueron de importancia para el caso de la reacción inversa de la esquema 4, aunque las RLEL fueron observadas para ambas reacciones. Cattallini y colaboradores interpretaron que este hecho demostraba que que la especie del estado de transición y el $[\text{AuCl}_3\text{am}]$ (am= aminas) debían tener configuraciones similares.



Esquema 4

Una vez que se han expuesto los antecedentes relacionados con la temática de esta tesis, es decir, reacciones de adición en complejos cuadrados; se encuentra que en la mayoría de los casos, se han estudiado procesos de sustitución que incluyen una reacción de adición, como paso determinante de la reacción. Aunque, el proceso de adición, en sí, en los complejos cuadrados para producir complejos octaédricos, se ha estudiado poco. El análisis del efecto de los sustituyentes presentes en el complejo cuadrado durante el proceso de adición también ha sido estudiado y pocos son los casos en los cuales se analiza la influencia de los sustituyentes del ligante entrante.

2. El problema de estudio

Uno de los principales intereses de nuestro grupo de trabajo es el estudio de las propiedades estructura-reactividad de complejos metálicos cuadrados. Con este fin se han realizado estudios de la reactividad de complejos de bases de Schiff de tipo de los salicilaldehidatos de Ni(II) y de Ru(II).

En un estudio previo realizado en nuestro grupo [13], se obtuvieron los aductos de complejos $[Ni(sal_2en)]$ y $[Ni(sal_2tm)]$ con ligantes bidentados con átomos donadores de nitrógeno (1,10-fenantrolina, 5-metil-fenantrolina, 2,9-dimetil-fenantrolina, 3,4,7,8-tetrametil-fenantrolina, 2,2'-bipiridina y etilendiamina). Se observó que el complejo $[Ni(sal_2tm)]$ forma aductos con las diaminas aromáticas, siempre que no haya impedimento estérico. Las propiedades magnéticas y los espectros de absorción electrónica, en la región UV-vis, de los aductos obtenidos, son coherentes con el incremento en el número de coordinación del níquel. Este es un resultado notable considerando la gran inestabilidad de los aductos del $[Ni(sal_2tm)]$ con agua y con piridina [50, 51, 62, 63, 127]. La interacción entre el $[Ni(sal_2tm)]$ y los N-N donadores 1,10-fenantrolina y 2,2'-bipiridina tiene mayor carácter covalente comparado con la interacción que se manifiesta entre las especies del tipo $[M(sal_2en)]$ en donde, $M = Cr(III), Fe(III), Co(III)$, y el ión (acac)⁻, la cual es de un carácter más iónico [73, 75-79]. También se evaluaron las constantes de formación de los aductos $[Ni(sal_2tm)(bipi)]$ y $[Ni(sal_2tm)(fen)]$ y se estudió la cinética de formación del aducto con fenantrolina y $[Ni(sal_2tm)]$, encontrándose que la reacción sigue una ley de velocidad de segundo orden reversible.

Ahora bien, en el presente estudio nos interesa analizar el efecto del ligante entrante en la reacción de adición al complejo cuadrado $[Ni(sal_2tm)]$, que presenta cierta rigidez en su estructura. Esta especie tiene en su estructura anillos fenólicos que pueden presentar interacciones del tipo π con el sistema aromático de los ligantes entrantes que se estudian, es decir, algunos derivados de la 1,10-fenantrolina. Nos interesa determinar cuáles son los factores que regulan la entrada de las fenantrolinas sustituidas. Entre estos factores pueden estar el carácter básico de las diaminas entrantes, las interacciones π entre las diaminas y los anillos fenólicos de las bases de Schiff; así como también, ponderar su participación. Finalmente, se desea obtener evidencias experimentales para apoyar el mecanismo de reacción que Vargas, I. propuso [13].

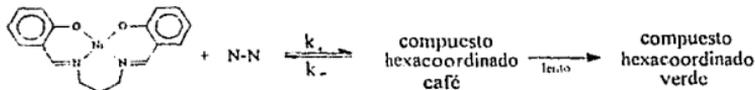
3. Objetivos del trabajo

- ≠ Evaluar las constantes de formación cinéticas y termodinámicas, propias de las reacciones de las R-1,10-fenantrolinas con el complejo $[Ni(sal_2tm)]$.
- ≠ Analizar los valores de las constantes termodinámicas y cinéticas observadas y buscar las correlaciones con los valores publicados de otras propiedades fisicoquímicas características de estos sistemas.
- ≠ Apoyar o proponer un mecanismo de reacción que avale los resultados cinéticos obtenidos.
- ≠ Comparar el mecanismo de reacción propuesto con los que se han publicado para sistemas de reacción semejantes, con el propósito de validar nuestros resultados.

4. Resultados y Discusión.

Las diferencias que se observan entre el espectro electrónico del complejo $[Ni(sal_2tin)]$ y los de sus aductos llevaron a escoger la espectroscopía de UV-Vis., como el método para estudiar termodinámica y cinéticamente la formación de los aductos.

La reacción que se estudió fue la siguiente:



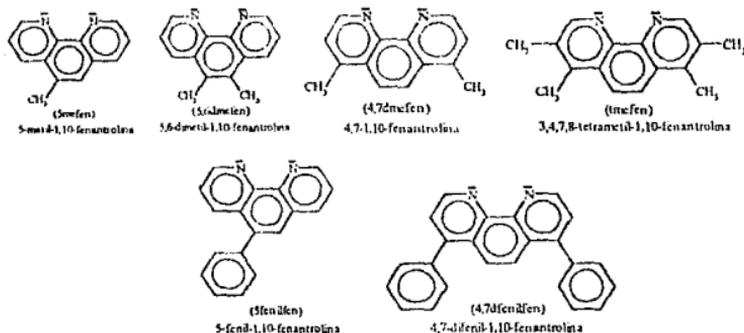
Existen dos posibilidades geométricas para los compuestos hexacoordinados que se obtuvieron, estas son las configuraciones: *cis-α* y *cis-β* que se muestran en el esquema 5:



esquema 5

Argumentos a favor o en contra de la configuración *cis-α* o *cis-β* del producto sólo se podrán confirmar con la obtención de la estructura a partir del patrón de difracción de rayos X de los aductos; desafortunadamente no se obtuvieron monocristales de buen tamaño de ninguno de los aducto.

N-N corresponde a las siguientes especies:



El disolvente que se usó como medio de reacción fue el metanol (MeOH) anhidro y la temperatura de trabajo = 25°C.

Los estudios preliminares con cada una de las fenantrolinas, llevaron a escoger la zona de 300-450 nm, como la región de trabajo para el estudio cinético y termodinámico de la reacción de formación de los aductos, debido a que en este intervalo se observan los mayores cambios de absorbancia y también por que en este intervalo no absorben las especies N-N donadoras estudiadas.

En la región de 300 a 450 nm el complejo $[Ni(sal_2tm)]$ presenta dos bandas, una en 344 nm ($\epsilon = 6540$ L/mol-cm) y la otra en 404 nm ($\epsilon = 4826$ L/mol-cm). Los espectros de absorción electrónica de los complejos N,N'-alquil-bis(salicilideniminatos) de Ni(II) se han analizado detalladamente [25, 127, 128]

Se ha propuesto [128] que el estado basal de los complejos N,N'-alquil-bis(salicilideniminatos) de Ni(II) esta formado por orbitales análogos a los de las porfirinas o ftalocianinas metálicas. El LUMO está constituido principalmente, de las contribuciones de los orbitales d_{xy} , d_{xz} del Niquel y los p_x de los oxígenos. Brown [128] menciona que la banda localizada alrededor de 404 nm, en los complejos N,N'-alquil-bis(salicilideniminatos) de Ni(II), es la suma de al menos tres componentes, en donde dos de estos componentes, son atribuidos a transiciones que van del estado basal a un estado excitado; principalmente localizado en el enlace oxígeno-niquel, estas son transiciones del tipo metal-ligante. Hay una transición de mayor energía que las dos anteriores, la cual se propone va desde el HOMO al orbital π^* del grupo azometino, esta es una transición del tipo ligante-ligante. Las transiciones al orbital $Ni-O^*$ ocurren debido a que en estos casos, el metal tiene geometría plana. La adición del ligante bidentado N-N donador, implica el cambio de este medio ambiente alrededor del metal, por lo que esta banda desaparece.

En las figuras 1, 2 y 3, se presentan los espectro de absorción electrónica, de las especies N-N donadoras, del complejo $[Ni(sal_2tm)]$ y de las mezclas de reacción de la formación de los aductos, en disolución de MeOH. Al adicionar la especie N-N donadora al complejo $[Ni(sal_2tm)]$ se observó que en todos los casos, la mezcla de reacción presenta una sola banda, con un máximo alrededor de 362 nm, que puede atribuirse a la transición que va desde el estado basal del complejo $[Ni(sal_2tm)]$, al orbital π^* del grupo azometino.

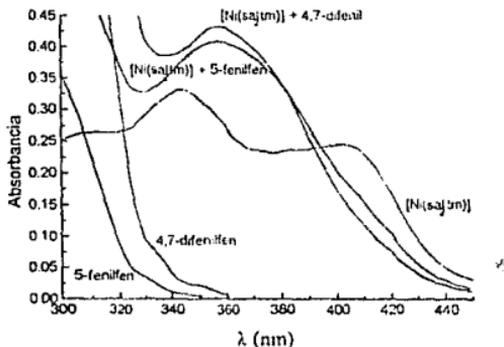


Figura 1. Espectros electrónicos de absorción en disolución de MeOH anhidro. Relación estequiométrica 1:1, concentración 5×10^{-5} M.

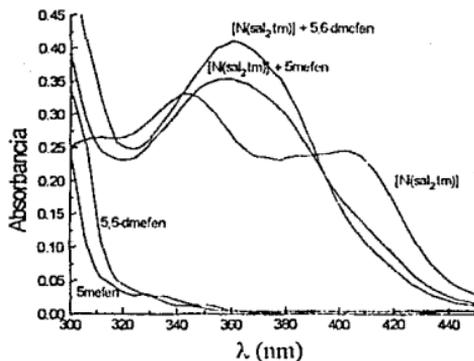


Figura 2. Espectros electrónicos en disolución de MeOH anhidro. Relación estequiométrica 1:1, concentración 5×10^{-5} M.

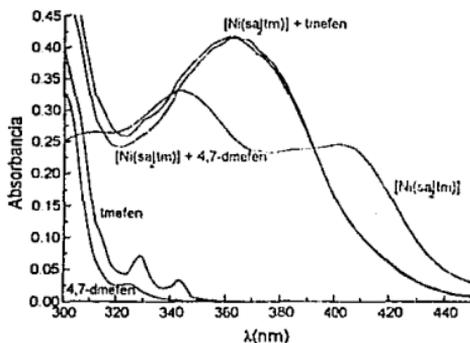


Figura 3. Espectros electrónicos en disolución de MeOH anhidro. Relación estequiométrica 1:1, concentración 5×10^{-5} M.

En la figura 4 se muestra la evolución típica, de los espectros de absorción electrónica, cuando se mezclan $[Ni(sa_2tm)]$ y las 1,10-fenantrolinas sustituidas en proporción 1:1. Las diferencias de absorbancia más grandes se presentan alrededor de 370 nm y de 404 nm. Con base en la evolución del espectro electrónico se optó por medir el cambio de absorbancia de la mezcla de reacción en 362 nm, 366 nm y 372 nm.

Durante los primeros 15s de reacción, entre el complejo $[Ni(sal_2)_{11m}]$ con cada una de las 1,10-fenantrolinas sustituidas, que corresponde a la formación del complejo café, se observó que la evolución del espectro electrónico de la mezcla de reacción presenta la tendencia mostrada en la figura 4.

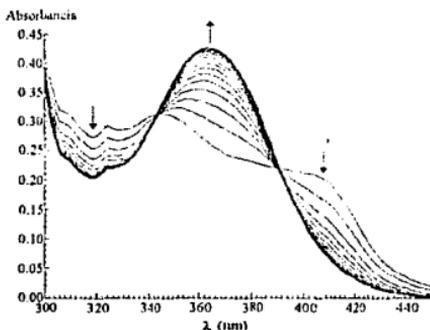


Figura 4. Evolución del espectro de absorción electrónica, de una mezcla de reacción de $[Ni(sal_2)_{11m}] = 5 \times 10^{-5} M$ y $[5\text{-mefen}] = 5 \times 10^{-5} M$, a $T = 25^\circ C$, en MeOH anhidro. Los espectros fueron obtenidos cada 0.2 s.

Después de los 15s de reacción se observa una nueva tendencia en la evolución del espectro electrónico, véase figura 5. Se considera que esta nueva modificación del espectro electrónico ocurre debido a que el proceso de adición involucra un cambio conformacional del aducto hexacoordinado, café al verde, se desconoce la configuración correspondiente a cada isómero, véase el esquema 5 de esta sección.

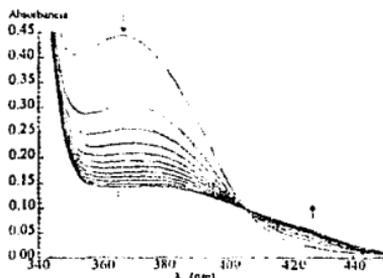


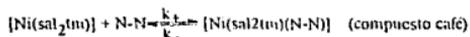
Figura 5. Evolución del espectro de absorción electrónica en la zona del ultravioleta, después de los primeros 15 s de reacción. Mezcla de reacción $[Ni(sal_2)_{11m}] = 5 \times 10^{-5} M$ con $[5\text{-mefen}] = 5 \times 10^{-5} M$, a $T = 25^\circ C$, en MeOH anhidro. Los espectros fueron obtenidos cada 25 s.

Estudio termodinámico

Durante esta etapa, todos los experimentos se realizaron manteniendo constante la concentración de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$, con diferentes concentraciones de 1,10-fenantrolina sustituida, a $T=25^\circ\text{C}$, en MeOH anhidro. No se controló la fuerza iónica, debido a que en un estudio termodinámico y cinético previo [13] cuando se varió la concentración de la disolución reguladora, en la mezcla de reacción del $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ con 1,10-fenantrolina, se observó que no ejerce un efecto apreciable en los valores obtenidos de las constantes cinéticas y termodinámicas.

Durante el estudio termodinámico se midió la absorbancia de la mezcla de reacción cada 0.1 s para cada mezcla reaccionante, $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})] + \text{N-N}$, en las longitudes de onda 362 nm, 366 nm y 372 nm. Posteriormente, se obtuvieron los promedios de las lecturas de absorbancia, tomadas cuando se alcanzó el equilibrio del sistema, para cada concentración de la diimina. Por lo tanto, para cada sistema reacción, se obtuvo un conjunto de valores de absorbancia, en cada longitud de onda.

Considerando el siguiente equilibrio:



y mediante un programa de regresión no lineal, método de mínimos cuadrados, basado la modificación de Marquadt [13, 133], se evaluó la constante de equilibrio, ajustando las lecturas de absorbancia a la ecuación conocida como isoterma de enlace [114], la cual se presenta a continuación (ecuación 5).

$$\frac{\Delta \text{Abs}}{b} = \frac{K \cdot S_0 \cdot \Delta \epsilon \cdot L}{1 + K \cdot L} \quad \text{ecuación 5}$$

en donde:

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

L es la concentración de la diimina libre, que varía a su vez L se obtiene a partir de la siguiente ecuación:

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

ΔAbs es el cambio de absorbancia de una mezcla de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ y diimina (N-N), el ΔAbs se calculó tomando en cuenta la absorbancia de la disolución de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ en una longitud de onda determinada, es decir:

$$\Delta A = \text{Abs}_{(\text{mezcla de reacción})} - \text{Abs}_{([\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]}$$

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

$\Delta \epsilon$ es el cambio de absortividad molar, expresado por la ecuación 6:

$$\Delta \epsilon = \epsilon_{[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{N-N})]} - (\epsilon_{[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]} + \epsilon_{\text{N-N}}) \quad \text{ecuación 6}$$

en donde $\epsilon_{N-N} = 0$, ya que en el intervalo de 300-450 nm, las especies N-N donadoras no absorben, véanse las figuras 1, 2 y 3.

Los parámetros que se determinaron fueron $\Delta\epsilon$ y K_{eq} . Por otro lado, $\epsilon_{[Ni(sal)_2]N-N}$ se calcula mediante la ecuación 6. Los valores de $\epsilon_{[Ni(sal)_2]}$ en las diferentes longitudes de onda se presentan en la tabla 1.

Tabla 1. valores de $\epsilon_{[Ni(sal)_2]}$ en diferentes longitudes de onda

Longitud de onda (nm)	$\epsilon_{[Ni(sal)_2]}$ (L/mol cm)
362	5172±0.03
366	4882±0.03
372	4652±0.03

Los resultados de los ajustes de la isoterma de enlace para cada sistema de reacción, se presentan a continuación, en las figuras 6 a 11 y en las tablas 2 a 13.

Los resultados de cada sistema de reacción se muestran por separado. Primero aparece la tabla de resultados de AAbs obtenidos para cada longitud de onda, a partir de las mezclas de reacción que tienen diferentes concentraciones de la 1,10-fenantrolina sustituida; a continuación se presentan estos resultados gráficamente con el ajuste de la isoterma de enlace. Finalmente, se presenta una tabla donde se resumen los resultados de los parámetros K_{eq} , $\Delta\epsilon$ y ϵ que se obtuvieron a partir de los ajustes en las diferentes longitudes de onda.

En la tabla 14 hay un resumen de los parámetros que se calcularon para todas las mezclas de reacción; aparecen ordenados tomando en cuenta el pK_a de la fenantrolina sustituida.

Presentación de los resultados:

Sistema: $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})] + 5\text{-fenilfen} \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(5\text{-fenilfen})]$

Tabla 2: Datos obtenidos para la isoterma de enlace correspondientes a la formación del aducto $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(5\text{-difenilfen})]$. $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]=5.26 \times 10^{-5}$ M, $T=25^\circ\text{C}$, disolvente MeOH anhidro, a diferentes concentraciones de 5-fenilfen.

[5-fenilfen] (M)	ΔAbs $\lambda=362$ nm	ΔAbs $\lambda=366$ nm	ΔAbs $\lambda=372$ nm
0	0	0	0
0.000025	0.06785	0.0731	0.06987
0.000045	0.11357	0.12243	0.11685
0.00005	0.1196	0.12925	0.12324
0.0001	0.17796	0.19117	0.18212
0.0002	0.20777	0.22247	0.21143
0.00035	0.22256	0.23684	0.22487
0.0005	0.22975	0.24301	0.23051
0.0008	0.23467	0.24594	0.23251

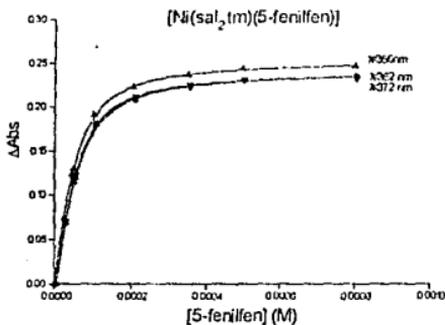


Figura 6. Isoterma de enlace del aducto $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(5\text{-difenilfen})]$. $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]=5.26 \times 10^{-5}$ M, $T=25^\circ\text{C}$, disolvente MeOH anhidro.

Tabla 3. Valores obtenidos de K_{eq} , $\Delta\epsilon$ y ϵ para la reacción: $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})] + 5\text{-fenilfen} \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(5\text{-fenilfen})]$, $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]=5.26 \times 10^{-5}$ M, $T=25^\circ\text{C}$, en MeOH anhidro.

λ (nm)	$K_{\text{eq}} \times 10^{-4}$ (L/mol)	$\Delta\epsilon \times 10^{-3}$ (L/mol cm)	$\epsilon \times 10^{-3}$ (L/mol cm)
362	4.27 ± 0.2	4.58 ± 0.03	9.75 ± 0.04
366	4.66 ± 0.2	4.82 ± 0.03	9.71 ± 0.04
372	4.79 ± 0.2	4.57 ± 0.03	9.22 ± 0.04
valores promedio	4.57 ± 0.3	4.66 ± 0.05	9.56 ± 0.07



Tabla 4. Datos obtenidos para la isotermia de enlace correspondientes a la formación del aducto $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(4,7\text{-difenilfen})]$. $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]=4.91 \times 10^{-5}$ M, $T=25^\circ\text{C}$, disolvente MeOH anhidro, a diferentes concentraciones de 4,7-difenilfen.

[4,7-difenilfen] (M)	ΔAbs $\lambda=362$ nm	ΔAbs $\lambda=366$ nm	ΔAbs $\lambda=372$ nm
0	0	0	0
0.000025	0.09748	0.10098	0.09362
0.000045	0.16054	0.16568	0.15366
0.00005	0.16945	0.17532	0.16256
0.0001	0.21946	0.22558	0.2086
0.0002	0.2487	0.2532	0.23347
0.00035	0.26603	0.26609	0.24425
0.0005	0.2789	0.27505	0.25173
0.0008	0.28985	0.27762	0.25157

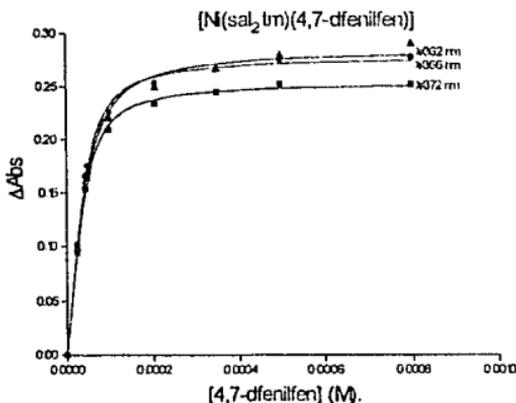


Figura 7. Isotermia de enlace del aducto $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(4,7\text{-difenilfen})]$. $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]=4.91 \times 10^{-5}$ M, $T=25^\circ\text{C}$, disolvente MeOH anhidro.

Tabla 5. Valores obtenidos de K_{eq} , $\Delta\epsilon$ y ϵ para la reacción: $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})] + 4,7\text{-difenilfen} \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(4,7\text{-difenilfen})]$. $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]=4.91 \times 10^{-5}$ M, $T=25^\circ\text{C}$, en MeOH anhidro.

λ (nm)	$K_{\text{eq}} \times 10^{-4}$ (L/mol)	$\Delta\epsilon \times 10^{-3}$ (L/mol cm)	$\epsilon \times 10^{-3}$ (L/mol cm)
362	7.31 ± 0.9	5.57 ± 0.1	10.74 ± 0.1
366	8.29 ± 0.7	5.67 ± 0.05	10.55 ± 0.06
372	9.01 ± 0.6	5.17 ± 0.04	9.82 ± 0.05
valores promedio	8.20 ± 1.3	5.47 ± 0.1	10.37 ± 0.1

Sistema:



Tabla 6. Datos obtenidos para la isoterma de enlace correspondientes a la formación del aducto $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(5\text{-mefen})]$, $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]=5.0 \times 10^{-5}$ M, $T=25^\circ\text{C}$, disolvente MeOH anhidro, a diferentes concentraciones de 5-mefen.

[5-mefen] (M)	ΔAbs $\lambda=362$ nm	ΔAbs $\lambda=366$ nm	ΔAbs $\lambda=372$ nm
0	0	0	0
0.00003	0.07474	0.078	0.07911
0.000045	0.12491	0.13044	0.12934
0.00005	0.13273	0.14229	0.13867
0.0001	0.18582	0.1982	0.19228
0.0002	0.21765	0.23021	0.22303
0.00035	0.22298	0.23814	0.2293
0.00051	0.22823	0.24066	0.23058
0.00081	0.23137	0.25176	0.24399

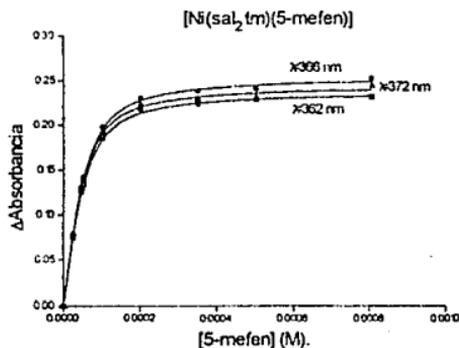


Figura 8. Isoterma de enlace del aducto $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(5\text{-mefen})]$, $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]=5 \times 10^{-5}$ M, $T=25^\circ\text{C}$, disolvente MeOH anhidro.

Tabla 6. Valores obtenidos de K_{eq} , $\Delta\epsilon$ y ϵ para la reacción: $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})] + 5\text{-mefen} \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(5\text{-mefen})]$, $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]=5 \times 10^{-5}$ M, $T=25^\circ\text{C}$, en MeOH anhidro.

λ (nm)	$K_{\text{eq}} \times 10^{-4}$ (L/mol)	$\Delta\epsilon \times 10^{-3}$ (L/mol cm)	$\epsilon \times 10^{-3}$ (L/mol cm)
362	5.60 ± 0.28	4.75 ± 0.03	9.93 ± 0.04
366	5.33 ± 0.3	5.09 ± 0.04	9.98 ± 0.05
372	5.78 ± 0.4	4.89 ± 0.04	9.54 ± 0.05
valores promedio	5.57 ± 0.6	4.91 ± 0.06	9.82 ± 0.08

Sistema:



Tabla 8. Datos obtenidos para la isoterma de enlace correspondientes a la formación del aducto $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(5,6\text{-dmefen})]$. $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})] = 5.0 \times 10^{-5} \text{ M}$, $T = 25^\circ\text{C}$, disolvente MeOH anhidro, a diferentes concentraciones de 5,6-dmefen.

[5,6-dmefen] (M)	ΔAbs $\lambda = 362 \text{ nm}$	ΔAbs $\lambda = 366 \text{ nm}$	ΔAbs $\lambda = 372 \text{ nm}$
0	0	0	0
0.00003	0.08841	0.09311	0.08647
0.000045	0.14369	0.15242	0.14191
0.00005	0.15426	0.16296	0.15098
0.0001	0.19872	0.20855	0.19686
0.0002	0.2214	0.22925	0.21372
0.00035	0.23161	0.23606	0.22004
0.0005	0.24027	0.23947	0.22152
0.0008	0.25094	0.24402	0.223

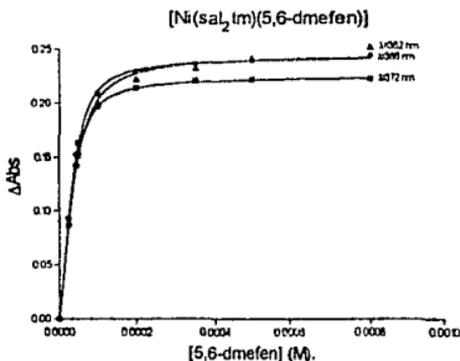


Figura 9. Isooterma de enlace del aducto $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(5,6\text{-dmefen})]$. $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$, $T = 25^\circ\text{C}$, disolvente MeOH anhidro.

Tabla 9. Valores obtenidos de K_{eq} , $\Delta\epsilon$ y ϵ para la reacción: $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})] + 5,6\text{-dmefen}$

$[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(5,6\text{-dmefen})]$, $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$, $T = 25^\circ\text{C}$, en MeOH anhidro.

λ (nm)	$K_{\text{eq}} \times 10^{-1}$ (L/mol)	$\Delta\epsilon \times 10^{-3}$ (L/mol cm)	$\epsilon \times 10^{-3}$ (L/mol cm)
362	8.11 ± 0.9	4.92 ± 0.06	10.09 ± 0.07
366	11.40 ± 0.6	4.88 ± 0.02	9.7 ± 0.04
372	12.20 ± 0.3	4.50 ± 0.01	9.16 ± 0.03
valores promedio	10.57 ± 1.1	4.74 ± 0.06	9.65 ± 0.09

Sistema:



Tabla 10. Datos obtenidos para la isoterma de enlace correspondientes a la formación del aducto $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(4,7\text{-dmefen})]$, $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})] = 5.0 \times 10^{-5} \text{ M}$, $T = 25^\circ\text{C}$, disolvente MeOH anhidro, n diferentes concentraciones de 4,7-dmefen

[4,7-dmefen] (M)	ΔAbs $\lambda = 362 \text{ nm}$	ΔAbs $\lambda = 366 \text{ nm}$	ΔAbs $\lambda = 372 \text{ nm}$
0	0	0	0
0.00003	0.09189	0.09768	0.09643
0.000045	0.14496	0.15596	0.15305
0.00005	0.15235	0.16445	0.16142
0.0001	0.18683	0.20279	0.19869
0.0002	0.19301	0.20882	0.20397
0.00035	0.19702	0.21222	0.20824
0.0005	0.20545	0.21989	0.21663
0.0008	0.20621	0.22088	0.21591

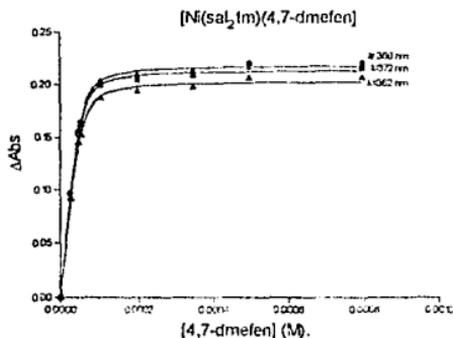


Figura 10. Isoterma de enlace del aducto $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(4,7\text{-dmefen})]$, $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$, $T = 25^\circ\text{C}$, disolvente MeOH anhidro

Tabla 6. Valores obtenidos de K_{eq} , $\Delta\epsilon$ y ϵ para la reacción: $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})] + 4,7\text{-dmefen} \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(4,7\text{-dmefen})]$, $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$, $T = 25^\circ\text{C}$, en MeOH anhidro.

λ (nm)	$K_{\text{eq}} \times 10^{-4}$ (L/mol)	$\Delta\epsilon \times 10^{-3}$ (L/mol cm)	$\epsilon \times 10^{-3}$ (L/mol cm)
362	24.73 ± 3.4	4.06 ± 0.04	9.23 ± 0.05
366	25.39 ± 2.7	4.37 ± 0.03	9.25 ± 0.04
372	26.02 ± 3.2	4.28 ± 0.03	8.93 ± 0.04
valores promedio	25.38 ± 5.4	4.24 ± 0.06	9.14 ± 0.07

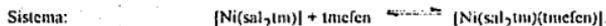


Tabla 12. Datos obtenidos para la isoterma de enlace correspondientes a la formación del aducto $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{tmefen})]$. $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})] = 5.0 \times 10^{-5} \text{ M}$, $T = 25^\circ\text{C}$, disolvente MeOH anhidro, a diferentes concentraciones de tmefen.

[tmefen] (M)	ΔAbs $\lambda = 362 \text{ nm}$	ΔAbs $\lambda = 366 \text{ nm}$	ΔAbs $\lambda = 372 \text{ nm}$
0	0	0	0
0.00003	0.09508	0.10571	0.10141
0.00004	0.12648	0.13981	0.13599
0.00005	0.15694	0.1733	0.16774
0.000075	0.16403	0.18064	0.17542
0.00008	0.18624	0.20572	0.19866
0.0001	0.1919	0.21161	0.20574
0.00015	0.20596	0.22535	0.21747
0.0002	0.20612	0.22723	0.21852
0.00031	0.21442	0.23453	0.22863
0.00036	0.21331	0.23811	0.22926

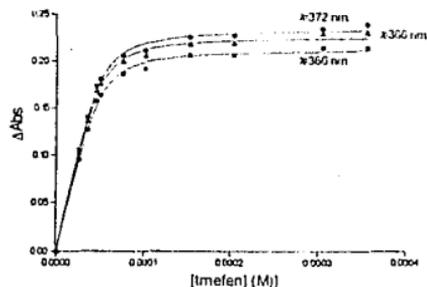
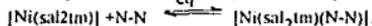


Figura 11. Isoterma de enlace del aducto $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{tmefen})]$. $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$, $T = 25^\circ\text{C}$, disolvente MeOH anhidro.

Tabla 13. Valores obtenidos de K_{eq} , $\Delta\epsilon$ y ϵ para la reacción: $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})] + \text{tmefen} \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{tmefen})]$. $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$, $T = 25^\circ\text{C}$, en MeOH anhidro

λ (nm)	$K_{\text{eq}} \times 10^{-4}$ (L/mol)	$\Delta\epsilon \times 10^{-3}$ (L/mol cm)	$\epsilon \times 10^{-3}$ (L/mol cm)
362	25.70 ± 3.8	4.25 ± 0.05	9.42 ± 0.06
366	27.60 ± 3.7	4.65 ± 0.05	9.54 ± 0.06
372	27.70 ± 4	4.51 ± 0.05	9.16 ± 0.06
valores promedio	27.00 ± 6.64	4.47 ± 0.09	9.37 ± 0.1

Tabla 14 Valores promedio de K_{eq} , $\Delta\epsilon$ y ϵ obtenidos para la reacción:



$[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$, $T = 25^\circ\text{C}$, en MeOH anhidro.

Tipo de aducto	pK_a^{ca} de la especie N-N $\mu=0$, $T=25^\circ\text{C}$.	K_{eq} (promedio) $\times 10^{-4}$, (L/mol)	$\Delta\epsilon$ (promedio) $\times 10^{-3}$ (L/mol cm).	ϵ (promedio) $\times 10^{-3}$, (L/mol cm).
$[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(5\text{-fenilfen})]$	4.72	4.57 ± 0.3	4.66 ± 0.05	9.56 ± 0.07
$[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(4,7\text{-difenilfen})]$	4.8 ^{β}	8.20 ± 1.3	5.47 ± 0.1	10.37 ± 0.1
$[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(1,10\text{-fen})]^*$	4.93	3.60 ± 0.7	4.60 ± 0.3	9.50 ± 0.06
$[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(5\text{-mefen})]$	5.27	5.57 ± 0.6	4.91 ± 0.06	9.82 ± 0.08
$[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(5,6\text{-dmefen})]$	5.6	10.57 ± 1.1	4.74 ± 0.06	9.65 ± 0.09
$[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(4,7\text{-dmefen})]$	5.95	25.38 ± 5.4	4.24 ± 0.06	9.14 ± 0.07
$[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{tmefen})]$	6.31 ^{γ}	27.00 ± 6.64	4.47 ± 0.09	9.37 ± 0.1

* datos tomados de la referencia [127]

^{β} datos tomados de la referencia [130]

^{γ} Disolvente $\text{H}_2\text{O} + 10\% \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $T = 18^\circ\text{C}$.

^{δ} tomado de las referencias [103-104].

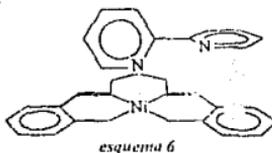
Discusión:

Con el propósito de iniciar la discusión de los resultados que se obtuvieron en el estudio termodinámico, en la tabla 14 aparecen los valores promedio de K_{eq} , ΔG y v para cada mezcla de reacción. En la mencionada tabla se puede apreciar que la constante de equilibrio aumenta cuando se incrementa la basicidad del ligante N-N. Esto es de esperarse, ya que al aumentar la basicidad de la especie N-N donadora, se incrementa su carácter nucleofílico, aunque se observan dos grupos principales.

Un grupo contiene a los aductos formados con las 1,10-fenantrolinas feniladas, estos forman el grupo denominado número 1. El otro contiene a las 1,10-fenantrolinas metiladas y a la 1,10-fenantrolina; este es el grupo 2.

En la tabla 14, se observa que el valor de la K_{eq} de los aductos formados con las fenantrolinas feniladas es mayor a lo esperado con respecto a su basicidad. Consideramos que las fenantrolinas feniladas presentan interacciones de apilamiento π con el complejo $[Ni(sal)_2(m)]$, lo que incrementa la estabilidad del aducto de adición tal como ocurre con la 2,2'-bipiridina, ver esquema 6.

Es conveniente recordar que la 2,2'-bipiridina libre tiene un grado de libertad rotacional adicional [56, 84]. Se ha observado que la reacción de adición de 2,2'-bipiridina a complejos cuadrados es muy rápida, comparada con aquellas de 1,10-fenantrolinas sustituidas [52, 53, 62, 103, 104, 127]. Esto ha sido explicado por la posible existencia de interacciones de apilamiento π [56, 84-88, 103, 104], como se presenta en el esquema 6.



Por lo tanto, también es de esperarse que las fenantrolinas feniladas presenten constantes de velocidad elevadas, como en el caso de la 2,2'-bipiridina.

En el segundo grupo se encuentran las fenantrolinas metiladas y la 1,10-fenantrolina, ordenadas conforme aumenta su pK_a . Con base en lo anterior, es posible separar en dos grupos a las díminas entrantes tomando en consideración los valores de la K_{eq} del proceso de adición y la basicidad de las especies N-N donadoras:

grupo 1: es el que contiene a las fenantrolinas feniladas, es decir, 5-fenil-1,10-fenantrolina y 4, 7-difenil-1,10-fenantrolina.

grupo 2: es el que contiene a las fenantrolinas metiladas (5-metil-1,10-fenantrolina, 5,6-dimetil-1,10-fenantrolina, 4,7-dimetil-1,10-fenantrolina y 3,4,7,8-tetrametil-1,10-fenantrolina) y la 1,10-fenantrolina.

Relación estructura-reactividad entre pK_a y K_{eq}

El pK_a es una medida de la nucleofilia de una base, la comparación entre diferentes bases afines, sirve para explicar el comportamiento de dichas bases con relación a un ácido. Con el propósito de estudiar los factores estructurales que influyen en el equilibrio de adición, se relacionaron los valores de K_{eq} obtenidos, con el pK_a de las especies N-N donadoras. En la figura 12 se presenta la gráfica del $\log(K_{eq})$

obtenidos, con el pK_a de las especies N-N donadoras. En la figura 12 se presenta la grafica del $\log(K_{eq})$ con respecto al pK_a del ligante N-N donador. Cuando la basicidad es el factor predominante que afecta a una serie de reacciones afines debiera obtenerse una relacion lineal, conforme a la ecuación 4 (ecuación de Bronsted, véanse los antecedentes).

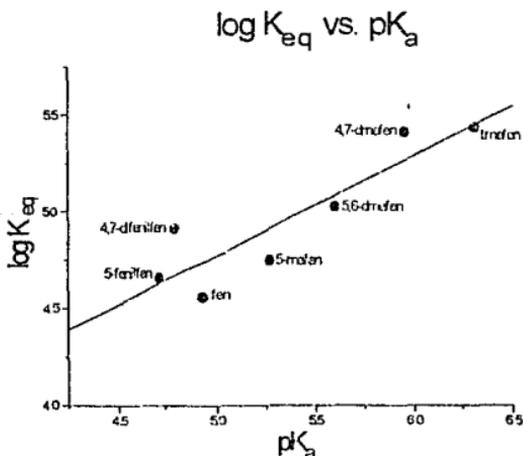


Figura 12. $\log(K_{eq})$ con respecto al pK_a del ligante N-N donador

A partir del análisis por regresión lineal, considerando todos los puntos, se obtuvo $b = 2.22 \pm 0.62$ (ordenada al origen), $a = 0.5146$ (pendiente = $\Delta \log(K_{eq}) / \Delta pK_a$), $r = 0.8946$ (coeficiente de correlación), una vez más, véase la sección de antecedentes. Es importante hacer notar que el valor r es malo, pero vale la pena observar que el valor de la pendiente a , es menor a 1; estos valores de a son típicos de las series de complejos afines de metales de transición, debido al efecto de compensación del enlace π y ligandos aromáticos sustituidos también semejantes [107]. A partir de esto, se puede proponer que el reemplazo de hidrógenos de las fenantrolinas por grupos alquilo o arilo, implica tan sólo pequeñas modificaciones en el sitio de la reacción y que no existen interacciones significativas con el disolvente [107, 132].

Si consideramos los grupos, indicados anteriormente, se advierte en la figura 13, que los puntos correspondientes a los aductos con las fenantrolinas feniladas, están por encima de la línea de la regresión obtenida únicamente con los puntos de las fenantrolinas metiladas y la 1,10-fenantrolina. Los datos fueron analizados por regresión lineal, considerando cada grupo por separado, y los resultados están en la tabla 15. Se observa en dicha tabla, que al descartar de la regresión lineal los puntos de las fenantrolinas feniladas, la correlación mejora.

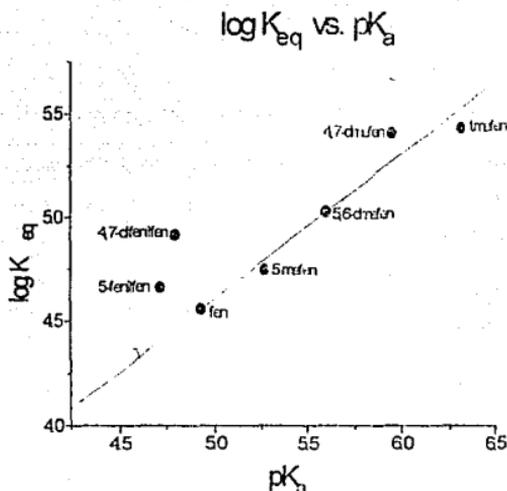


Figura 13. RLEL $\log(K_{eq})$ con respecto al pK_a del ligante N-N donador.

Tabla 15. Datos del análisis por regresión lineal, por grupos, en la RLEL $\log(K_{eq})$ con respecto al pK_a del ligante N-N donador.

Parámetro	Grupo 1	Grupo 2
a	4.95 ± 0.36	0.70 ± 0.09
b	-18.78 ± 1.68	1.11 ± 0.51
r	*	0.9757

* Estimación con dos puntos.

En el caso del grupo 2, se puede considerar que el factor dominante en la formación de los aductos de adición es la basicidad del ligante entrante [107, 118] y por tanto, la existencia de interacciones π metal-ligante N-N donador, debido a que a es menor que la unidad [118], véase la sección de antecedentes. El análisis del grupo 1 debe ser considerado con precaución, pues sólo se dispone de dos datos experimentales, estimando con ellos el valor de a (el cual resultó ser mayor que la unidad) se sugiere la existencia de interacciones de apilamiento π entre los grupos fenilo de la especie N-N donadora y los anillos fenólicos presentes en el complejo $[Ni(sal_2tm)]$ [85, 95-97].

Es conocido que a depende de la temperatura, por lo que para un análisis más detallado del sistema se requiere evaluar la dependencia de las K_{eq} con la temperatura y determinar los valores de ΔH° y ΔS° de la reacción.

Relación entre σ y K_{eq}

Otra relación estructura-reactividad que analizamos, es la obtenida entre el $\log(K_{eq})$ y la σ de Hammett y la σ inductiva de los sustituyentes de las 1,10-fenantrolinas que se usaron en el estudio (ecuación 5, de la sección de antecedentes), véase la figura 14. Recordemos que σ es una constante característica del sustituyente y es una medida de la influencia electrónica total, de él o los sustituyentes en el sistema reactivo.

Para las especies que se estudiaron se analiza la influencia electrónica total de los sustituyentes de las fenantrolinas sobre los heteroátomos N-N donadores. Para el caso de los sustituyentes ubicados en las posiciones 5 y 6 de la 1,10-fenantrolina, se emplearon los datos de σ inductiva [107a, 113]. Los datos de σ de Hammett fueron tomados de la referencia [107a]

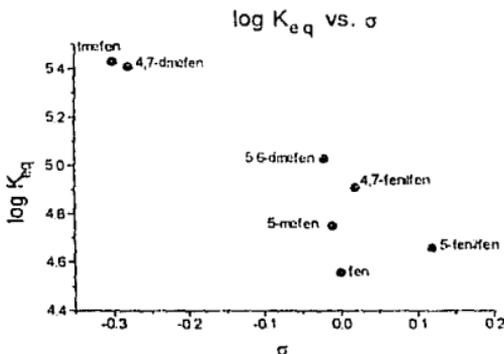


Figura 14. RLEL $\log(K_{eq})$ con respecto a la σ del ligante N-N donador.

En la figura 14 se observa la distribución de los datos en tres grupos, uno de los grupos incluye a las fenantrolinas feniladas, el cual denominamos grupo 1; otro grupo contiene a las fenantrolinas metiladas poco básicas (5-mefen y 5,6-dmefen) y a la 1,10-fenantrolina, este grupo lo denominaremos grupo 2a y el tercer grupo presenta a las fenantrolinas metiladas más básicas (aquellas que contienen grupos metilos en posiciones 4 y 7 es decir, -para a los nitrógenos) que son la 4,7-dmefen y la 1,10-fenantrolina, este grupo lo denominaremos grupo 2b.

La distribución de los puntos experimentales de K_{eq} con respecto a σ en tres grupos y no en dos como se esperaba del análisis de la K_{eq} con respecto al pK_a de las especies N-N donadoras, puede ser debido a que los valores de la constante σ son calculados como el promedio de varios sistemas de reacción afines, por lo que cualquier tabla de constantes σ es parcialmente subjetiva y contiene datos de diferente origen. Por otro lado, se puede proponer la existencia de diferentes factores químicos involucrados en la formación de los aductos en cada grupo. En la tabla 16 se resume la información obtenida por análisis de regresión lineal, considerando los tres grupos por separado.

Tabla 16. Datos del análisis por regresión lineal, por grupos, en la LFER log(K_{eq}) con respecto a la σ del ligante N-N donador.

Parametro	Grupo 1	Grupo 2a	Grupo 2b
logK _{eq}	-4.96	4.54±0.03	5.13
ρ	-2.5	-23.5±2.6	-1.0
r	*	-0.9939	*

* Estimación con dos puntos.

El valor negativo de ρ en todos los casos sugiere que la formación de los aductos se favorece por el incremento de la densidad electrónica en el sitio de la reacción, esto es, en uno de los nitrógenos del ligante entrante; este resultado está en completo acuerdo con la dependencia observada de la basicidad, véase la sección de antecedentes.

Para poder comparar los valores de K_{eq} medidos en este trabajo, se han recopilado los valores de K_{eq} de las reacciones de adición de diiminas aromáticas con diversos complejos cuadrados de Ni(II) de los tipos NiS₄, NiO₂S₂ y NiN₂O₂. Los datos se presentan en la tabla 17.

Tabla 17. K_{eq} de la reacción de adición de diiminas aromáticas a complejos cuadrados de níquel (II).

complejo de Ni(II) (NiL ₂) ^β	N-N donador	pK _a N-N	K _{eq} (L/mol) 10 ⁻⁴	Disolvente	Ref
[Ni(bbhl)]	5NO ₂ fen	3.6	2.7±0.07	Cl ⁻ ϕ	[53]
[Ni(bbhl)]	5Clfen	4.3	11±0.2	Cl ⁻ ϕ	[53]
[Ni(bbhl)]	fen	4.93	28±1.5	Cl ⁻ ϕ	[53]
[Ni(bbhl)]	5mefen	5.27	37±2.0	Cl ⁻ ϕ	[53]
[Ni(bbhl)]	2,9dimefen	5.9	0.0041±0.0	Cl ⁻ ϕ	[53]
[Ni(S ₂ P(OEt) ₂) ₂]	2,9dimefen	5.90	0.27±0.05	C ₆ H ₆ o CH ₃ ϕ	[81]
[Ni(etil-xan) ₂]	2,9dimefen	5.90	0.40±0.03	CH ₃ ϕ	[96]
[Ni(Saacac) ₂]	5NO ₂ fen	3.6	1.6±0.4	CH ₃ ϕ	[96]
[Ni(Saacac) ₂]	5Clfen	4.3	1.04±0.21	CH ₃ ϕ	[96]
[Ni(Saacac) ₂]	fen	4.93	2.7±0.3	C ₆ H ₆ o Cl ₁₂ ϕ	[96]
[Ni(Saacac) ₂]	5mefen	5.27	2.2±0.8	CH ₃ ϕ	[96]
[Ni(Saacac) ₂]	tmefen	6.31	14±5.0	CH ₃ ϕ	[96]
[Ni(sal ₂ tm)]	fen	4.93	3.6±0.3	MeOH	[13]
[Ni(sal ₂ tm)]	5-fenilfen	4.72	4.6±1.3	MeOH	α
[Ni(sal ₂ tm)]	4,7dfenilfen	4.8	8.2±0.7	MeOH	α
[Ni(sal ₂ tm)]	5-mefen	5.27	5.6±0.6	MeOH	α
[Ni(sal ₂ tm)]	5,6-dmefen	5.6	11±1.1	MeOH	α
[Ni(sal ₂ tm)]	4,7-dmefen	5.95	25±5.4	MeOH	α
[Ni(sal ₂ tm)]	tmefen	6.31	27±6.64	MeOH	α

α Este trabajo.

β Para estructura de los complejos y abreviaturas, véase sección de figuras y abreviaturas al inicio del trabajo.

Pese a que las K_{eq} presentadas en la tabla 17 se han determinado para diferentes disolventes, se puede advertir que son similares entre sí. Para un mismo complejo metálico inicial, se observa que al aumentar la basicidad del ligante entrante aumenta el valor de la K_{eq}. En el caso de las reacciones con el ligante 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina (2,9dimefen), se observa que el valor de K_{eq} es pequeño comparado con el

resto, esto se ha explicado como una consecuencia del impedimento estérico, que producen los dos metilos que están en posición *-orto* a los nitrógenos donadores.

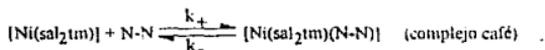
Cuando se analizan las K_{eq} que se obtuvieron, es posible establecer el carácter ácido de una serie de complejos cuadrados al reaccionar éstos, con una misma serie de especies donadoras. Para el complejo $[Ni(sacac)_2]$, el ΔpK_a presentado en la tabla 17, es de 2.71 unidades con un ΔK_{eq} de 12.4 L/mol. Para el caso del $[Ni(sal_2tm)]$ se obtuvo un ΔK_{eq} de 22.4 L/mol para un ΔpK_a de trabajo de 1.59 unidades, para el complejo cuadrado $[Ni(bbh)]$ se tiene un ΔK_{eq} de 34.3 L/mol, con un ΔpK_a de 1.67 unidades; este complejo presenta el mayor intervalo de los valores de K_{eq} . Por lo tanto, podemos decir que el complejo cuadrado $[Ni(bbh)]$, presenta una mayor carácter ácido, a pesar de que el ΔpK_a es de 1.67 unidades, seguido por el complejo que se estudió en este trabajo, el $[Ni(sal_2tm)]$, finalizando con el complejo $[Ni(sacac)_2]$.

La K_{eq} medidas en este trabajo, se encuentran dentro del grupo de valores intermedios, en la tabla 17, puede considerarse entonces que estos valores de K_{eq} corresponden al de los típicos procesos de adición a los complejos cuadrados.

Estudio Cinético.

En esta parte del trabajo los experimentos se realizaron empleando una relación estequiométrica equimolecular de los reactivos $[Ni(sal_2tm)]$ y la especie N-N donadora. Se siguió la reacción en tres longitudes de onda (362 nm, 366nm y 372 nm) a 25°C. Para cada sistema de reacción se obtuvieron los valores promedio de 30 lecturas de absorbancia medidas cada 0.1s, en cada longitud de onda, como una función del tiempo. Estos datos fueron procesados mediante un programa de regresión no lineal, mencionado en la sección termodinámica [13, 133].

Se observó que en todos los casos, la reacción sigue una ley de velocidad de segundo orden, mixto y reversible. La ecuación química que describe esta ley de velocidad es:



Cuya ley de velocidad (ecuación 7) es:

$$-\frac{dC_{[Ni(sal_2tm)]}}{dt} = k_+ C_{[Ni(sal_2tm)]} C_{[N-N]} - k_- C_{[Ni(sal_2tm)(N-N)]} \quad \text{ecuación 7}$$

Por medio del programa de regresión no lineal se obtienen simultáneamente los parámetros k_+ , k_- , empleando los datos de absorbancia vs. tiempo y los valores de $\epsilon_{[absorb]}$ obtenidos de las isoterma de enlace, para cada sistema (véase el estudio termodinámico). Los resultados para cada sistema de reacción, se presentan en las figuras 15 a 20 y en las tablas 18 a la 23.

Los resultados cinéticos que se obtuvieron se presentan por separado para cada sistemas de reacción. En primer término se presenta un ajuste típico de la evolución de la absorbancia con el tiempo en la mezcla de reacción, para una de las tres longitudes de trabajo. Posteriormente, se presenta la tabla de datos de las constantes de velocidad, para cada longitud de onda de trabajo, así como el promedio de las k's para cada λ .

Finalmente, en la tabla 24 se presentan los valores de las constantes de velocidad promedio para todos los sistemas de reacción estudiados y en la tabla 25 se presentan los valores de la $K_{eq} = k_+/k_-$ obtenida cinéticamente, y la K_{eq} obtenida termodinámicamente.

Presentación de resultados cinéticos.

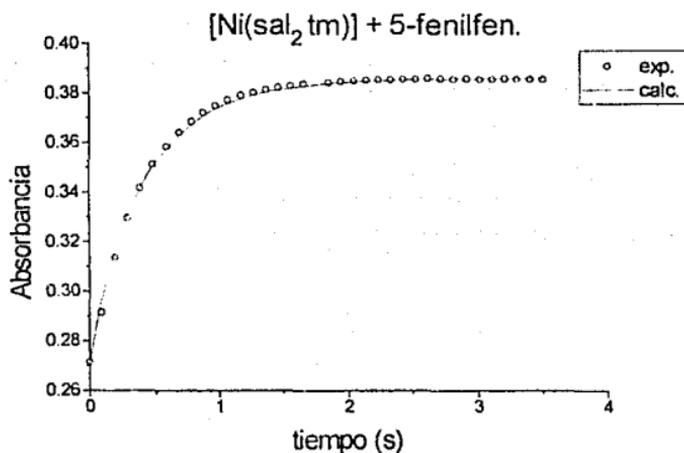
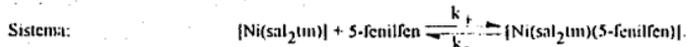


figura 15. Evolución de la absorbancia en la mezcla de reacción:



Concentración iniciales: $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$;

$[5\text{-fenilfen}] = 5.26 \times 10^{-5} \text{ M}$. $T = 25^\circ \text{ C}$. $\lambda = 362 \text{ nm}$, en MeOH anhidro.

Tabla 18. Constantes de velocidad obtenidas para el sistema de reacción: $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})] + 5\text{-fenilfen} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} [\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(5\text{-fenilfen})]$. $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$; $[5\text{-fenilfen}] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$. $T = 25^\circ \text{ C}$, en MeOH anhidro.

longitud de onda (nm)	k_+ (L/mol·s) $\times 10^{-3}$	k_- (s ⁻¹) $\times 10^1$
362	2.78 ± 0.04	6.75 ± 0.003
366	2.85 ± 0.03	6.38 ± 0.002
372	2.87 ± 0.04	6.27 ± 0.003
promedio (prom.)	2.83 ± 0.06	6.46 ± 0.005

Sistema:

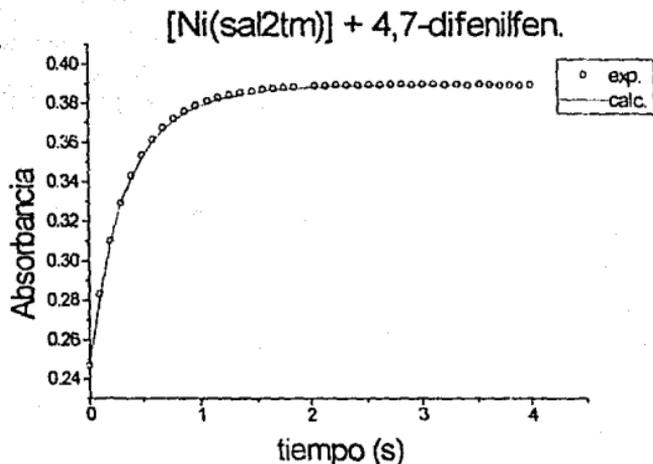
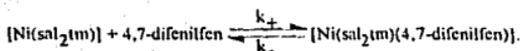


figura 16. Evolución de la absorbancia en la mezcla de reacción:



Concentraciones iniciales: $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$;

$[4,7\text{-difenilfen}] = 5,26 \times 10^{-5} \text{ M}$. $T = 25^\circ \text{ C}$. $\lambda = 372 \text{ nm}$, en MeOH anhidro.

Tabla 19. Constantes de velocidad obtenidas para el sistema de reacción. $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})] + 4,7\text{-difenilfen} \xrightleftharpoons[k_-]{k_+} [\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(4,7\text{-difenilfen})]$ $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$; $4,7\text{-difenilfen} 5 \times 10^{-5} \text{ M}$. $T = 25^\circ \text{ C}$, en MeOH anhidro.

longitud de onda (nm)	k_+ (l./mol. \cdot s) $\times 10^{-1}$	k_- (s $^{-1}$) $\times 10^1$
362	$4,22 \pm 0,04$	$5,13 \pm 0,003$
366	$4,41 \pm 0,03$	$5,07 \pm 0,002$
372	$4,61 \pm 0,04$	$4,93 \pm 0,003$
promedio (prom.)	$4,41 \pm 0,06$	$5,04 \pm 0,005$

Sistema:

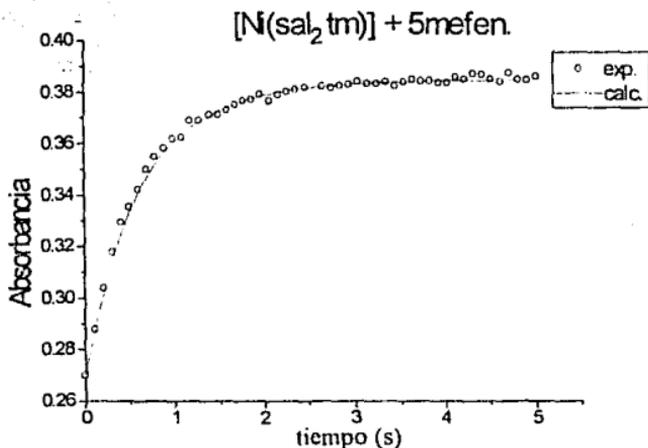


figura 17. Evolución de la absorbancia en la mezcla de reacción



Concentraciones iniciales: $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$;
 $[5\text{-mefen}] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$ $T = 25^\circ \text{ C}$ $\lambda = 362 \text{ nm}$, en MeOH anhidro.

Tabla 20. Constantes de velocidad obtenidas para el sistema de reacción: $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})] + 5\text{-mefen} \xrightleftharpoons[k_-]{k_+} [\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(5\text{-mefen})]$. $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[5\text{-mefen}] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$, $T = 25^\circ \text{ C}$, en MeOH anhidro.

longitud de onda (nm)	k_+ ($\text{L}/\text{mol} \cdot \text{s}) \times 10^{-3}$	k_- ($\text{s}^{-1}) \times 10^4$
362	2.06 ± 0.04	4.52 ± 0.003
366	2.06 ± 0.03	4.24 ± 0.002
372	2.15 ± 0.04	4.09 ± 0.003
promedio (prom.)	2.09 ± 0.06	4.28 ± 0.005

Sistema:

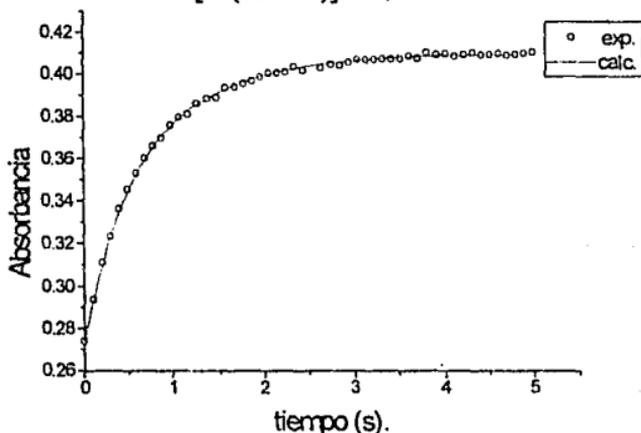
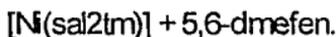
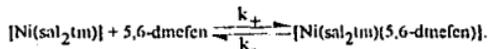


figura 18. Evolución de la absorbancia en la mezcla de reacción



Concentraciones iniciales: $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$;
 $[5,6\text{-dmefen}] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$. $T = 25^\circ \text{ C}$. $\lambda = 366 \text{ nm}$, en MeOH anhidro.

Tabla 21. Constantes de velocidad obtenidas para el sistema de reacción: $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})] + 5,6\text{-dmefen} \xrightleftharpoons[k_-]{k_+} [\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(5,6\text{-dmefen})]$. $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})] = 5 \times 10^{-5}$. $[5,6\text{-dmefen}] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$. $T = 25^\circ \text{ C}$, en MeOH anhidro.

longitud de onda (nm)	k_+ (L/mol·s) $\times 10^{-4}$	k_- (s $^{-1}$) $\times 10^4$
362	2.15 ± 0.03	2.61 ± 0.001
366	2.30 ± 0.04	2.27 ± 0.001
372	2.40 ± 0.04	2.10 ± 0.001
promedio (prom.)	2.28 ± 0.05	2.33 ± 0.003

Sistema:

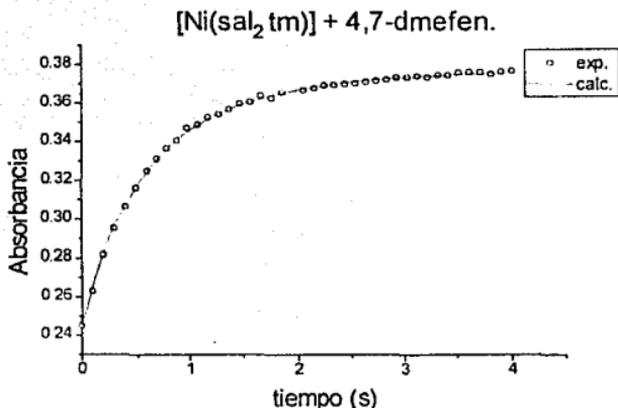
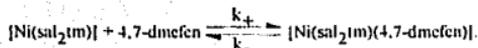


figura 19. Evolución de la absorbancia en la mezcla de reacción



Concentraciones iniciales: $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})] = 5 \times 10^{-5}$;
 $[4,7\text{-dmefen}] = 5 \times 10^{-5}$ M. $T = 25^\circ\text{C}$. $\lambda = 372$ nm, en MeOH anhidro.

Tabla 22. Constantes de velocidad obtenidas para el sistema de reacción: $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})] + 4,7\text{-dmefen} \xrightleftharpoons[k_-]{k_+} [\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(4,7\text{-dmefen})]$. $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})] = 5 \times 10^{-5}$; $[4,7\text{-dmefen}] = 5 \times 10^{-5}$ M. $T = 25^\circ\text{C}$, en MeOH anhidro.

longitud de onda (nm)	k_+ (L/mol·s) $\times 10^{-4}$	k_- (s ⁻¹) $\times 10^4$
362	$3,00 \pm 0,1$	$1,57 \pm 0,002$
366	$3,01 \pm 0,1$	$1,54 \pm 0,002$
372	$2,90 \pm 0,1$	$1,54 \pm 0,002$
promedio (prom.)	$2,97 \pm 0,2$	$1,55 \pm 0,003$

Sistema:

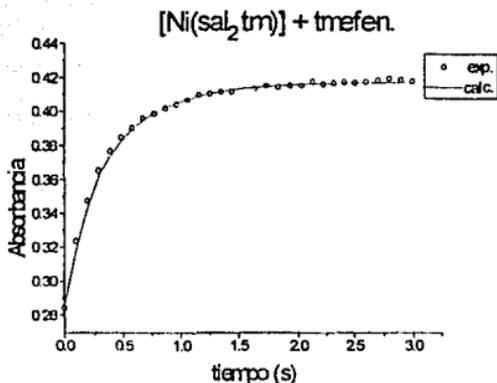
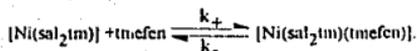


figura 20. Evolución de la absorbancia en la mezcla de reacción:



Concentraciones iniciales: $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$
 $[\text{tmefen}] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$, $T = 25^\circ \text{ C}$, $\lambda = 362 \text{ nm}$, en MeOH anhidro.

Tabla 23. Constantes de velocidad obtenidas para el sistema de reacción, $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})] + \text{tmefen} \xrightleftharpoons[k_-]{k_+} [\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{tmefen})]$, $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{tmefen}] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$, $T = 25^\circ \text{ C}$, en MeOH anhidro.

longitud de onda (nm)	k_+ ($\text{L/mol} \cdot \text{s}) \times 10^{-4}$	k_- ($\text{s}^{-1}) \times 10^4$
362	6.01 ± 0.2	2.67 ± 0.005
366	5.89 ± 0.2	2.96 ± 0.004
372	6.00 ± 0.2	2.74 ± 0.004
promedio (prom.)	5.97 ± 0.3	2.79 ± 0.06

Tabla 24. Valores promedio de k_f y k_r obtenidos para la reacción general: $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})] + \text{N-N} \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{N-N})]$, $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$ y $[\text{N-N}] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$, $T = 25^\circ\text{C}$, en MeOH anhidro.

Número y tipo de aducto.	pK_a^{a} $\text{N-N} \mu=0$, $T=25^\circ\text{C}$.	$k_f \times 10^4$ (L/mol·s)	$k_r \times 10^4$ (s ⁻¹)
1. $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(5\text{-fenilfen})]$	4.72	2.83 ± 0.06	6.46 ± 0.04
2. $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(4,7\text{-dfenilfen})]$	4.8 ^b	4.41 ± 0.06	5.04 ± 0.04
3. $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(1,10\text{-fen})]^*$	4.93	1.90 ± 0.2	6.8 ± 0.1
4. $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(5\text{-mefen})]$	5.27	2.09 ± 0.06	4.28 ± 0.04
5. $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(5,6\text{-dmefen})]$	5.6	2.28 ± 0.06	2.33 ± 0.006
6. $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(4,7\text{-dmefen})]$	5.95	2.97 ± 0.2	1.55 ± 0.003
7. $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{tmefen})]$	6.31 ^γ	5.97 ± 0.3	2.79 ± 0.06

^a datos tomados de la referencia [127].

^b datos tomados de la referencia [129].

^γ tomados de las referencias [103-104].

Tabla 25. Valores K_{eq} termodinámica y $K_{\text{eq}}^c = k_f/k_r$ cinética, obtenidas para la reacción general: $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})] + \text{N-N} \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{N-N})]$, $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$ y $[\text{N-N}] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$, $T = 25^\circ\text{C}$, en MeOH anhidro.

Número y tipo de aducto.	pK_a^{a} $\text{N-N} \mu=0$, $T=25^\circ\text{C}$.	K_{eq} termodinámica $\times 10^{-4}$ (L/mol)	K_{eq}^c cinética $\times 10^{-4}$ (L/mol)
1. $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(5\text{-fenilfen})]$	4.72	4.57 ± 0.3	4.4 ± 0.15
2. $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(4,7\text{-dfenilfen})]$	4.8 ^b	8.20 ± 1.3	8.75 ± 0.2
3. $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(1,10\text{-fen})]^*$	4.93	3.60 ± 0.7	2.8 ± 0.4
4. $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(5\text{-mefen})]$	5.27	5.57 ± 0.6	4.9 ± 0.2
5. $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(5,6\text{-dmefen})]$	5.6	10.57 ± 1.1	9.8 ± 0.3
6. $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(4,7\text{-dmefen})]$	5.95	25.38 ± 5.4	19.2 ± 1.3
7. $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{tmefen})]$	6.31 ^γ	27.00 ± 6.64	21.4 ± 2.6

^a datos tomados de la referencia [127].

^b datos tomados de la referencia [129].

^γ tomados de las referencias [103-104].

Discusión

En la tabla 24 se puede apreciar que la constante de velocidad de formación del aducto (k_f), aumenta, al aumentar la basicidad del ligante entrante, mientras que la constante de velocidad de disociación (k_r) disminuye al aumentar la basicidad de la especie N-N.

En la tabla 25 se observa que la K_{eq} obtenida cinéticamente tiene un menor error que la K_{eq} termodinámica. Se puede apreciar en esta tabla que los resultados cinéticos concuerdan con los resultados termodinámicos. En la figura 21, se presenta la gráfica del $\log K_{\text{eq}}$ termodinámica y cinética vs. el pK_a de la especie N-N donadora, en esta gráfica se observan los dos grupos principales discutidos en la sección termodinámica. El coeficiente de correlación para ambos grupos puede considerarse bueno.

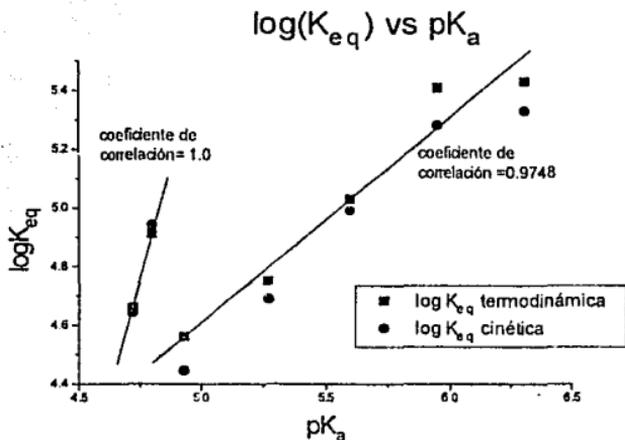


Figura 21. $\log K_{eq}$ cinética y termodinámica vs. el pK_a de las especies N-N donadoras. $T=25^\circ\text{C}$, $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})] 5 \times 10^{-5}$; $[\text{N-N}] 5 \times 10^{-5}$.

Relación estructura-reactividad entre pK_a y k_+ promedio y k_- promedio.

El efecto de los sustituyentes en las especies N-N donadoras sobre la constante de formación k_+ se ilustra en la figura 22 en donde se presenta la correlación del $\log k_+$ vs. pK_a de las fenantrolinas sustituidas (véase la ecuación 4 de la sección de antecedentes).

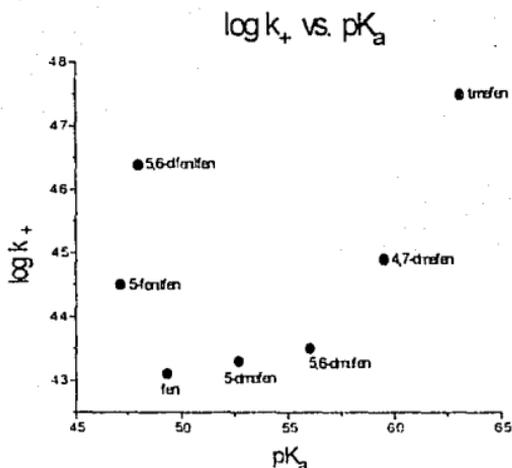


Figura 22. R.I.E.L. Log k_+ vs. el pK_a de las especies N-N donadoras
 $T=25^\circ\text{C}$. $[\text{N}(\text{sal}_2\text{im})] 5 \times 10^{-5}$; $[\text{N-N}] 5 \times 10^{-5}$

En la figura 22 se observa la existencia de tres pendientes diferentes correspondientes a cada uno de los grupos de la discusión de las K_{eq} medidas con respecto a la constante σ . Lo anterior apoya la proposición de la existencia de diferentes factores involucrados en la formación de los aducios en cada grupo. El primer grupo (grupo 1), es el de las fenantrolinas feniladas (sistemas de reacción 1 y 2, ver tabla 24), el segundo grupo (grupo 2a) corresponde a las fenantrolinas poco básicas ($pK_a = 4.93$ a 5.6 , es decir, sistemas de reacción 3, 4 y 5) y finalmente se observa otro grupo (grupo 2b) para las fenantrolinas más básicas ($pK_a = 5.91$ y 6.31). Los datos fueron analizados por medio del análisis de regresión lineal, considerando cada grupo por separado (ver tabla 26).

Tabla 26. Datos del análisis por regresión lineal, por grupos, en la R.I.E.L. ($\log k_+$) con respecto al pK_a del ligante N-N donador

Parámetro	Grupo 1	Grupo 2a	Grupo 2b
a	2.38	0.06 ± 0.003	0.72
b	-6.76	4.01 ± 0.005	0.19
r	*	0.9999	*

* Estimación con dos puntos.

Como se indicó en los antecedentes, en general, el cambio de la pendiente (a) indica el grado de estabilidad de los complejos activados, es decir, cuando los valores de a son pequeños indican que la basicidad de la diimina entrante es determinante en el estado de transición. A mayor valor de a , más estable es el complejo activado y viceversa. El valor de $\Delta \log(k_+) / \Delta pK_a$ (parámetro a), para los grupos 2a y 2b, es menor que la unidad, siendo el efecto del sustituyente más significativo en el caso del grupo 2b que en el caso del grupo 2a. En el grupo 1 la pronunciada pendiente de la gráfica (parámetro a), indica la existencia de interacciones de apilamiento π (ver esquema 6) entre el ligante entrante y el complejo cuadrado lo que es un factor determinante de la velocidad de la reacción [124-126].

El efecto de la basicidad de los sustituyentes en las especies N-N donadoras sobre la constante de disociación k_- se ilustra en la figura 23 en donde se presenta la gráfica de $\log k_-$ vs. pK_a de las

fenantrolinas sustituidas. La regresión lineal, de los datos correspondientes a cada grupo, se muestra en la tabla 27.

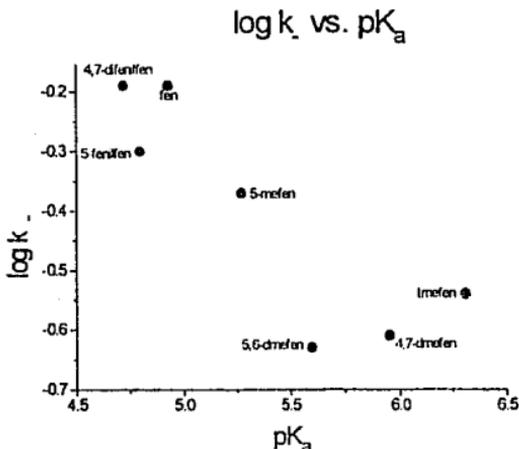


Figura 23. RLEL. $\log k_+$ vs. pK_a de las especies N-N donadoras.

$T=25^\circ\text{C}$. $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})] 5 \times 10^{-5}$; $[\text{N-N}] 5 \times 10^{-5}$.

Tabla 27. Datos del análisis por regresión lineal, por grupos, en la RLEL $\log(k_+)$ con respecto al pK_a del ligante N-N donador.

Parámetro	Grupo 1	Grupo 2a	Grupo 2b
a	-1.37	-0.66±0.07	0.19
b	6.30	3.06±0.40	-1.76
r	*	-0.9936	*

* Estimación con dos puntos.

Como puede observarse en la figura 23 y en la tabla 27, también se presenta la existencia de tres grupos en el comportamiento de los N-N donadores. La basicidad de la diimina enlazada al complejo metálico, en la reacción inversa, es determinante en el estado de transición, sobre todo para el grupo 2b, que presenta el menor valor del parámetro a , seguido por el grupo 2a

En el grupo 1 se observa el valor más alto del parámetro a , lo que indica, la posibilidad de que existan interacciones del tipo π entre las fenantrolinas feniladas y el complejo cuadrado $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$, aún en la reacción inversa.

Se propone que el complejo o los complejos en el estado de transición de la reacción inversa pueden tener la misma configuración que el de la reacción de formación de los aductos para el caso de los grupos 1 y 2a, ya que para estos grupos se observa un cambio en la pendiente de la línea con respecto a la tendencia observada para el caso de la relación entre la k_+ y el pK_a . Por otro lado, se puede considerar que la configuración del complejo o los complejos en el estado de transición, de la reacción inversa para el grupo 2b es diferente a la de los grupos anteriores.

Por los datos observados en las tablas 26 y 27, se puede sugerir que en el grupo I, los principales factores involucrados en la interacción entre los N-N donadores de este grupo y el complejo $[Ni(sal)_2(m)]$, son las interacciones de apilamiento π . En el caso de los grupos 2a y 2b el principal factor involucrado en la reacción de adición es la basicidad del N-N donador, siendo el efecto de la basicidad del sustituyente más significativo en el caso del grupo 2b que en el caso del grupo 2a y esto es debido al mayor carácter básico de las fenantrolinas sustituidas del grupo 2b, aunque la diferenciación entre los grupos 2a y 2b no es notoria en el análisis de las K_{eq} termodinámica y cinética con respecto al pK_a de la especie N-N donadora, véase la tabla 25 y la figura 21.

Relación estructura-reactividad entre σ y k_+ promedio y k_- promedio.

En las figuras 24 y 25 se presentan las gráficas de las constantes de velocidad en términos de las σ , anteriormente mencionadas véase ecuación 5, en la sección de antecedentes y la sección del estudio termodinámico.

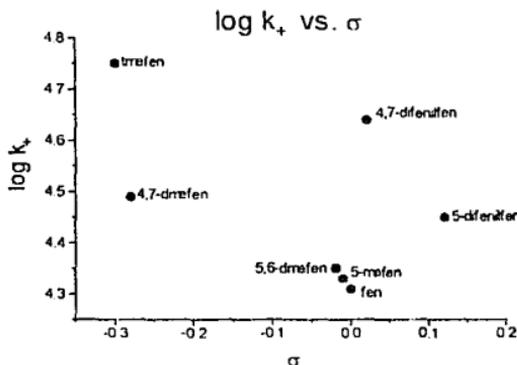


Figura 24. RLEL $\log(k_+)$ con respecto a σ del ligante N-N donador.

En la figura 24 se observa nuevamente la distribución de los datos en los tres grupos. En la tabla 28 se resume la información obtenida por análisis de regresión lineal.

Tabla 28. Datos del análisis por regresión lineal, por grupos, en la RLEL $\log(k_+)$ con respecto a la σ del ligante N-N donador.

Parámetro	Grupo I	Grupo 2a	Grupo 2b
$\log K_{eq}$	4.68	4.31±0	0.85
ρ	-1.9	-2.0±0	-13.0
r	*	-1	*

* Estimación con dos puntos.

El valor negativo de ρ sugiere que la formación de los aductos es favorecida por el incremento de la densidad electrónica en el sitio de la reacción, es decir, los nitrogenos del ligante entrante, este resultado concuerda con la dependencia de la basicidad que fue observada, tal como se mencionó en la sección del estudio termodinámico.

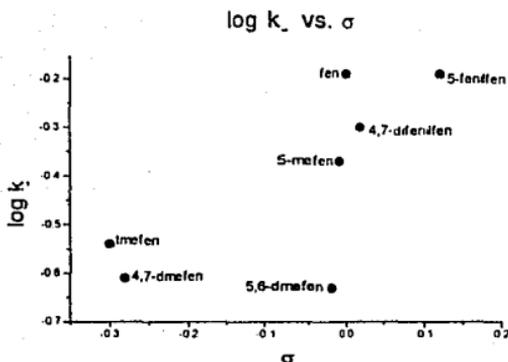


Figura 25. RLEL $\log(k_r)$ con respecto a la σ del ligante N-N donador.

En la figura 25 se observa, la distribución de los datos en los tres grupos propuestos. En la tabla 29 se resume la información obtenida por análisis de regresión lineal.

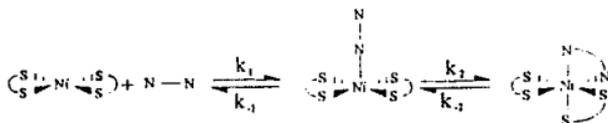
Tabla 29. Datos del análisis por regresión lineal, por grupos, en la RLEL $\log(k_r)$ con respecto a la σ del ligante N-N donador.

Parámetro	Grupo 1	Grupo 2a	Grupo 2b
$\log K_{eq0}$	-0.32	-0.18 ± 0.03	-1.59
ρ	1.1	22.0 ± 2.3	-3.5
r	*	0.9945	*

* Estimación con dos puntos.

En el caso de la constante de velocidad de la reacción inversa, se observa que los grupos 1 y 2a, presentan valores positivos de ρ , lo cual se esperaría por tratarse del proceso inverso, aunque el signo de ρ para el caso del tercer grupo es negativo. Esto hace pensar en la existencia de un mecanismo de reacción complejo, en donde el valor de ρ está compuesto de los valores de ρ individuales, para cada etapa [107].

El mecanismo de reacción propuesto en la reacción de $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})]$ con 1,10-fenantrolina [13], basado en mediciones de los parámetros de activación, coincide con la que se presenta en la adición de diaminas aromáticas a sistemas NiS_4 [81, 62, 95-97]. En general, en esos estudios se consideró el mecanismo del esquema 7.



Esquema 7

Los datos de k_+ obtenidos en el presente trabajo y presentados en la tabla 24 coinciden con resultados publicados. La tabla 30, presenta algunos de los resultados publicados, comparados con los nuestros. En general, en esos estudios se consideró el mecanismo del esquema 7. No se encontraron en la literatura, datos de la constante k_+ para sistemas semejantes a los aquí estudiados

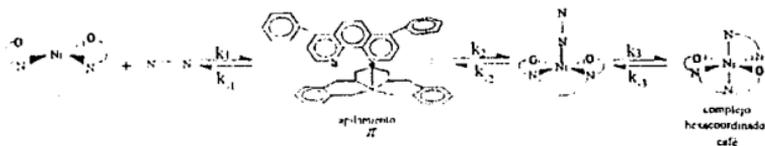
Tabla 30. k_+ de la reacción de adición de diminas aromáticas a complejos cuadrados de níquel (II)

complejo de Ni(II) {NiL ₄ } ^β	N-N donador	pKa _{N-N}	$k_+ \times 10^{-4}$ (L/mol·s)	Disolvente	Ref
[Ni(S ₂ P(OEt) ₂) ₂]	5-nitrofen	3.60	1.44 ± 0.03	Me-φ	[96]
[Ni(S ₂ P(OEt) ₂) ₂]	5-clorofen	4.3	1.80 ± 0.05	Me-φ	[96]
[Ni(S ₂ P(OEt) ₂) ₂]	fen	4.93	2.30 ± 0.28	Me-φ	[96]
[Ni(S ₂ P(OEt) ₂) ₂]	5mfen	5.27	2.3 ± 0.2	Me-φ	[96]
[Ni(S ₂ P(OEt) ₂) ₂]	2,9dmefen	5.9	0.083 ± 0.001	Me-φ	[96]
[Ni(S ₂ P(OEt) ₂) ₂]	tmefen	6.3	3.25 ± 0.11	C ₆ H ₆ o Me-φ	[81]
[Ni(etil-xan) ₂]	5-nitrofen	3.60	14.1 ± 1.4	Me-φ	[96]
[Ni(etil-xan) ₂]	5-clorofen	4.3	23.0 ± 0.5	Me-φ	[96]
[Ni(etil-xan) ₂]	fen	4.93	32.8 ± 1.4	Me-φ	[96]
[Ni(etil-xan) ₂]	5mfen	5.27	37.2 ± 2.2	Me-φ	[96]
[Ni(etil-xan) ₂]	tmefen	6.3	84.0 ± 9	Me-φ	[96]
[Ni(sal ₂ tm)]	5-fenilfen	4.72	2.83 ± 0.06	MeOH	α
[Ni(sal ₂ tm)]	4,7dfenilfen	4.8	4.41 ± 0.06	MeOH	α
[Ni(sal ₂ tm)]	fen	4.93	1.90 ± 0.2	MeOH	[13]
[Ni(sal ₂ tm)]	5-mfen	5.27	2.09 ± 0.06	MeOH	α
[Ni(sal ₂ tm)]	5,6-dmefen	5.6	2.28 ± 0.06	MeOH	α
[Ni(sal ₂ tm)]	4,7-dmefen	5.95	2.97 ± 0.2	MeOH	α
[Ni(sal ₂ tm)]	tmefen	6.31	5.97 ± 0.3	MeOH	α

α Este trabajo

β Para estructura de los complejos y abreviaturas, véase sección de figuras y abreviaturas al inicio del trabajo

Se propone que el mecanismo presentado en el esquema 7, es el mismo para la interacción y formación de los aductos entre el complejo [Ni(sal₂tm)] y las 1,10-fenantrolinas sustituidas, ya que los valores de k_+ aquí obtenidos, coinciden con los informados en la literatura. Aunque en el mecanismo del esquema 7, falta considerar un primer equilibrio que refleja las interacciones de apilamiento π entre el grupo N-N donador y el complejo cuadrado [Ni(sal₂tm)], que se ha observado se presentan en estos complejos; por lo que proponemos el mecanismo de reacción presentado en el esquema 8.



Esquema 8

La tendencia observada en las gráficas de k_+ vs. pKa de la especie N-N donadora entrante y de k_+ vs. el pKa de la especie N-N donadora; así como la concordancia observada con los datos informados en la literatura para el sistema NiS₄ (tabla 30) apoyan el mecanismo anterior, el cual considera las interacciones de apilamiento π. Los cambios de pendientes observados en las relaciones estructura-

reactividad (RLEI.) obtenidas, lleva a considerar que k_+ y k_- medidas experimentalmente, son en realidad, unas constantes cinéticas más complicadas, es decir, son una combinación de 6 constantes de velocidad involucradas, las cuales se presentan en el mecanismo del esquema 7. En ninguno de los casos se pudo detectar el intermediario pentacoordinado, por lo que se considera que es una especie muy reactiva.

Empleando la aproximación del estado estacionario para los intermediarios de reacción (el complejo de apilamiento π y complejo el pentacoordinado propuestos) se obtienen las siguientes expresiones:

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

$$\frac{d[Ni(sal_2tm)]}{dt} = \frac{-k_1 k_3 k_2}{k_{-2} k_{-1} + k_3 k_{-1} + k_3 k_2} [Ni(sal_2tm)] [N-N] + \frac{k_{-1} k_{-2} k_{-3}}{k_{-2} k_{-1} + k_3 k_{-1} + k_3 k_2} [Ni(sal_2tm)(N-N)]$$

Si:

$$k_{-2} \gg k_3 \Leftrightarrow k_2 \gg k_{-1}$$

$$k_{+obs} = \frac{-k_1 k_3 k_2}{k_{-2} k_{-1} + k_3 k_2} = \frac{k_1 k_3 k_2}{k_{-1} + k_3 K_2}$$

$$k_{-obs} = \frac{k_{-1} k_{-2} k_{-3}}{k_{-2} k_{-1} + k_3 k_2} = \frac{k_{-1} k_{-2}}{k_{-1} + k_3 K_2}$$

Existen un caso limite, dependiendo de las magnitudes de las constantes de velocidad mostradas en el esquema 7; el cual corresponde al equilibrio de formación de los intermediarios propuestos, es decir, cuando $k_{-2} \gg k_3$ y $k_2 \gg k_{-1}$, en donde las expresiones de k_{+obs} y k_{-obs} quedan en función de cuatro constantes de velocidad, que son k_3 , k_{-3} , k_1 y k_{-1} y de la K_2 del equilibrio entre los intermediarios, por lo que proponemos que la barrera energética entre estos intermediarios es pequeña.

Finalmente, con los resultados obtenidos en esta investigación, se propone que la adición de diiminas al complejo cuadrado $[Ni(sal_2tm)]$, se lleva a cabo en tres pasos, mostrados en el esquema 8:

- 1) En el primer paso se forma un complejo de esfera externa, entre la especie N-N donadora y el complejo $[Ni(sal_2tm)]$, por medio de interacciones de apilamiento π . La estabilidad de este complejo es mayor para el caso de las fenantrolinas feniladas.
- 2) En el segundo paso se forma un enlace Ni-N, de una especie intermediaria pentacoordinada. La estabilidad de este complejo es mayor para el caso de las demás fenantrolinas sustituidas.
- 3) Durante el tercer paso, considerado como el paso lento de la reacción, ocurre el cierre del anillo quelato para completar el octaedro.

La dificultad del cierre del anillo quelato, marca la diferencia entre las fenantrolinas metiladas poco básicas (5-metil-1,10-fenantrolina y 5,6-dimetil-1,10-fenantrolina) y las fenantrolinas metiladas más básicas (4,7-dimetil-1,10-fenantrolina y 3,4,7,8-tetrametil-1,10-fenantrolina), lo cual se debe como ya se mencionó, a la basicidad misma de las especies N-N donadoras, siendo este factor más marcado en el caso de las fenantrolinas más básicas.

Como ya se había mencionada al inicio del apartado de resultados y discusión, se considera que una vez formado el aducto $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{N-N})]$ café, continúa un último proceso que involucra el cambio conformacional de este aducto, obteniéndose un complejo $[\text{Ni}(\text{sal}_2\text{tm})(\text{N-N})]$ verde. Este proceso se encontró que sigue una ley de velocidad de primer orden. El estudio cinético de este último proceso no ha sido completado.

Conclusiones.

Se llevó a cabo el estudio cinético y termodinámico, del proceso de formación del aducto, a partir de la adición de la 1,10-fenantrolina; 5-metil-1,10-fenantrolina; 5,6-dimetil-1,10-fenantrolina; 4,7-dimetil-1,10-fenantrolina; 3,4,7,8-tetrametil-1,10-fenantrolina; 5-fenil-1,10-fenantrolina y 4,7-difenil-1,10-fenantrolina, al complejo cuadrado $[Ni(sal_2tm)]$ (N,N'-ti metilén-bis(salicilidzinimato) de Ni(II)). Se evaluaron las constantes de formación cinéticas y termodinámicas, propias de las reacciones de las 1,10-fenantrolinas sustituidas con el complejo $[Ni(sal_2tm)]$, por medio de un programa de regresión no lineal por mínimos cuadrados basado en el método Marquadt [13, 133]. La reacción en todos los casos sigue una ley de velocidad de segundo orden mixto reversible. Los parámetros cinéticos coinciden con los que se han publicado sobre reacciones análogas a ésta.

Se pudo proponer un mecanismo de reacción (esquema 8), para los sistemas que se estudiaron, determinándose los factores involucrados en el mismo. Se propone que la adición de estas diiminas al complejo cuadrado $[Ni(sal_2tm)]$, se lleva a cabo en tres pasos

Los parámetros cinéticos y los termodinámicos medidos en este trabajo son de magnitud similar a los determinados para la adición de diiminas aromáticas a otros complejos cuadrados de Ni(II) con ligandos bidentados; puede considerarse que estas reacciones son casos típicos de adición a complejos cuadrados.

El trabajo que hasta aquí se ha presentado no puede considerarse completo. Es necesario realizar los mismos estudios a diferentes temperaturas para así poder obtener parámetros de activación, que permitan profundizar en la discusión. También es importante ampliar el intervalo de pKa de las diiminas para poder analizar mejor las tendencias y los factores involucrados en la formación de los aductos.

Parte experimental.

Materiales.

Reactivos y disolventes.

[Ni(sal₂tm)] [127], preparados por los métodos descritos en la literatura.

5-fenil-1,10 fenantrolina (Aldrich).

4,7-difenil-1,10 fenantrolina (Aldrich).

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

5,6-dimetil-1,10 fenantrolina (Aldrich).

4,7-dimetil-1,10 fenantrolina (Aldrich).

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

Metanol anhidro (Mallinckrodt).

Metodologías termodinámica y cinética.

Los reactivos se secaron en una pistola de secado al vacío a 60°C durante 24 horas antes de cada experimento.

El metanol fue secado por los métodos convencionales antes de cada experimento [134]. Los espectros de absorción electrónica, en la región del UV-Vis, se obtuvieron a partir de disoluciones de MeOH anhidro, mediante un espectrofotómetro Hewlett-Packard HP8452A. Los estudios cinéticos, se realizaron usando el espectrofotómetro HP8452A, controlado por una computadora HP-QS/16, con un accesorio de mezclado para cinética rápida HI-TECH SCIENTIFIC SPA-11. La temperatura de la celda se controló con un baño termostataado.

Un experimento típico se realizó de la siguiente manera.

Se preparó una disolución de [Ni(sal₂tm)] · 10⁻⁴ M y las disoluciones de diimina al doble de la concentración de trabajo, ya que al mezclar los reactivos, la concentración disminuye a la mitad. Para estudio termodinámico se utiliza el intervalo de concentración de las diiminas que se muestra en la tabla 31. En este intervalo de concentraciones se puede medir con precisión el ΔAbs. Al aumentar más allá de este intervalo la concentración de la diimina, las mediciones del ΔAbs no son confiables, ya que la velocidad de las reacciones se incrementa drásticamente.

Tabla 31. Concentraciones de diimina empleadas para la determinación de K_{eq} [Ni(sal₂tm)] = 5 · 10⁻⁵.

Relación estequiométrica empleada [Ni(sal ₂ tm)] : [N-N]	Concentración de la diimina (M) en la mezcla de reacción
1:0	0
1:0.5	2.5 × 10 ⁻⁵
1:0.9	4.5 × 10 ⁻⁵
1:1	5 × 10 ⁻⁵
1:2	1 × 10 ⁻⁴
1:4	2 × 10 ⁻⁴
1:7	3.5 × 10 ⁻⁴
1:10	5 × 10 ⁻⁴
1:16	8 × 10 ⁻⁴

Para el caso de la diimina 3,4,7,8-tetrametil-1,10-fenantrolina, el intervalo de concentraciones empleado de esta fenantrolina sustituida, es menor que el de las anteriores, debido a que la reacción con esta diimina es ser muy rápida, por lo que no se pueden hacer mediciones confiables del $\Delta Abs.$ en concentraciones mayores.

Tabla 32. Concentraciones de 3,4,7,8-tetrametil-1,10-fenantrolina, empleada para la determinación de K_{eq} . $[Ni(sal2tm)] = 5 \times 10^{-5}$

Relación estequiométrica empleada. $[Ni(sal2tm)] : [N-N]$	Concentración de la diimina (M) en la mezcla de reacción
1:0	0
1: 0.5	2.5×10^{-5}
1: 0.7	3.5×10^{-5}
1:1	5×10^{-5}
1:1.5	7.5×10^{-5}
1:1.6	8×10^{-5}
1:2	1×10^{-4}
1:3	1.5×10^{-4}
1:4	2×10^{-4}
1:6	3×10^{-4}
1:7	3.5×10^{-4}

Para el caso del estudio cinético se usó una relación estequiométrica 1:1, la concentración del complejo $[Ni(sal2tm)] = 5 \times 10^{-5}$ y la de la base $[N-N] = 5 \times 10^{-5}$ (concentraciones en la mezcla de reacción). En concentraciones más bajas de la diimina, no se observa un cambio apreciable de la absorbancia con el transcurso del tiempo y en relaciones estequiométricas mayores de la diimina, las velocidades de las reacciones se incrementan, dificultando realizar mediciones de $\Delta Abs.$ en función del tiempo.

Las disoluciones recientemente preparadas se colocaron en los recipientes para los reactivos del accesorio de cinética rápida. Tras el mezclado, se obtuvieron los valores de absorbancia cada 0.1 segundos. Los datos se recolectaron mediante la computadora que controla al espectrofotómetro y se almacenaron para su posterior procesamiento. Cada experimento de este tipo, se realizó treinta veces, obteniéndose así un dato de absorbancia que es promedio de 30 datos. Se consideró que las lecturas a partir del momento en el que no hay cambios medibles de absorbancia corresponden al equilibrio del sistema y se emplearon para la evaluación de las constantes de equilibrio.

La evaluación de las constantes de rapidez y de equilibrio se realizó mediante un programa de regresión no lineal, de mínimos cuadrados, basado en el método de Marquardt [13, 133].

Citas y referencias bibliográficas.

1. Kauffman, G.B. *Classics in Coordination Chemistry*; Dover Publications, Inc., New York, 1968.
2. Purcell, K.F. y Kotz, J.C. *Química inorgánica*, Editorial Reverté. S.A. Barcelona, España, 1979. Capítulos 4, 9, 10, 13 y 14.
3. Lee, J. D. *Concise Inorganic Chemistry*; Fourth edition, Chapman and Hall London (1991). Chapter 7.
4. Huheey, J.E. *Química Inorgánica. Principios de Estructura y Reactividad* Segunda edición. Harla, México (1981).
5. Shriver, D. F., Atkins, P.W. y Langford, C. H. *Inorganic Chemistry*, Oxford. (1990) Capítulos 7, 14 y 15.
6. Cartmell, E. y Fowles, G. *Valencia y estructura molecular*. Tercera edición. Editorial Reverté. S.A. Barcelona, España 1979. Capítulo 11.
7. Gray, H. B. *Transition Metal Chemistry*, Vol. 1, ed. por R.L. Carlin, Marcel Dekker, New York, 1965.
8. McCleverty, J.A. *Prog. Inorg. Chem.*, 10, 49-221 (1969).
9. Tobe, L. M. *Inorganic Reactions Mechanism* The Camelot Press Ltd. Southampton Great Britain (1972).
10. Katakis, D. y Gordon, G. *Mechanism of Inorganic Reactions*. Wiley-interscience publications, John Wiley and Sons. New York (1987).
11. Fackler, J.P. *Prog. Inorg. Chem.* 7, 361, (1966).
12. Greenwood N.N. y Earnshaw A. *Chemistry of the Elements*. Pergamon Press. Oxford (1986).
13. Vargas Baca, I. "Estudio de la Reacción del complejo N,N' -trimetilén-bis(salicilidenedinitrato) de níquel (II) ($[Ni(sal2tm)]$) con ligandos $N-N$ donadores". Tesis de Maestría. Facultad de Química, UNAM, México (1992).
14. Gruber, S.J.; Harris, C.M. y Sinn, E. *J. Inorg. Chem.* 30, 1805 (1968).
15. Holm, R.H.; Everitt, G. W. y Chakravorty, A. *Progress in Inorg. Chem.* 1, 83 (1966)
16. Harris, C. M.; Lenzer, S. L. y Martin, L. R. *Aust. J. Chem.* 11, 331 (1958)
17. Harris, C. M.; Lenzer, S. L. y Martin, L. R. *Aust. J. Chem.* 14, 420 (1961)
18. Hall, D.; Sheat, S. V. y Waters, T. N. *Chem. Commun.* 436 (1966)
19. von Stackelberg, M. *Z. anorg. Chem.* 253, 136 (1941), *ibid.* 305, 279 (1960).
20. Hall, D. y Waters, T. N. *J. chem. Soc.* 2644 (1960).
21. Orioli, P. L.; Di Vaira, M. y Sacconi, L. *Inorg. Chem.* 5, 400 (1966)
22. Holm, R. H. *J. Am. chem. Soc.* 83, 4683 (1961).
23. Holm, R. H. y Swaminathan, *Inorg. Chem.* 1, 599 (1962).
24. Ewald, A. H. y Sinn, E. *Inorg. Chem.* 6, 40 (1967).
25. Ruiz Morales Y. "Formación de aductos de Bases de Schiff de Ni(II) con algunos lantánidos" Tesis de Licenciatura. Facultad de Química, UNAM, México (1992)
26. Coucouvanis D. y Fackler J.P. *Inorg. Chem.* 6, 2047-53, (1967).
27. Miyamura, K.; Satoh, K. y Goshi, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 62, 45 (1989).
28. Chen, H.L.; Pan, Y. H.; Hagan, T. E. y Ridge, D.P. *J. Am. Chem. Soc.* 113, 2666 (1991).

29. Hobday, M. D. and Smith, T. D. *Coord. Chem. Rev.* **9**, 311 (1972).
30. Yoon, H. and Burrows, J. J. *Am. Chem. Soc.* **110**, 4087 (1988).
31. Yoon, H.; Wagler, T. R. and O'Connor, K. J. *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 4568 (1990).
32. Böttcher, A.; Elias, H.; Möller, L. and Paulus, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **31**, 623 (1992).
33. Shkolnik, G. M. and Gieger, W. *Inorg. Chem.* **14**, 313 (1975).
34. Martin, D. F.; Hews, K. A.; Mayburg, S. G. and Martin, B. B. *Inorg. Chim. Acta*, **111**, 5 (1986).
35. Berkessel, A.; Bats, J. W. y Schuatz, C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29**, 106-8, (1990).
36. Belokon, Y. N.; Bulychev, A. G.; Vitt, S. V.; Struchkov, Y. T.; Batsanov, A. S.; Timofeeva, T. V.; Tsyryapkin, A. V.; Ryzlov, M. G.; Lysova, L. A.; Bakhmutov, I. V. and Belikov, V. M. *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 4252 (1985).
37. O'Connor, M. J. and West, B. O. *Aust. J. Chem.* **20**, 2077 (1967).
38. Bonamico M., Dessy G., Fares V., Flamm A. y Scaramuzza L. *J. Chem. Soc. Dalton Trans* **1743-6**, (1976).
39. Kimura E., Koike T., Nada H. e Itaka Y. *Inorg. Chem.* **27**, 1036-40, (1988).
40. Kimura E., Machida R. y Kodama M. *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 5497-505, (1984).
41. Kimura E., Sakonaka A. y Machida R. *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 4255-7, (1982).
42. Alvarez, S.; Bermejo, M. J. and Vizueta, J. J. *Am. Chem. Soc.* **109**, 5316 (1987).
43. Harris, C. M.; Nyholm, R. S. and Phillips, D. J. *J. Chem. Soc.* **4379** (1960).
44. Barclay, G. A.; Nyholm, R. S. and Parish, R. V. *J. Chem. Soc.* **4433** (1961).
45. Brewster, J. A.; Savage, C. A. and Venanzi, L. M. *J. Chem. Soc.*, **3699** (1961).
46. Peloso, A. *Coord. Chem. Revs* **19**, 123 (1973).
47. Cattalini, L. and Orio, A. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **48** (1967).
48. Sachinides, J. and Grant, M. W. *Aust. J. Chem.* **36**, 2019 (1983).
49. Vicente R., Escuer A., Ribas J., Dei A., Solans X. y Calvet T. *Polyhedron* **9**, 1729-1735, (1990).
50. Schumann M. y Elias H. *Inorg. Chem.* **24**, [20], 3187-92, (1985).
51. Ewert A., Wannowius K.J. y Elias H. *Inorg. Chem.* **17**, 11691-3, (1978).
52. Cusumano M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans* **2133-6**, (1976).
53. Cusumano, M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans* **2137-40**, (1976).
54. Schumann M., von Holtum A., Wannowius K.J. y Elias H. *Inorg. Chem.* **21**, 606-12, (1982).
55. Elias, H. and Schumann, M. *Inorg. Chem.* **24**, 3187 (1985).
56. Büsing, H.; Elias, H.; Eslick, I. and Wannowius, K. J. *Inorg. Chim. Acta* **150**, 223 (1988).
57. Dakternieks, D. R.; Graddon, D. P. *Aust. J. Chem.* **26**, 2379 (1973).
58. Dakternieks, D. R.; Graddon, D. P.; Lindoy, L. F. and Mockler, G. M. *Inorg. Chem. Acta* **7**, 4676 (1973).
59. Warnuth, R. and Elias, H. *Inorg. Chem.* **30**, 5027 (1991).
60. Hoss, H. and Elias, H. *Inorg. Chem.* **32**, 317 (1993).
61. Harris C.M., Lenzler S.L. y Martin R.L. *Aust. J. Chem.* **11**, 331-5, (1958).
62. Cusumano M. *Inorg. Chem.* **18**, 3612-5, (1979).

63. Dakternicks D.R. y Graddon D.P. *Anal. J. Chem.* **23**, 2509-18, (1971).
64. Bonamico, M.; Dessy, G.; Fares, V.; Flantini, A. and Scaramuzza, L. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1743 (1976).
65. Willis, B. J. and Mellor, D. P. *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 1237 (1947).
66. Basolo F. y Matosch W.R. *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 5663-6, (1953).
67. Yamada S., Ohno E., Kuge Y., Takeuchi A., Yamanouchi K. e Iwasaki K. *Coord. Chem. Rev.* 247-54, (1968).
68. Yamada, S. and Takeuchi, A. *Coord. Chem. Rev.* **43**, 187 (1982).
69. Castro B. y Freire C. *Inorg. Chem.* **29**, 5113-9, (1990).
70. Harris C.M., Lenzer S.L. y Martin R.L. *Aust. J. Chem.* **14**, 420-35, (1961).
71. Dakternicks D., Orlandini A. y Sacconi L. *Inorg. Chim. Acta* L205-6, (1978).
72. Sachinides, J.; Mackay, M. F. and Grant, M. W. *Aust. J. Chem.* **35**, 311 (1982).
73. Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3rd ed. John Wiley and Sons New York (1978).
74. Bailey N.A., Higson B.M. y McKenzie E.D. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 503-8, (1972).
75. Calligaris M., Manzini G., Nardin G. y Randaccio L. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 543-7, (1972).
76. Nardin, M. G. y Randaccio L. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1079-, (1970).
77. Lauffer R.B., Heistand R.H. y Que L. *Inorg. Chem.* **22**, 50-5, (1983).
78. Lloret F., Julve M., Mollar M., Castro I., Latorre J., Faus J., Solans X. y Morgenstern-Badarau I. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 729-33, (1969) 79. Malfaut I., Morgenstern-Badarau I., Philicthe-Evissalles M. y Lloret F. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1338-1340, (1970).
80. Lloret F., Mollar M., Faus J., Julve M., Castro I. y Diaz W. *Inorg. Chim. Acta* 189, 195-206, (1991).
81. Eramenegger F.P. *Inorg. Chem.* **28**, 2210-4, (1989).
82. Wilkinson G., Gillard R.D. y McCleverty J.A. (eds) *Comprehensive Coordination Chemistry: The Synthesis, Reactions, Properties & Applications of Coordination Compounds*. Pergamon Press (1987) Capitulo 7.1, 50.
83. Kustin K., Pasternack R.F. y Weinstock M. *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 4610-5, (1966).
84. Cayley G.R. y Margerum D.W. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1002-4, (1974).
85. Fábíán, I. and Diebler, H. *Inorg. Chem.* **26**, 925 (1987).
86. Butenhorf, K. J.; Cochenour, D.; Banyasz, J. L. and Stuerli, J. E. *Inorg. Chem.* **25**, 691 (1986).
87. Malini-Balakrishnan, R.; Scheller, K. H.; Haring, U. K.; Tribolst, R. and Sigel, H. *Inorg. Chem.* **24**, 3067 (1985).
88. Cotton F.A. y McCleverty J.A. *Inorg. Chem.* **3**, 1398, (1964).
89. Roper, J. R. and Elbas, H. *Inorg. Chem.* **31**, 1202 (1992).
90. Fabrizzi L., Micheloni, M. y Paoletti, P. *Inorg. Chem.* **19**, 535-8, (1980).
91. Pearson, R. G. and Sweigart, D. A. *Inorg. Chem.* **2**, 1167 (1970).
92. Billo, E. J. *Inorg. Chem.* **12**, 2783 (1973).
93. Hynes, M.J. and Brannick, P.F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2281 (1977).

94. Fayyaz, M.U. and Grant, M. W. *Inorg. Chem.* **32**, 2159 (1979).
95. Grant, M.W. and Magee, R. J. *Aust. J. Chem.*, **29**, 749 (1976).
96. Fayyaz, M. U. and Grant, M. W. *Aust. J. Chem.* **30**, 285 (1977).
97. Fayyaz, M. U. and Grant, M. W. *Aust. J. Chem.* **31**, 1439 (1978).
98. Sachinides J. and Grant, M. W. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 158 (1978).
99. Basolo, F. and Pearson, R. G., *Mechanisms of Inorganic Reactions* 2nd edn, John Wiley and Sons, New York (1967).
100. Hynes, M. J. and Moran, A. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2280 (1973).
101. Pearson, R. G. and Hynes, M. J. *J. Coord. Chem.* **1**, 245 (1971).
102. Hassan, A. M.; Soliman, E. M. and El-Roudi, A. M. *Polyhedron* **8**, 925 (1989).
103. Leipold, J. G.; Lamprrecht, J. G. and Steynberg, E. C. *J. Organomet. Chem.* **402**, 259 (1991).
104. Leipoldt, J. G.; Basson, S. S.; van Zyl, G. J. and Steyn, G. J. *J. Organomet. Chem.* **418**, 241 (1991).
105. Nicholson, C. G. and Robb, W. *Inorg. Chim. Acta* **8**, 41 (1974).
106. Cattalini, L.; Orio, A. and Doni, A. *Inorg. Chem.* **5**, 1517 (1966).
107. Chapman, N. B. and Shorter, J. *Advances in Linear Free Energy Relationships* Plenum Press, New York (1972).
- 107a. O. Exner, *Correlations analysis of Chemical Data*. Plenum Publishing Corporation, Czechoslovakia (1988).
- 107b. Exner, O. *Prog. Phys. Org. Chem.* **18**, 129 (1980).
108. Charton, M. *ChemTec.* **4**, 502 (1974).
109. Charton, M. *ChemTec.* **5**, 245 (1975).
110. Jensen, W. B. *The Lewis Acid-Base Concepts. An Overview*, Second Edition, John Wiley and Sons, New York 1961.
111. Leffler, J. E. *J. Org. Chem.* **20**, 1202 (1955).
112. Exner, O. *Prog. Phys. Org. Chem.* **10**, 411 (1973).
113. Ford, G. *The Chemist Companion* John Wiley and Sons, Inc. New York 1972.
114. Connors, K. A. *Chemical Kinetics. The Study of Reaction Rates in Solution*. VCH Publishers, Inc. United Kingdom 1990.
115. Martell, A. E. and Calvin, M. *Chemistry of the Metal Chelate Compounds*. Prentice Hall, New York, 1952.
116. Jones, J. G.; Poole, J. B.; Tomkinson, J. C. and Williams, R. J. P. *J. Chem. Soc.* 2001 (1958).
117. Irving, H. and Rossotti, *Acta Chem. Scand.* **10**, 72 (1956).
118. Nieboer, E. and McBryde, W. A. E. *Can. J. Chem.* **48**, 2549, 2565 (1970).
119. May, W. R. and Jones, M. M. *J. Inorg. Nuclear Chem.* **24**, 507 (1963).
120. May, W. R. and Jones, M.M. *J. Inorg. Nuclear Chem.* **25**, 507 (1963).
121. Bronsted, J. N. *Chem. Rev.* **5**, 231 (1928).
122. Swain, C. G. and Scott, C. B. *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 141 (1953).

123. Belluco, U.; Cattalini, L.; Basolo, F.; Pearson, R. G. and Turco, A. *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 241 (1965).
124. Cattalini, A. L.; Orio, A. and Doni, A. *Inorg. Chem.* **6**, 280 (1967).
125. Cattalini, L.; Nicolini, M. and Orio, A. *Inorg. Chem.* **5**, 1674 (1966).
126. Cattalini, L. *Prog. Inorg. Chem.* **13**, 263 (1970).
127. Vargas Baca I. *Estudio de la interacción del Ni(II) con el ligante tetraalantano N,N'-trimetilén-bis(salicylidéntina)*. Tesis de licenciatura Facultad de Química, UNAM, México (1989).
128. Brown, D. H., Morris, J. H., Oates, G. and Smith, W. E. *Spectrochim. Acta.* **38A**, 333 (1982).
129. Brown, D. H.; Morris, J. H.; Oates, G. and Smith, W. E. *Spectrochim. Acta.* **38A**, 333 (1982).
130. Kotrly and Sucha. *Handbook of Chemical Equilibria in analytical Chemistry*. Ellis Horwood Series.
131. Wilkins, R. G. *Acc. Chem. Res.* **3**, 408 (1970).
132. Auc, D. H.; Webb, H. M.; Davidson, W. R.; Tourc, P.; Hopkins, H. P.; Moulik, S. P. and Jařagirdar, D. V. *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 1770 (1991).
133. Constantinides A. *Applied Numerical Methods with Personal Computers*. Mc Graw-Hill New York. (1987) Capítulo 7.
134. Vogel, A. I. *A text-book of practical Organic Chemistry*. 3th. edition. Longman Group limited. London (1956).