

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

**Estudio Teórico de Bases de Schiff Coordinadas a Ni(II)
por el Método EHMO**

TESIS

**Que para obtener el grado de Doctor
en Química (Química Inorgánica)**

Presenta el

M. en C. Roberto René Salcedo Pintos

MEXICO, D.F.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

1988



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 esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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

RESUMEN

Algunos compuestos de bases de Schiff coordinadas a metales de transición como Co, Cu o Ni presentan geometrías de cuadrado plano en el entorno al átomo metálico, pero la molécula completa puede sufrir desviaciones respecto a un plano total que pueden ser en forma de escalón o de paraguas. Se han propuesto algunas explicaciones para este comportamiento, entre ellas la de Holm sugiere que la desviación surge debido al volumen del sustituyente que pueda haber sobre el átomo de nitrógeno del ligante, mientras mayor sea este sustituyente, mayor es la desviación. Por otro lado, Waters presenta una explicación en la que propone que el fenómeno se debe en parte a efectos electrónicos provocados por la presencia de anillos aromáticos, dobles ligaduras o densidades de carga dentro de la molécula, además de los efectos sugeridos por Holm.

En el presente trabajo se realizaron cálculos teóricos por medio del método EHMO sobre diversos compuestos de Ni(II) unidos a diferentes bases de Schiff como salicilaldimina y naftilaldimina, con el objeto de dar una base relativamente cuantitativa sobre las dos proposiciones mencionadas. Muchos de los resultados que se obtienen presentan cierta congruencia con las afirmaciones de los investigadores citados y se obtienen nuevas conclusiones acerca de los factores que dan lugar a las distorsiones dentro de esta clase de compuestos.

ABSTRACT

Some Schiff bases bind to transition metals such as Cu, Co or Ni show planar square geometries in the metallic atom environment. However the full molecule can suffer deviations from the planar shape in step or umbrella forms. Some explanations have been suggested for this behavior. Holm has suggested that the bulkiness of the nitrogen substituent plays the main role in the reason for the change in geometry, the larger the substituent the larger deviation. On the other hand, Waters presents an electronic explanation i.e. the presence of aromatic rings, double bonds or charge densities can also be important on the reasons for distortion.

In this work we made theoretical calculations at level EHMO on several Ni(II) bis-Schiff base compounds with ligands such as salicylaldehyde and naphthaldehyde, with the scope of obtaining a quantitative base on the two propositions above-mentioned. Some of the results are in agreement with the arguments of both authors and we get new evidences about the distortions on this kind of compounds.

INDICE

INTRODUCCION.....	1
I. ANTECEDENTES.....	6
I.1. Definicion.....	6
I.2 Algo de Historia.....	6
I.3 Metodos de Preparacion.....	6
I.4 Estructuras Generales.....	9
I.5 Factores que Afectan la Estructura.....	14
I.6 Complejos bis-Bidentados de Me-Salicilaldimina-Ni(II).....	20
I.7 El Metodo Extended Huckel.....	27
II. PROPOSITO DEL ESTUDIO Y METODOLOGIA.....	34
II.1 Planteamientos.....	34

II.2 Metodologia.....	39
III. RESULTADOS Y DISCUSION I	
PROPOSICION DE FACTORES ELECTRONICOS DE WATERS.....	43
III.1 Datos Estructurales.....	43
III.2 Resultados EHMO y Discusion.....	48
IV. RESULTADOS Y DISCUSION II	
PROPOSICION DE FACTORES ESTERICOS DE HOLM.....	70
IV.1 Objetivos.....	70
IV.2 Isomeros de Ni(me-sal)2.....	71
IV.3 Calculos con Diferentes Sustituyentes Sobre Nitrogeno.....	94
V. CONCLUSIONES.....	103
VI. BIBLIOGRAFIA.....	106

**ESTUDIO TEORICO DE BASES DE SCHIFF COORDINADAS A NI(II)
POR EL METODO EHMO.**

INTRODUCCION

Dentro del contexto del estudio e investigación sobre complejos de bases de Schiff existe un conjunto de compuestos muy importante con características especiales que los hacen objeto de interés particular. Estos han sido de gran importancia dentro del estudio de la química de coordinación debido a que algunos de ellos han tenido utilidad como catalizadores, otros pueden servir como modelos biológicos y en general son de interés académico por la gran diversidad de modelos estequiométricos y de enlace que presentan. Los compuestos que trataremos en este estudio (1,2) tienen la forma general mostrada en la figura 1.

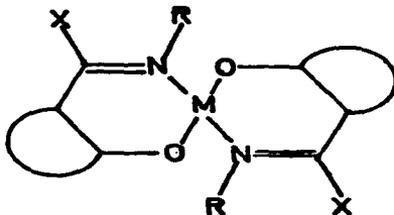


Figura 1. Estructura General de Bases de Schiff Coordinadas a Metales de Transición.

Este tipo de moléculas presentan distorsiones respecto a la planaridad y pueden llevar a conformaciones escalonadas, en forma de paraguas o inclusive tetraédricas, como las que se observan en la figura 2 viendo lateralmente las moléculas en donde M es el metal central.

Existe una gran cantidad de reportes acerca de complejos de bases de Schiff, inclusive se ha recabado la información de estudios de rayos X sobre muchos de los compuestos que se han preparado (2), sin embargo la mayoría de las explicaciones que se han brindado respecto a la geometría de ellos se basan en argumentos cualitativos y no existe hasta el momento una metodología que permita explicar y predecir un comportamiento dado en forma cuantitativa.

Se ha sugerido (1) que la naturaleza específica del sustituyente R puede ser un factor que gobierne la posible distorsión de la molécula. De este modo cuando se tiene un sustituyente R grande (3 átomos de carbono o más) se espera una distorsión escalonada y cuando R es pequeño (menos de tres átomos de carbono) se encuentra en casi todos los casos geometría plana, ambas conformaciones se pueden apreciar en la figura 2.

Por otro lado también se ha sugerido (3) que además de estos efectos los cambios o variaciones en el entorno electrónico provocados por la presencia de anillos aromáticos o

zonas de riqueza o deficiencia electronica pueden dar lugar a modificaciones estructurales como los de la figura 2.

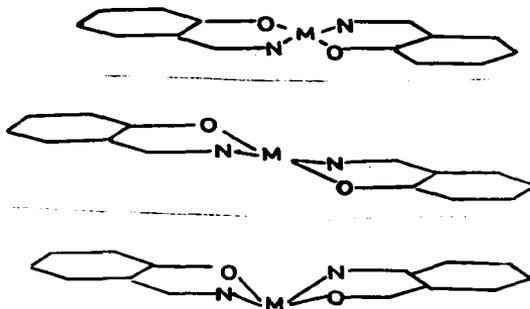


Figura 2. Posibles distorsiones: Plana, escalonada o paraquas.

La distorsion observada en la figura 2 no es la unica que se puede presentar, como ya se menciona se ha observado la forma de paraquas y tambien puede haber desviaciones respecto a la planaridad del anillo quelato de tal modo que para el conjunto NO-M-NO se presente un tetraedro y no un cuadrado plano, este aspecto no se considerara en el presente estudio.

Los compuestos de Ni(II), principalmente los de salicilaldimina han sido objeto de estudio en particular, el interes ha surgido debido a que Willis y Mellor (4) encontraron que para los compuestos donde R es hidroxilo o metilo que son solidos diamagneticos, las soluciones en cloroformo o piridina de estos compuestos presentan comportamiento paramagnetico

dependiente de la concentracion del complejo.

Cuando la base de Schiff se deriva de hidroxinaftaldehido, se pueden presentar tres isomeros dependiendo de cual sea la forma de sustitucion de los anillos aromaticos. cabe hacer notar que existe menos informacion sobre estos compuestos que para los de salicilaldiminas, ademas, debido a la presencia de diferentes sistemas de aromaticidad de cada uno de los isomeros hay cambios en el flujo electronico y por ello estos compuestos pueden ser un buen modelo para el estudio de diferencias electronicas y su influencia en la geometria de los complejos que forman al coordinarse a un metal.

El presente trabajo tiene los siguientes objetivos:

a). Analizar cualitativamente las características químicas, físicas y espectroscópicas de algunos compuestos representativos de complejos de bases de Schiff bidentados coordinados a Ni(II).

b). Hacer una comparación sobre las dos explicaciones cualitativas acerca de las diferencias de geometria que se han propuesto hasta la fecha (1,2,3) y ver como se complementan una y otra.

c). Mostrar diversos resultados de calculos teoricos EHAMO (Extended Hückel Molecular Orbital) que se realizaron para

ciertas estructuras dentro de este grupo de compuestos.

d). Discutir los resultados obtenidos con base en las explicaciones propuestas.

e). Proponer una explicación alternativa con base a diversos argumentos desarrollados durante la interpretación de los resultados.

Ademas se hara una somera discusion sobre la metodologia que se siguio para el uso del metodo Extended Hückel, sus ventajas y limitaciones, las adaptaciones que requirio y sobre todo la importancia de una parametrizacion adecuada y la eleccion de las mejores opciones de programa.

En el presente trabajo se presentan resultados que pretenden dar una alternativa a una serie de interrogantes que han planteado algunos grupos de investigacion en diversas partes del mundo; se han obtenido valores relativos de diversos parametros como cargas netas, poblaciones electronicas o diagramas de orbitales moleculares que permitan establecer una racionalizacion acerca del problema y con los que se encuentran acuerdos con las proposiciones anteriores, sin embargo es de hacerse notar que la racionalizacion planteada aqui solo ha considerado un metal, un trabajo interesante para el futuro seria el realizar una labor similar en otras series de compuestos con diferentes metales.

I. ANTECEDENTES

I.1 Definición

Las bases de Schiff son aquellos compuestos que contienen el grupo azometino (-C=N-) y se forman normalmente al combinar una amina primaria con un compuesto carbonílico típico. Las bases que son efectivas como ligantes coordinantes contienen otro grupo funcional (muchas veces -OH) suficientemente cercano al sitio de coordinación para formar anillos de cinco o seis miembros al quelatarse con el metal.

I.2 Algo de Historia

En 1840 Etting (5) aisló unos cristales verde oscuro al hacer reaccionar acetato cúprico, salicilaldehído y amoníaco acuoso, obteniendo un compuesto cuya estructura se observa en la figura 3.

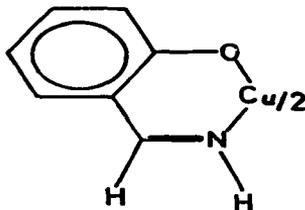


Figura 3. Compuesto preparado por Etting (5).

Schiff (6,7) aisló los análogos con R-fenilo y arilo en 1869 estableciendo la estequiometría 1:2 metal ligante. Delépine (8) preparó en 1884 los análogos con R-metilo y bencilo por la reacción entre acetato metálico, salicilaldehído y aminas primaria en alcohol.

En 1931 Pfeiffer y sus colaboradores (9-21) sistematizaron el estudio de estos compuestos y sintetizaron una cantidad enorme de complejos metálicos de bases de Schiff y sus productos de sustitución.

En el mismo año Dubsy y Sokól (22) aislaron N,N'-bis (saliciliden)etilendiamino Cu(II) y Ni(II) y propusieron correctamente la estructura cis que se muestra en la figura 4.

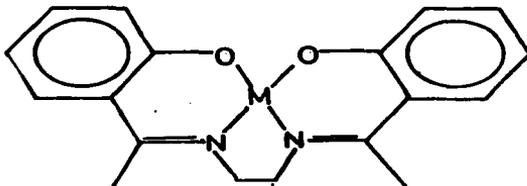


Figura 4. Compuesto preparado por Dubsy y Sokól (22).

A fines de la década de los cincuenta y principios de los sesenta cuando la técnica, novedosa para aquella época, de cristalografía de rayos X tenía sus primeros grandes

éxitos, dos grupos, el de Sacconi en Italia (23) y el de Lingafelter en los Estados Unidos (24) sistematizaron el estudio por cristalografía de rayos X de gran cantidad de complejos de Cu(II) de bases de Schiff derivados de salicilaldimina. Muchas de las estructuras que se discutieron después respecto a sus cambios peculiares en geometría (2) se deben a ellos.

Posteriormente los grupos de Holm (1,2) y Waters (3) publicaron revisiones en las que se asentaron las primeras proposiciones cualitativas para explicar el comportamiento anómalo sobre las geometría plana o distorsionada de este tipo de compuestos.

En la actualidad se siguen sintetizando compuestos que pertenecen a esta familia (25) y la investigación acerca de sus propiedades ha tomado diferentes rumbos (26,27). Como ya se mencionó algunas de estas sustancias tienen aplicación en diferentes campos de la química, por ello la investigación acerca de ellas no ha perdido actualidad.

I.3 Métodos de Preparación

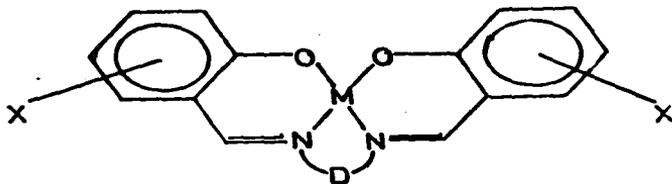
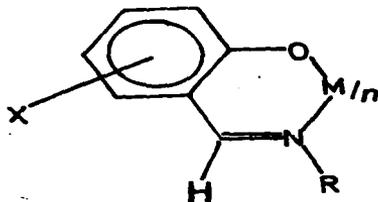
Se han empleado tres procedimientos de síntesis principalmente(28):

- a). Reaccion del ion metálico y la base de Schiff en presencia de una base como hidroxido o acetato.
- b). Reaccion de una amina primaria con el complejo metálico de bis o tris salicilaldehido.
- c). Reaccion de templado.

De estos procedimientos el más ampliamente usado ha sido el b). que es el mismo que desarrolló Schiff (6), sin embargo el metodo c). ha alcanzado cierta popularidad en los últimos tiempos ya que los rendimientos tienden a ser mejores (alrededor de 95%).

1.4 Estructuras Generales

Hasta la fecha se han preparado cientos de complejos metálicos en los que aparecen bases de Schiff como ligante, entre todos ellos, aquellos derivados de salicilaldiminas son los más importantes y los más estudiados, presentándose en dos estructuras generales que se muestran en las figuras 5 y 6.



Figuras 5 y 6. Estructuras Generales de bases de Schiff

En general en el desarrollo del presente estudio se ha adoptado la convencion de Holm para referirse a los complejos involucrados evitando usar la nomenclatura sistemática de la IUPAC y simplemente llamando a los compuestos bis(N-R-salicilaldimino)M(II) o bis(N-R-salicilaldimino)DM(II) en cada caso.

Hasta hace algunos años se conocían compuestos correspondientes a las estructuras generales mostradas anteriormente conteniendo casi todos los metales de transición a excepción de Re, Ru, Os, Rh, Ir, Ag, los lantánidos y los actínidos (se conocían de U y Th), sin embargo en los últimos años ha habido una gran inquietud por llenar los huecos y en recientes investigaciones se ha informado la preparación de ciertos compuestos de Tc y Re (29,30) que aunque no son cuadrados como los de las estructuras generales aquí mostradas (el de Re es octaédrico con otros sustituyentes), presentan el ligante quelato salicilaldimina.

Un grupo importante que no se ha mencionado hasta el momento es el de compuestos termocromicos que son aquellos complejos que pueden variar su geometría y su coloración dependiendo de la temperatura o que presentan distorsión tetraédrica. Yamada (31) publicó una revisión en la que describió las conversiones o interconversiones que pueden sufrir diversas salicilaldiminas de Cu(II) o Ni(II) con cambios de temperatura y encontró que el comportamiento puede deberse a la naturaleza del sustituyente R y los posibles sustituyentes en el anillo aromático (R') o sobre el carbono-7 (X), pero lo más interesante en su análisis es que mientras R tiende a ser mayor de tamaño y X es un halógeno al someter compuestos aproximadamente planos a cambios térmicos se pueden aislar estructuras tetraédricas o pseudotetraédricas. Sin embargo no se mencionan en ningún momento las formas

escalonadas y se debe hacer mencion de que para estos casos se considera importante la influencia de X.

La primera investigacion importante respecto a estructuras de complejos de bases de Schiff por medio de argumentos basados en grupos espaciales, determinaciones de densidad y consideraciones de empaquetamiento de celda cristalina se debe a Stackelberg (32), en este trabajo el autor obtuvo de manera deductiva gran parte de sus parametros moleculares y todos ellos han sido verificados posteriormente por otros grupos de investigacion como el de Sacconi y el de Lingafelter que ya han sido citados, existe un excelente resumen acerca de el trabajo de Stackelberg (33) en el que se muestran de manera abreviada sus argumentos.

Como se menciona en la introduccion los compuestos que tienen como ligante naftaldehido han sido poco estudiados por medio de cristalografia de rayos X, se conocen tres isomeros del ligante libre que son los que se observan en las figuras 7, 8 y 9.

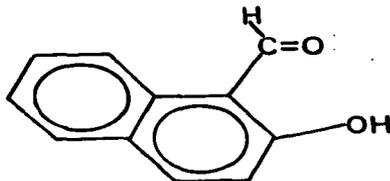


Figura 7.

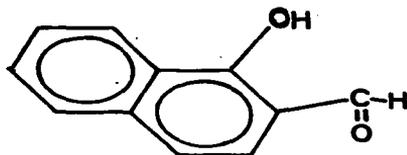


Figura 8

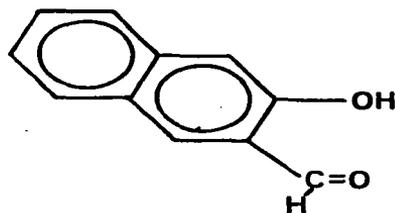


Figura 9.

Los isomeros que aparece en las figuras 7 y 8 contiene los ligantes denominados 2-hidroxi-1-naftaldehido y 1-hidroxi-2-naftaldehido, mientras que aquel que aparece en la figura 9 recibe eel nombre de 3-hidroxi-2-naftaldehido, cuando estos compuestos se convierten en iminas se encuentra una conformacion similar y ahora se denominan 2-hidroxi-1-naftaldimina, 1-hidroxi-2-naftaldimina y 3-hidroxi-2-naftaldimina respectivamente. Al coordinarse al metal los dos primeros isomeros dan lugar a un flujo electronico hacia el ciclo de quelato que se esperaria que fuera equivalente, por lo que de aqui en adelante solo se hara mencion a un isomero, el del complejo proveniente del isomero 2-hidroxi-1-

naftaldimina. quedandonos solo dos isomeros que citaremos como isomeros 1,2 o 2,3 de naftaldimina.

Respecto a datos estructurales acerca de este grupo de compuestos, se conocen muy pocas citas, mas para el isomero 1,2 (34,35,36) que para el 2,3 (36,37) y no existe ninguna sistematización formal para su estudio.

I.5 Factores que Afectan la Estructura.

Hasta la fecha existen principalmente dos estudios sistematicos, que tratan de encontrar explicaciones adecuadas respecto a los cambios estructurales de estos compuestos y sus diferencias en comportamiento quimico, además de la revision sobre diversos métodos físicos que se han aplicado a estas especies, estos estudios se deben a Holm (1,2) y a Waters (3), las dos proposiciones son presentadas a continuacion:

A). Proposición de Holm.

El tipo de compuestos sobre los que Holm realizo su estudio corresponden a la categoria de salicilaldiminas, la forma general de este tipo de compuestos se observa en la figura 10.

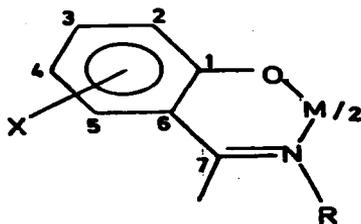


Figura 10. Estructura General de compuestos citados por Holm.

La proposición de Holm dice que la estructura molecular detallada puede depender de la naturaleza específica del sustituyente R. Cuando R es pequeño, por ejemplo OH o H, los complejos de níquel son esencialmente planos, en cambio al aumentar el volumen de R los compuestos tienden a romper la planaridad, en ambos casos se obtiene configuración trans.

Sin embargo un caso en el que no se cumple este principio es cuando $R = \text{Me}$ ya que se pueden presentar dos geometrías, una plana (38) y otra escalonada (39). En la forma escalonada el grupo C7-N-R se desplaza respecto al plano del anillo de benceno haciendo un ángulo de 13° (valor de difrac-

cion de rayos X), al parecer las desviaciones segun Holm pueden deberse a una disposicion trigonal de los grupos alrededor del nitrogeno donador produciendo diferentes grados de interacción esterica del grupo R con hidrógenos adyacentes o inclusive con el átomo de oxígeno de la otra mitad de la molecula.

Cuando se tienen sustituyentes R voluminosos se presenta la desviacion escalonada o inclusive puede llegar a dar fuertes desviaciones pseudotetraedrales como en el caso del análogo con R = i-Pr en el que se presentan dos planos de salicilaldimina que forman un angulo de 82°.

En estado solido puede presentarse una energia de malla, que puede producir efectos energeticos adicionales aunque esta no es facil de cuantificar ya que la energia libre entre dos formas de un compuesto de este tipo ha sido determinada experimentalmente y es menor a 1 kcal/mol (40), una diferencia taan pequeña daría lugar a valores muy aproximados para la red cristalina dentro de un ciclo de Born-Haber.

Schumann y Elias realizaron un trabajo en el cual midieron la cinetica de la reaccion de sustitucion del ligante en diversos compuestos de salicilaldimina (41) por otros ligantes bidentados (β -dicetonas, 8-hidroxiquinolina) y encontraron el equilibrio:

plano <---> tetraedro

que se encuentra desplazado hacia el tetraedro cuando R es muy grande. Este fenomeno se encuentra en concordancia con la proposicion de Holm ya que a mayor volumen del sustituyente se presenta mayor distorsion.

B). Proposición de Waters.

Waters realizo su estudio tomando como compuestos modelo varios de la familia de salicilaldiminas al igual que Holm, con la particularidad de que su analisis se bajo casi exclusivamente en compuestos de Cu(II).

Waters parte de una proposicion concreta, la planaridad de estos compuestos o su desviacion respecto a esta debe estar gobernada por efectos electronicos principalmente.

La base de su proposicion se puede desglosar en tres suposiciones diferentes:

a). El flujo electronico tiene un efecto total sobre toda la molecula.

b). Cualquier aumento en la entrada de electrones a la

molécula (cambios de sustituyentes, variación de la aromaticidad) se relacionan con la conjugación del agente que provoca la variación con todas las especies involucradas en la molécula.

c). La redistribución electrónica provocada por cualquier desplazamiento de electrones se manifiesta en pequeños cambios geométricos a través de toda la molécula.

Muchos de los argumentos que utiliza Waters se basan en análisis de cargas, diferencias de comportamiento ácido-base y variaciones en la hibridación de los átomos cercanos al ion metálico, por ejemplo, él sugiere que cuando la entrada de electrones desde el anillo aromático es pequeña, la hibridación del oxígeno tiende a ser sp^2 lo cual provoca que el enlace entre Cu y O se vuelva rígido y no haya mucha posibilidad de desviaciones hacia la geometría escalonada, por otro lado si se presenta enriquecimiento electrónico desde el anillo aromático la hibridación del O tiende a ser sp^3 y el enlace se vuelve flexible favoreciendo la posibilidad de obtener geometría escalonadas. Waters sugiere también que en compuestos escalonados el traslapamiento orbital entre el metal, el oxígeno y el carbono-2 debe aumentar por un efecto como el que se aprecia en la figura 11, donde los orbitales del átomo metálico pueden interactuar ligeramente con los orbitales del carbono vecino al átomo de oxígeno.



Figura 11. Arreglo Orbital propuesto por Waters.

El trabajo de Waters es interesante y puede aclarar ciertas interrogantes respecto a uno u otro comportamiento, sin embargo adolece de un defecto, todas sus proposiciones son cualitativas y no presenta una metodología que sea capaz de reforzar sus argumentos a pesar de citar diversos datos experimentales (distancias de enlace, barreras termodinámicas de rotación de ligantes aislados, cargas, etc.)

Además de estos estudios, Calvin y Wilson (42) realizaron un estudio en reacciones de hidroxialdehidos de Cu(II), a pesar de no referirse a bases de Schiff, este estudio es importante ya que sugieren una relación directa

entre la constante de estabilidad y las formas resonantes de los anillos aromáticos. Para complejos de naftolato ellos encontraron un comportamiento que sigue el orden Cu-1,2-naf > Cu-sal > Cu-2,3-naf. En un estudio relacionado Fernández y sus colaboradores (43) encontraron una serie de complejos de naftildimina y salicilaldimina en los que la longitud de enlace Ni-N sigue el mismo ordenamiento:



I.6 Complejos bis-Bidentados de Me-Salicilaldimina-Ni(II)

Willis y Mellor (4) observaron que los compuestos bis-Bidentados de R-Salicilaldimina-Ni(II), donde R = OH, Me. Siendo sólidos diamagnético al estar en solución tanto de piridina como de cloroformo presentan un comportamiento paramagnético.

Al parecer el origen del paramagnetismo no depende de la naturaleza del disolvente, ni tampoco de la misma presencia de este. Inicialmente se propuso que debían de existir en solución tanto la forma plana (diamagnética) como la forma tetraédrica (paramagnética) (4,44,45) y esta proposición adquirió certidumbre cuando se encontró por medio de desplazamientos de contacto isotrópico en resonancia magnéti-

ca nuclear protonica el equilibrio:

polimero \leftrightarrow monomero plano \leftrightarrow monomero tetraedrico
(paramag.) (diamag) (paramag)

Para complejos de salicilaldimina (46) y de naftaldimina (47), el uso de resonancia magnetica nuclear ha sido una herramienta importante en el estudio de equilibrios de este tipo. En investigaciones recientes en las que se ha utilizado resonancia de ^{13}C y dicroismo circular (48,49) para estudiar las diferentes conformaciones que pueden tomar en solucion algunos complejos de naftilaldimina se encontro una nueva conformacion estable en forma de paraguas como la que se mostro en la introducción.

Tambien se han encontrado otras evidencias de comportamientos diferentes cuando se varia el sustituyente R. Holm y Sacconi (50,51) estudiaron una serie de compuestos de salicilaldimina en la que se tienen diferentes sustituyentes aromaticos en R y encontraron que cuando R es un anillo orto-sustituido se presenta diamagnetismo tanto para la solucion como en estado solido, si R es un anillo para-sustituido, entonces se tiene un solido diamagnético pero una solucion paramagnética y cuando R es un anillo meta-sustituido se tiene comportamiento paramagnético tanto en solucion como en estado solido. A pesar de que no se pudieron obtener cristales de estos compuestos por lo que no fue posible un

estudio por cristalografía de rayos X, se determinaron sus pesos moleculares obteniéndose evidencia de que la causa del paramagnetismo es la formación de polímeros.

Los mismos autores realizaron otro estudio en el que se utilizaron las técnicas de rayos X en polvos, espectroscopia de reflectancia y medida de susceptibilidad magnética (52,53) para estudiar series de compuestos en los que se tenían como sustituyente R compuestos alifáticos de dos clases, de cadena abierta ramificada y de cadena cerrada. En el caso de los compuestos de cadena abierta se presenta paramagnetismo en solución y un equilibrio entre la forma plana y la tetraédrica el cual se desplaza hacia la tetraédrica conforme aumenta el tamaño del sustituyente siendo esta la evidencia para el comportamiento paramagnético. En contraste los compuestos con sustituyente de cadena cerrada tienen comportamiento diamagnético y geometría esencialmente plana.

La interconversión entre las formas plana, tetraédrica e inclusive octaédrica (cuando existe asociación intermolecular o cuando el sustituyente sobre nitrógeno tiene un extremo activo coordinante) se presenta en muchos de los trabajos que se citan (44,45,46,47), pero además este equilibrio por sí solo ha sido estudiado. Holm y sus colaboradores encontraron (54) para un compuesto donde R es $\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{OCH}_3$ la presencia de especies planas, tetraédricas y octaédricas juntas en la misma solución de cloroformo a

diferentes temperaturas dentro del intervalo -40 a 50°C . La especie octaédrica es dominante a baja temperatura mientras que la plana y la tetraédrica se encuentran preferentemente a alta temperatura. Por lo tanto la especie octaédrica se forma cuando las moléculas discretas tienen menos movimiento y tienden a acercarse y asociarse.

Sacconi ha publicado una revisión (55) en la que recoge gran parte de la información sobre su trabajo respecto a compuestos de bases de Schiff coordinadas a diferentes metales a lo largo de muchos años, en ella dedica mucha atención a mostrar una de sus principales aportaciones que es el estudio del equilibrio plano \leftrightarrow tetraedro.

En la época en la que Willis y Mellor descubrieron el comportamiento paramagnético en solución para compuestos con $R = \text{Me}$, OH se sugirió que una perturbación axial débil de las moléculas del disolvente de los complejos planos podían llevar a un estado de triplete que condujera al paramagnetismo (56,57). Esta explicación junto con la que se citó anteriormente de las interconversiones de geometría serían congruentes con el efecto observado de disminución de la susceptibilidad magnética al aumentar la temperatura (45,58) pero requieren que las propiedades magnéticas y espectroscópicas sean independientes de la concentración del soluto a una temperatura dada.

El estudio por medio de espectro ultravioleta-visible de estos compuestos ha sido de utilidad ya que se obtienen ciertas bandas correspondientes a transferencias características en diferentes estructuras (59) sin embargo estas bandas son en la mayoría de los casos debidas a transferencias de carga. Maki (60) logro obtener bandas de bajo valor de coeficiente de extincion para compuestos similares pero es dificil la asignacion en compuestos tan complicados. Con respecto a esto el cálculo teorico puede ser de gran utilidad ya que permite tener un diagrama de orbitales moleculares que es de mucha utilidad para asignar bandas oscurecidas por transferencias de carga.

Posteriormente se encontro que $\text{Ni}(\text{Me-sal})_2$ no obedece la ley de Beer en la region del ultravioleta (61). Un estudio detallado de la susceptibilidad magnetica de este compuesto en cloroformo y benceno a 297°K demostro que hay definitivamente un incremento importante en el momento magnetico al incrementar la concentracion. por ejemplo en benceno $\mu = 1.34 \text{ B.M. (0.0247M)}$ y $2.23 \text{ B.M. (0.083M)}$ (62). Este resultado lleva a la conclusion que el comportamiento paramagnetico anomalo de $\text{Ni}(\text{Me-sal})_2$ se debe a un equilibrio entre el monomero plano y alguna otra especie asociada en la que se encuentra uno o mas iones paramagneticos. El analogo en el que $\text{R} = \text{OH}$ deberia presentar un comportamiento similar. sin embargo no existe evidencia concluyente al respecto debido a la baja solubilidad del complejo.

Se han detectado cambios de comportamiento diamagnético a paramagnético en fase sólida para $\text{Ni}(\text{Me-sal})_2$. El compuesto al sintetizarse es un sólido verde cristalino con comportamiento diamagnético en el intervalo $100\text{-}350^\circ\text{K}$ (63). Si se calienta esta sustancia por arriba de 450°K se forma un material sólido color verde pálido paramagnético insoluble en disolventes no polares que obedece la ley de Curie con $\mu = 3.45$ B.M. en el intervalo $293\text{-}473^\circ\text{K}$ (64). Por otro lado, otros autores calentaron el producto verde cristalino en solución de bifenilo hasta una temperatura de 473°K y obtuvieron un sólido amorfo con apariencia de terciopelo el cual tiene el mismo análisis elemental que el sólido verde cristalino y que obedece la ley de Curie con $\mu = 3.1$ B.M. (63,65). la interpretación que se ha dado a todo esto es que la forma amorfa con apariencia de terciopelo es un polímero de la misma sustancia en el que los átomos de níquel adoptan una geometría octaédrica que es capaz de dar el estado triplete necesario para justificar el comportamiento paramagnético.

Este polímero ha sido propuesto en otros estudios (65) y el modo por el cual se asocian las moléculas discretas que se ha sugerido se puede apreciar en la figura 12.

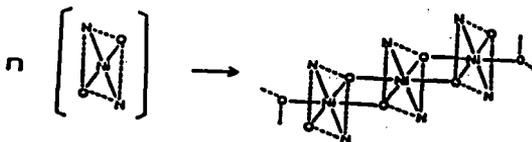


Figura 12. Polímero formado por unidades discretas de $\text{Ni}(\text{Me-sal})_2$

Se ha sugerido que la forma verde pálido puede estar constituida por dimeros discretos o fragmentos pequeños del polímero total, desafortunadamente todas estas proposiciones no han podido ser corroboradas ya que no se ha podido obtener algún cristal de alguna de estas formas del compuesto para realizar un estudio por cristalografía de rayos X. Además se han intentado experimentos similares en especies donde $\text{R} = \text{H}$, OH , n -alquilo y no se han obtenido sólidos paramagnéticos.

Una información adicional sobre el compuesto donde $\text{R} = \text{Me}$, es que Caporusso y sus colaboradores han utilizado el isomero con geometría plana durante muchos años como catalizador específico en algunas reacciones orgánicas (66), el comportamiento de este compuesto será de utilidad en una discusión

posterior.

I.7 El Metodo Extended Hückel.

El modelo de Hückel, es un metodo semiempirico por aproximacion de electrones π que fue desarrollado en la decada de los 30's pensando en calculo de moleculas organicas en las que aparecen nubes electronicas deslocalizadas y que no toma en cuenta el esqueleto de enlaces localizados de tipo σ (67). Este metodo denominado HMO gozo de cierta popularidad hace algunos años, pero la limitacion de despreciar los electrones σ aunado al hecho de calcular unicamente moleculas organicas planas (de este trabajo fue de donde surgio la famosa regla de Hückel $4n+2$) hace que el campo de aplicacion sea muy reducido de modo que este metodo poco a poco ha ido cayendo en desuso para trabajos de investigacion pero conservando su indiscutible valor academico.

Sin embargo en 1952 Wolfsberg y Helmholtz (68) plantearon una metodologia por medio de la cual el metodo de Hückel podia extenderse para considerar electrones σ de moleculas organicas, este planteamiento fue retomado por Hoffmann (69) en 1962-1963 dando lugar al desarrollo del metodo Extended Hückel (EHMO). A partir de la decada de los 70's Hoffmann adapto su metodo para el estudio de compuestos que incluyeran

elementos con orbitales d (70) y a partir de entonces ha sido ampliamente utilizado y su aplicacion ha sido tan grande en los ultimos quince años que seria dificil citar todas las referencias en las que de una manera u otra el metodo ha intervenido.

Se debe hacer notar que a pesar de su amplia aplicacion y popularidad, nadie ha publicado una revision acerca del metodo especifico o de la forma de aplicarlo a algun problema concreto. El metodo se ha convertido en una herramienta muy socorrida por diversos grupos de investigación para el estudio de compuestos de todo tipo pero principalmente para compuestos de metales de transición sean organometálicos o de coordinacion y ultimamente para compuestos de lantanidos (71), actinidos (72) y estado solido de diversos compuestos inorgánicos (73).

La descripcion del metodo es la siguiente; primero al igual que en otros modelos se hace una expansion de orbitales moleculares como una combinación lineal de orbitales atómicos de valencia (74) como se aprecia en la ecuacion 1.

$$\psi = \sum c_i \phi_i$$

(1)

Despues se encuentran los valores de la integral de traslapamiento S_{ij} y la integral Coulombica H_{ij} como se puede apreciar en las ecuaciones 2 y 3.

$$S_{ij} = \int \psi_i^* \psi_j d\tau \quad (2)$$

$$H_{ij} = k'S_{ij}(H_{ii}+H_{jj})/2 \quad (3)$$

Hasta 1978 el valor de k' era simplemente 1.75, pero despues de un trabajo muy importante de Ammeter, Burgi, Thibeault y Hoffmann en ese año (75) la k' se empezó ha estimar por medio de la ecuacion 4 que busca dar mayor peso a los orbitales d cuando intervienen en un enlace.

$$k_{ij}' = k + \Delta^2 + \Delta^4 (1 - k) \quad (4)$$

donde k sigue teniendo el valor de 1.75 pero ahora k_{ij} tomara valores diferentes dependiendo del valor de Δ que esta dada por.

$$\Delta = H_{ii} - H_{jj}/H_{ii} + H_{jj} \quad (5)$$

y en cada combinacion de integrales coulombicas se tendran resultados especificos para cada caso.

Con esto se obtienen los valores fuera de la diagonal del determinante secular de Hückel que tiene la forma siguiente:

$$\sum |H_{ij} - \epsilon S_{ij}| c_{ij} = 0 \quad (6)$$

Y entonces ya se pueden calcular eigenvalores que junto

con los coeficientes de las funciones de onda se usan para obtener diversos resultados así como para el análisis de ocupación orbital de Mulliken, es conveniente aclarar que las integrales coulombicas H_{ii} no las calcula, sino que forman parte de la parametrización inicial y son valores que se estiman a partir de datos experimentales de potenciales de ionización y afinidades electrónicas de átomos libres.

Una ventaja del EHMU es que no es iterativo como los métodos de Pariser-Parr-Pople (CNDO, INDO, etc.) (76) o los métodos de Dewar (MINDO, MNDO, A1) (77) de tal modo que el determinante secular se plantea una sola vez, así aunque el número de funciones base sea muy grande no consume el tiempo de procesador de cómputo que consumen los métodos mencionados anteriormente. Sin embargo en este punto se deben mencionar dos limitaciones generadas por la misma naturaleza no-iterativa del cálculo simple EHMU; en primer lugar no es posible realizar optimizaciones de geometría por criterio de mínima energía y en segundo lugar los valores de energía electrónica no son comparables directamente con resultados termodinámicos (78) y se debe tener la precaución de utilizarlos solo de forma relativa entre especies muy parecidas.

Otra ventaja que tiene el método es que puede considerar orbitales d e inclusive f (71,72) vacíos u ocupados considerando la contracción por enlace o la contracción lantánida

por medio de una expansion doble como la que se muestra en la ecuación 7.

$$\psi = N^{\text{nd}-1} (C1e^{\zeta1*r} + C2e^{\zeta2*r}) \quad (7)$$

El metodo EMMO sigue bajo desarrollo, se ha informado de diversas modificaciones o adaptaciones para problemas particulares y su versatilidad es tanta que ya se conocen versiones de este para computadoras personales (79).

La utilidad del metodo se explica gracias al exito que a tenido para explicar problemas especificos dentro de diversos campos en quimica, algunos ejemplos de su aplicacion se encuentran en casos de investigacion de frontera como el estudio de acoplamientos de carbenos en las reacciones de metátesis olefinica (80,81) o el novedoso campo de la quimica de superconductores (82).

Existen algunos pocos metodos semiempiricos más que son capaces de resolver problemas en los que se encuentren involucrados elementos con orbitales d. Dos ejemplos serian el CNDO (76) o el Fenske-Hall (83), sin embargo en el primer caso se tiene un metodo iterativo y cuando aparecen muchos

elementos con orbitales d se presentan problemas para lograr la convergencia, en el segundo caso cuando el tamaño de las moléculas aumenta mucho se necesita una gran cantidad de tiempo de procesador lo cual hace su aplicación muy cara.

II. PROPOSITO DEL ESTUDIO Y METODOLOGIA

II.1 Planteamientos

Con base en las teorías acerca del comportamiento de ciertas base de Schiff coordinadas a Ni(II) y Cu(II) se plantea una serie de problemas específicos que pueden ser de utilidad para validar y complementar las proposiciones de Holm y Waters. La elección de ciertas estructuras para su estudio teórico y lo que se espera comprender de estos estudios se basa en los siguientes antecedentes.

Waters ha propuesto una explicación que se va a denominar "de factores electrónicos". Esta proposición considera que cualquier cambio en el flujo electrónico dentro de la molécula como un todo dará lugar a cambios en la geometría. De este modo se puede esperar que si se analiza una serie de compuestos en los que exista de un modo u otro modificaciones respecto a la distribución de electrones, cargas y ocupaciones orbitales se debería esperar que el cálculo de orbitales moleculares rindiera algún tipo de correlación.

Una forma de atacar el problema podría ser un estudio similar al realizado por Calvin y Wilson (42) en el que se encontrara un factor como las constantes de equilibrio que se pueda relacionar con diferentes efectos electrónicos. Esta proposición se muestra a continuación.

Como se menciona en el capítulo anterior existe una serie de compuestos preparados e identificados por Fernandez y sus colaboradores (43) que son adecuados para un estudio similar al de Calvin y Wilson cuyas estructuras se muestran en las figuras 13, 14 y 15 y los compuestos se denominan [1], [2], [3].

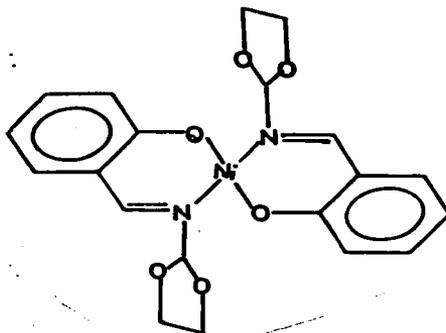


Figura 13. Compuesto [1]

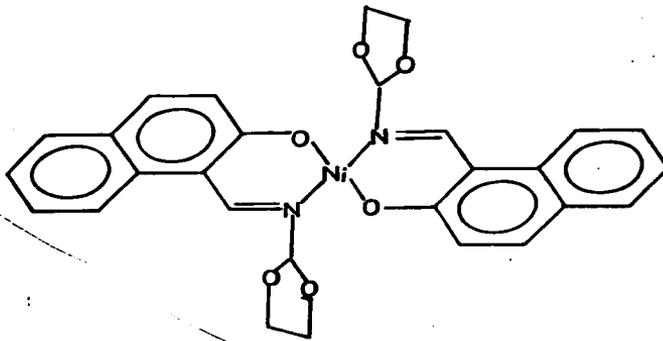


Figura 14. Compuesto [2]

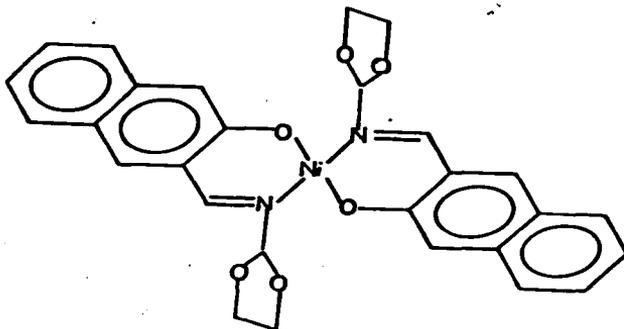


Figura 15. Compuesto [3]

Estas moléculas pueden incluirse en un estudio comparativo en el que se analice la causa de las diferencias en su estructura y en la longitud de enlace que se mencionaron en el capítulo anterior. Como se puede ver las tres moléculas presentan un sistema aromático, cada uno de ellos diferente debido a la diferente posición de los anillos en los dos isómeros de la naftilimina y al menor tamaño del anillo en el de salicilimina. Las diferencias de este grupo de moléculas se puede estudiar como un conjunto de complejos con diferentes ambientes electrónicos de tal modo que se puedan analizar de modo cuantitativo las proposiciones de Waters. En este punto los resultados que pueda rendir el método EHMO serán de gran importancia ya que este es capaz de resolver problemas en los que el entorno electrónico intervenga.

Por su parte Holm ha presentado una proposición que se puede denominar "de factores estéricos". Esta proposición considera que las moléculas van a presentar una u otra geometría y al mismo tiempo otro comportamiento químico y físico dependiendo de la naturaleza del sustituyente R en el átomo de nitrógeno.

En este caso el modo de probar la proposición puede parecer más sencillo ya que en la literatura existen muchas estructuras de salicilimidinas de Ni con diferentes R (1,2) a diferencia que en el caso de naftilaldimidinas. Teniendo todas estas estructuras se pueden proponer muchos cálculos sobre diversas moléculas y buscar en los resultados de estos algún tipo de correlación, sin embargo la solución no es tan sencilla ya que en este caso se requiere una solución que este relacionada con efectos estéricos y no es fácil encontrar un resultado que se pueda relacionar con dichos efectos, sin embargo se tiene un caso especial que puede ser de utilidad como se discute a continuación.

En el capítulo anterior se dedicó una sección entera a los antecedentes de la molécula $(Me\text{-salicilideno})_2Ni(II)$. Este compuesto tiene la característica especial de presentar varios conformeros de los cuales dos son unidades discretas con diferente geometría, una plana [4] y otra con distorsión

escalonada [5]. Estrictamente solo la plana cumpliria con la proposicion de Holm de tal modo que al encontrar una especie como la escalonada en la que no es aplicable dicha proposicion se abren dos posibilidades, la investigacion de la razon de que se presente la distorsion y la realizacion de calculos comparativos sobre especies muy parecidas que pueden rendir resultados confiables.

Por otro lado, si bien el estudio comparativo de compuestos con diferentes sustituyentes sobre el atomo de nitrógeno puede no ser muy ilustrativo, se pueden realizar calculos en los que unicamente se interpreten ciertos resultados en los que el metodo es particularmente confiable.

Con el metodo EHMO se obtiene informacion importante y muy confiable acerca del ordenamiento de niveles de energia y de la matriz de coeficientes de funciones de onda que es de utilidad para conocer las características de los orbitales y por lo tanto que tipo de enlaces se tienen en la molecula (84). Este puede ser un camino adecuado para realizar una comparacion cualitativa que pueda dar luz sobre algunas proposiciones de Holm.

El método EHMO es muy flexible, pero la obtencion de resultados adecuados depende en gran medida de una parametrización correcta. en la siguiente seccion se analizara la metodologia que se siguio y en ella quedara incluida una descrip-

cion de los criterios de parametrizacion.

II.2 Metodologia.

Como ya se menciona con anterioridad, el metodo EHMO no es capaz de realizar optimizaciones de geometria por criterio de minima energia, debido a esto en casi todos los casos de calculos moleculares se partio de la estructura de rayos X publicada en la literatura. Se presentaran alguno casos en los que se hicieron adaptaciones geometricas, en cada caso que se presente esta situacion, se aclarara el procedimiento que se siguio, pero es muy importante aclarar que nunca se utilizo un metodo de optimizacion de los que se conocen (como por ejemplo el de Davidon-Fletcher-Powell (85)).

Para adaptar las coordenadas fraccionarias de rayos X a coordenadas cartesianas se utilizaron los programas THETA y DIBUJO (86) que ademas fueron adaptados para obtener en la salida a disco el formato de entrada de EHMO. El primero de estos programas tiene la ventaja de poder generar la segunda mitad de una molecula con centro de inversion y en nuestro caso se utilizo este recurso ya que casi todas las moleculas calculadas presentan este elemento de simetria.

Se utilizo la version ICON8 del metodo EHMO (87), en todos los casos se utilizo la constante de Hückel $k = 1.75$ y también en todos los casos se utilizo la formula modificada

de Wolfsberg-Helmholtz para dar mayor peso a los orbitales d (75).

Los potenciales de ionización del estado de valencia H_{ii} así como los exponentes de Slater de los orbitales atómicos de valencia de todos los elementos se muestran en la tabla I.

Tabla I
Parámetros Extended Hückel

orbital	$H_{ii}(eV)$	exponentes	
		1	2
H1s	-13.60	1.300	
C2s	-21.40	1.625	
C2p	-11.40	1.625	
N2s	-26.00	1.950	
N2p	-13.40	1.950	
O2s	-32.30	2.275	
O2p	-14.80	2.275	
Ni4s	-8.86	1.825	
Ni4p	-4.90	1.125	
Ni3d	-11.50	5.75 (0.5683)	2.0 (0.6292)

Todos los valores de Hii a excepcion de los de Ni fueron tomados de valores citados por Hoffmann y se encuentran como parametros internos en el cuerpo del metodo EHM0 (69), los valores para los orbitales 4s y 4p de Ni son los que obtuvo Hoffmann por una iteracion de cargas (88), el valor del orbital 3d fue tomado de una aproximacion de Kohn-Sham realizada por Alberto Vela (43) para el problema particular presente (o sea un atomo de niquel rodeado por un entorno de N2O2 en posicion trans) ya que los parametros publicados para niquel (88) no eran capaces de reproducir adecuadamente el estado del metal dentro de los anillos quelato estudiados en el presente trabajo, los exponentes de Slater fueron tomados de Basch y Gray (89).

El programa ICONS original tenia dimensiones para permitir la definicion de cincuenta atomos de los cuales cuarenta pueden ser pesados y diez hidrogenos, varias de las especies que se calcularon tienen tamanos que exceden estas dimensiones hasta por mas del doble, por ello el programa fue adaptado para admitir hasta 120 atomos sin limitacion para pesados.

El programa original distribuido por GCPE esta escrito y compilado en una computadora IBM, en nuestro caso el programa debio adaptarse para compilar con la sintaxis de la computadora Bourroughs 7800 de la Unidad de Computo Academi-

co de la UNAM donde se desarrollaron los calculos.

Para algunos orbitales seleccionados se generaron diagramas de contorno a partir de los datos de funcion de onda que se obtienen del calculo EHMO, estos fueron obtenidos por medio del programa DIBEHMO (90) desarrollado y escrito por Alberto Vela y se procesaron a traves de la computadora Hewlett-Packard 3000 y el trazador Hewlett-Packard 7221T ambos equipos propiedad de la UAM-Iztapalapa.

III. RESULTADOS Y DISCUSION I. PROPOSICION DE FACTORES ELECTRONICOS DE WATERS.

III.1 Datos Estructurales

Como se menciona en el capitulo 2 para validar la proposicion de Waters se realizaron calculos sobre una serie de compuestos cuya longitud de enlace coincide con la del ordenamiento de constantes de equilibrio de Calvin y Wilson, la estructura de estos compuestos se mostro tambien en el capitulo 2, la tabla II muestra algunos datos fisicos para los tres compuestos.

Tabla II
Datos Fisicos de los Compuestos [1]-[3]

Compuesto	Color	P.F. (°C)	Prop mag	m/e	U(C=N)
[1]	verde	225-227	dia	470	1612
[2]	verde	257-259	dia	570	1617
[3]	cafe	>300	dia	desc.	1615

dia = diamagnetico

A partir de estos datos se pueden corroborar varias

características de los complejos, el diamagnetismo sugiere en primera instancia que el entorno del núcleo metálico es el de un cuadrado plano. Las relaciones masa carga (m/e) corresponden al ion molecular a excepción del compuesto [3] en el que no se pudieron obtener datos ya que descompone al entrar a la cámara de ionización del espectrómetro de masas, el patrón de fragmentación corresponde con el reportado previamente (91) y es congruente con la estequiometría 2:1 ligante-metal propuesta (5,6).

Se tienen estructuras de rayos X para todos los complejos bajo análisis, el compuesto [1] presenta dos conformeros dentro de la misma celda cristalina la única diferencia entre ellos se encuentra en la posición del anillo cetalico, en un caso el anillo es casi paralelo al plano quelato y en el otro se forma un ángulo grande entre los dos planos, a estas dos especies se les denomina [1a] y [1b]. Los diagramas ORTEP para las cuatro especies se muestran en las figuras 16, 17 y 18.

Ambos conformeros de [1] presentan estructura escalonada siendo más pronunciada en [1a] que en [1b]. El átomo de níquel en la estructura [1a] se encuentra en un plano alejado 0.423 Å respecto al plano del anillo aromático mientras que en la estructura [1b] la distancia correspondiente es solo 0.205 Å, una vista lateral de las estructuras puede ser de utilidad para apreciar las desviaciones, esta se muestra en

la figura 19 para ambos conformeros.

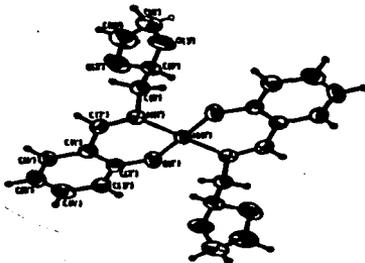
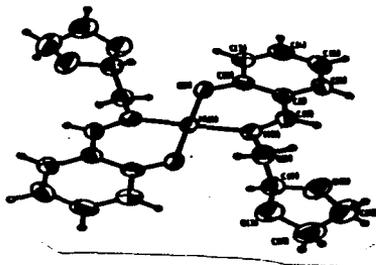


Figura 16. Diagramas ORTEP para los dos conformeros del compuesto [1]

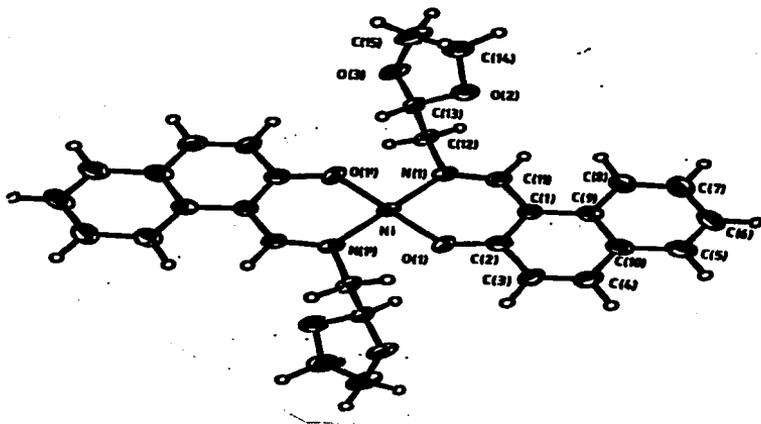


Figura 17. Diagrama ORTEP para el compuesto [2]

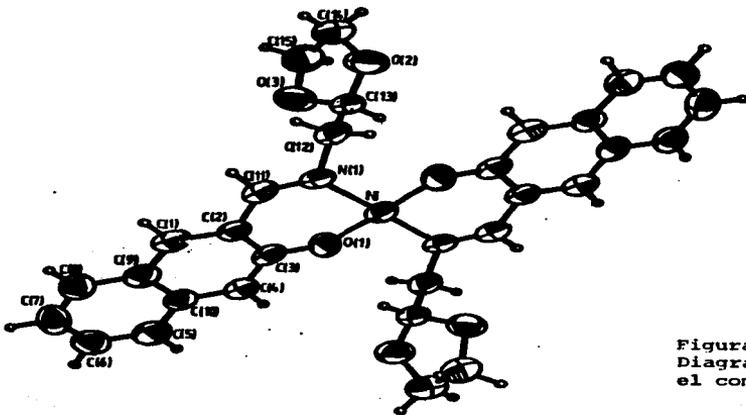
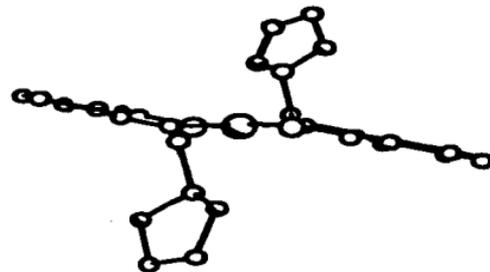


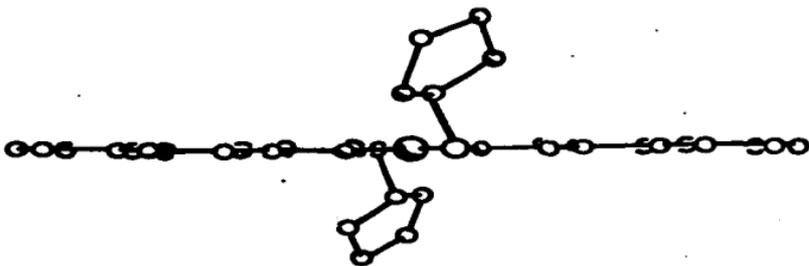
Figura 18.
Diagrama ORTEP para
el compuesto [3]



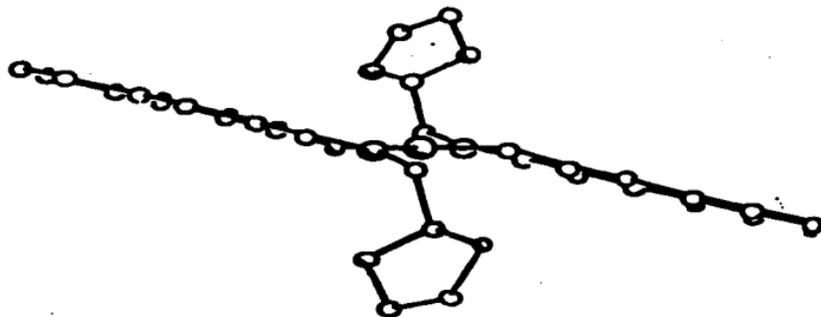
1a



1b



2



3

Figura 19. Vistas laterales de las cuatro estructuras.

Respecto a los complejos de naftilimina, el compuesto [2] es practicamente plano con una ligera desviacion de 0.07 A respecto al mejor plano (minimos cuadrados) del naftaleno. Por otro lado el complejo [3] tambien muestra distorsion escalonada y su desviacion del plano en el que se encuentra el atomo de niquel respecto al mejor plano de naftaleno es de 0.374 A, las vistas laterales de los dos complejos se muestran en la figura 19.

Los tres complejos tienen angulos de cierre del anillo quelato muy similares, es decir el angulo O-Ni-N dentro del anillo, estos angulos se muestran en la tabla III.

Tabla III
Angulos de Cierre de los Quelatos

Compuesto	Angulo
[1]	92.4(1)
[2]	92.1(1)
[3]	92.3(1)

Las diferencias en la longitud de enlace Ni-N, que son de mucha importancia para el presente trabajo ya que son proporcionales al traslapamiento, se muestran en la Tabla IV.

Tabla IV
Distancias de Enlace Ni-N

Compuesto	Distancia (Å)
[1]	1.915(promedio)
[2]	1.912(3)
[3]	1.941(3)

Contrariamente a lo que se podría esperar las distancias Ni-O no varían apreciablemente dentro de la serie

III.2 Resultados EHMÚ y Discusión.

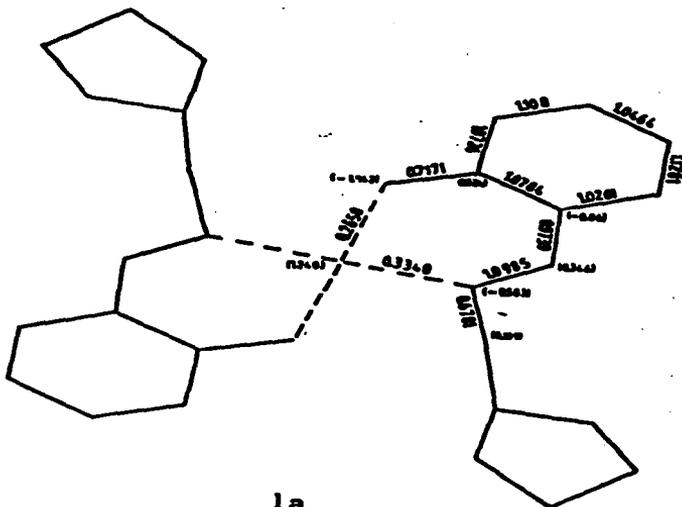
El objetivo de estos cálculos es relacionar resultados obtenidos por el método EHMÚ como la determinación de la estructura electrónica incluyendo análisis de cargas y poblaciones electrónicas sobre ciertos orbitales (o sea el análisis de Mulliken) y comparación de diagramas de niveles de energía de las cuatro especies ya que los dos isómeros del compuesto [1] fueron calculados como especies independientes, con otras propiedades de los complejos. Los cálculos EHMÚ se realizaron con los parámetros indicados en el capítulo [3] y con los datos estructurales del trabajo de Fernández y sus colaboradores (43).

Los resultados de cargas y poblaciones de traslapamiento entre átomos pesados de los anillos quelato y aromaticos de los complejos se muestran en las figuras 20, 21, 22 y 23.

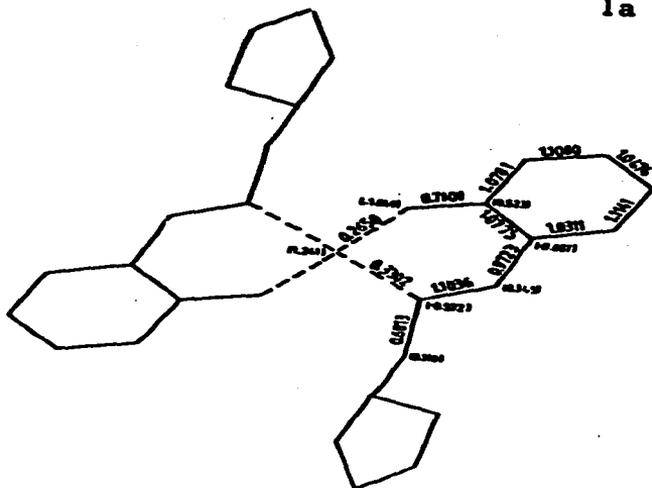
Se puede observar una alternacion de cargas en el anillo quelato para todas las especies, este comportamiento ya ha sido observado previamente para compuestos similares (92,93). El atomo de oxigeno es el que tiene la carga negativa mas alta seguido por el atomo de nitrogeno y uno de los atomos de carbono del anillo aromatico en ese orden. Los atomos mas electrodeficientes en orden decreciente son el atomo de niquel, el atomo de carbono del anillo aromatico que esta unido al oxigeno y el atomo de carbono de la imina. Estas cargas junto con la ocupacion de los orbitales del metal varian de un compuesto a otro y curiosamente se puede observar que la carga positiva sobre el niquel y la carga negativa sobre el nitrogeno siguen ambas el mismo orden que es:

[2] > [1a] > [1b] > [3]

Figura 20. Cargas y Poblaciones de Traspamiento para el compuesto [1a]



1a



1b

Figura 21. Cargas y Poblaciones de Traspamiento para el compuesto [1b]

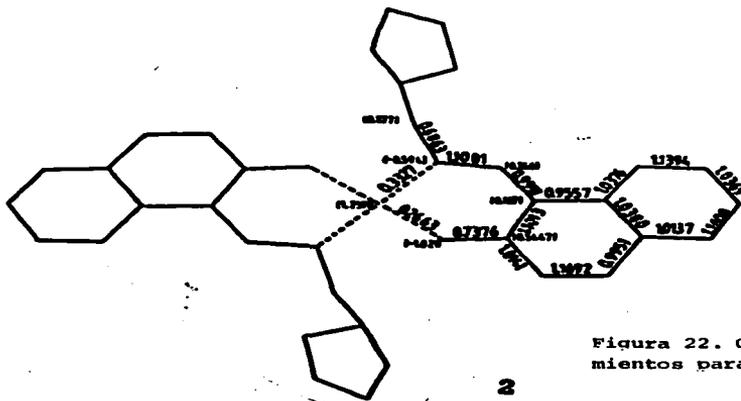
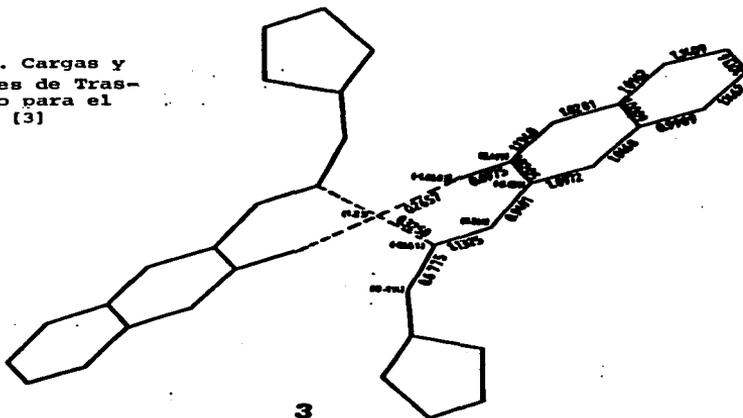


Figura 22. Cargas y Traslapiamientos para el compuesto [2]

Figura 23. Cargas y Poblaciones de Traslapiamiento para el compuesto [3]



Por otro lado la carga sobre el oxígeno muestra un orden inverso al de los átomos anteriores y es:

[3] > [1b] > [1a] > [2]

Estas distribuciones muestran dos aspectos interesantes. en primer lugar, las variaciones en las cargas de nitrógeno y níquel se pueden relacionar con lo único que varía en las cuatro especies o sea el tamaño, la posición de los anillos aromáticos y el flujo electrónico por lo que se puede esperar que en el compuesto [3] los anillos aromáticos alimenten con mayor riqueza electrónica al anillo quelato. Por otro lado, al analizar la segunda relación se puede sugerir observando el diferente comportamiento de las cargas sobre oxígeno que en caso de llevar a cabo un ataque de tipo electrofílico el sitio preferido para este debe ser precisamente sobre el átomo de oxígeno principalmente en el compuesto [3].

En la tabla V se muestra la ocupación orbital sobre algunos orbitales d del metal seleccionados, el átomo de oxígeno se encuentra exactamente sobre el eje x y el de nitrógeno sobre el eje y aproximadamente, la ligera discrepancia que existe en la posición de este último se debe a que los ángulos de cierre de los anillos quelato no son exactamente de 90° como se vio en la Tabla III, sin embargo la diferencia es muy pequeña (aproximadamente 0.3 \AA) por lo que se puede considerar en todos los casos que el átomo de nitrógeno yace sobre el eje y .

Tabla V

Ocupaciones Orbitales en el Metal

Compuesto	orbital	
	dx ² -y ²	d _{yz}
[1a]	0.709	1.751
[1b]	0.785	1.705
[2]	0.570	1.958
[3]	0.736	1.801

Las ocupaciones orbitales en la Tabla V son respectivamente las minimas y maximas para los orbitales que pudieran ser significativos en la formacion de los enlaces en el anillo quelato como son el dx²-y² y el d_{yz}, este ultimo es particularmente importante ya que es uno de los orbitales que tienen menor energia de aquellos provenientes del atomo metalico en un esquema de desdoblamiento de orbitales para un modelo de cuadro plano. Se puede observar que la ocupacion en el orbital dx²-y² del compuesto [2] es significativamente menor que la que se encuentra en otros. Alternativamente esta molecula es la que muestra la mayor ocupacion sobre el orbital d_{yz} de todos los compuestos, este efecto debe presentarse debido a la planaridad del compuesto [2] en el que se debe esperar en caso de tener un compuesto cuadrado completamente simetrico un desdoblamiento de orbitales

moleculares como el que se aprecia en la figura 24 (94).

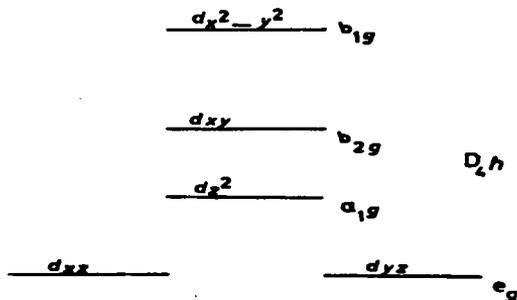


Figura 4. Desdoblamiento de orbitales moleculares para un cuadrado plano

De hecho como se vera posteriormente en el diagrama de niveles de energia en nuestro caso encontramos un esquema similar a este propuesto para complejos cuadrado planos.

Los valores de poblacion de traslapamiento son de utilidad para interpretar de manera relativamente cuantitativa la naturaleza de los enlaces en cuanto a su densidad electronica y que reflejan la fortaleza de los enlaces mismos, esto ultimo de manera aproximada. El analisis de los resultados del metodo EHMU que se hace a continuacion es en dos formas, uno de ellos es analizar el traslapamiento por contribucion de orbitales dados pudiendo escogerse aquellos orbitales que contribuyen de una manera determinada como los

que dan origen a los enlaces de tipo σ o de tipo π que se clasifican dependiendo de la posición en la que se encuentran los orbitales atómicos de los fragmentos originales. Otro análisis se puede hacer es a través del traslapamiento total que en realidad es la suma de los traslapamientos por contribuciones individuales. Los valores encontrados para los cuatro compuestos sobre los átomos del anillo quelato se muestran en la tabla VI.

Como se puede observar el compuesto [2] presenta valores de traslapamiento relativamente altos, de hecho si se consideran todas las contribuciones en el anillo se encuentra un orden como el siguiente:



Se puede suponer que en la molécula [2] se tendrá una mayor deslocalización electrónica desde el anillo aromático hacia el anillo quelato provocada por la misma planaridad de la molécula.

Tabla VI

Poblacion de Traslapamiento por Contribuciones

Enlace	Tras.	[1a]	[1b]	[2]	[3]
C-N	σ	0.862	0.882	0.752	0.750
	π	0.236	0.222	0.348	0.382
	tot.	1.098	1.104	1.100	1.132
C-O	σ	0.602	0.594	0.641	0.566
	π	0.115	0.116	0.096	0.112
	tot.	0.717	0.710	0.737	0.678
Ni-N	σ	0.288	0.278	0.303	0.299
	π	0.046	0.058	0.030	0.026
	tot.	0.334	0.336	0.333	0.325
Ni-O	σ	0.275	0.274	0.273	0.271
	π	-0.009	-0.009	-0.007	-0.005
	tot.	0.266	0.265	0.266	0.266
suma de traslapos totales		2.415	2.415	2.436	2.401

La proposición de Waters contempla varios efectos relacionados con estos resultados aunque con una interpretación contraria. En primer lugar él afirma que la redistribución electrónica provocada por cambios en el flujo electrónico se manifiesta como pequeños cambios geométricos a través de toda la molécula, además indica que cuando el anillo aromático alimenta poca cantidad de electrones al anillo quelato se favorece la geometría plana.

La primera proposición se comprueba ya que al haber cambios geométricos se tienen diferentes opciones para el flujo electrónico, sin embargo donde no hay acuerdo es en su afirmación de que cuando el anillo aromático cede poca densidad electrónica se favorece la geometría plana ya que se puede apreciar por los resultados de la tabla VI que la geometría favorecida es la escalonada. Este resultado es inesperado dentro del modelo de Waters, pero se justifica dentro del contexto de nuestros cálculos ya que la conjugación del sistema aromático con las dobles ligaduras del anillo quelato aumenta. Hay enriquecimiento electrónico en este proveniente del anillo aromático generándose una deslocalización que se manifiesta en el fortalecimiento del enlace C-O. Por otro lado si se tiene la geometría escalonada, mientras mayor es el ángulo de desviación más localizada

debe estar la doble ligadura del enlace N-C7 ya que la conjugación con el anillo aromático es más débil, entonces debe fluir poca densidad electrónica hacia el quelato en el sentido inverso al que afirma Waters.

En esta misma unión (N-C7) existe un determinado carácter de doble enlace que se manifiesta en la población de traslapamiento. Como se puede apreciar en la tabla VI el compuesto con mayor valor para este traslapamiento es el [3] y al observar las contribuciones σ y π se encuentra que el enlace π más fuerte se presenta precisamente en este compuesto reforzando la discusión del párrafo anterior.

En todos los compuestos se encuentra una población de traslapamiento mayor para los enlaces de nitrógeno que de oxígeno al unirse al níquel; la mayor habilidad del nitrógeno como donador hacia el átomo metálico también puede estar influenciada por la presencia de electrones π provenientes del doble enlace.

Las contribuciones π del enlace Ni-O en todos los casos son negativas (o sea con carácter repulsivo), en los compuestos [1a] y [1b] puede deberse a interacciones de antienlace de los orbitales p_y y p_z del oxígeno con los d_{xy} y d_{xz} del metal. Para los compuestos [2] y [3] esta interacción se presenta entre los orbitales p_x y p_y del oxígeno y los d_{xy} y d_{yz} del níquel respectivamente.

En la figura 25 se aprecia el diagrama de interaccion de orbitales moleculares para los compuestos [1a] y [1b], mientras que en la figura 26 aparece el diagrama correspondiente para [2] y [3]. En todos los casos el grupo puntual al que pertenecen los compuestos es C_1 , esto acarrea algunas dificultades para la interpretacion y asignacion de los orbitales particulares ya que dicho grupo puntual tiene unicamente dos representaciones irreducibles, debido a ello los diagramas se analizaron unicamente por su aportacion σ o π a los enlaces que se forman con los orbitales de los ligantes.

Los orbitales mas importantes en estos diagramas son el HOMO y el LUMO ya que en el primero se encuentran los electrones que mas facilmente interactuan para la formacion de un enlace y en el segundo se tiene la region de menor energia en la que pueden entrar electrones. En estos diagramas se observa que el LUMO es un orbital molecular no enlazante en el que solo se tiene participacion de orbitales atomicos del conjunto N-C y que presenta la misma apariencia para las cuatro especies, por otro lado el HOMO es un orbital π^* en el que hay una fuerte interaccion entre los orbitales del ligante y los orbitales d_{xy} y d_{xz} del metal para las cuatro especies, en la figura 27 se muestran los diagramas de contorno para los HOMO's y LUMO's de todas las moleculas.

Los niveles de energía más altos tienen carácter σ^* con participación de orbitales atómicos del metal. Por otro lado los niveles más profundos en los compuestos [1a] y [1b] tienen orden diferente teniendo una interacción con el dyz del metal en el de menor energía para [1a] y con dx^2-y^2 en [1b]. En los diagramas correspondientes a los compuestos [2] y [3] se tienen diferencias nuevamente en los orbitales más bajos en energía, en [2] se presenta una interacción con dx^2-y^2 , en cambio en [3] la interacción es con dxz . Este resultado se debe a la disposición geométrica de ambas estructuras, en [2] la molécula es casi plana, entonces se estabilizan más fácilmente los orbitales que vacen en el plano (en este caso el dx^2-y^2 interactúa más fácilmente que el xy debido a que el nitrógeno y el oxígeno se aproximan en la dirección de los ejes x , y) en cambio al haber distorsión como en el caso de [3] se tiene interacción con orbitales fuera de los ejes, esto es importante ya que en [2] se tiene una interacción σ como la más estable y en [3] es π .

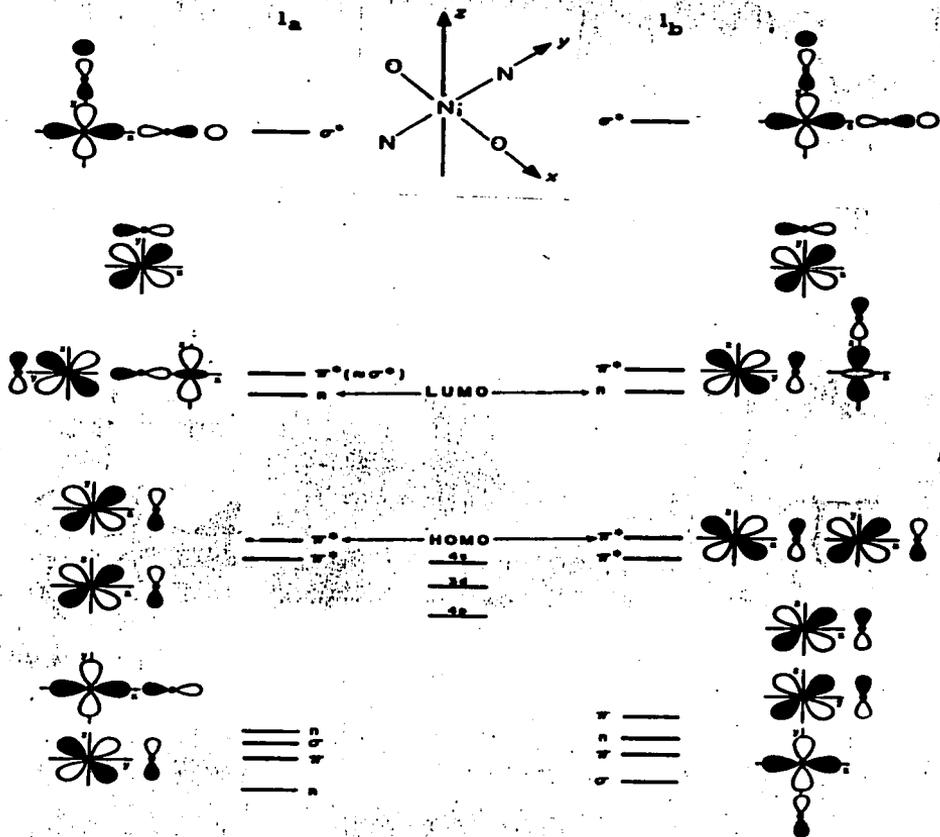


Figura 25. Diagrama de orbitales moleculares para los isómeros de [1]

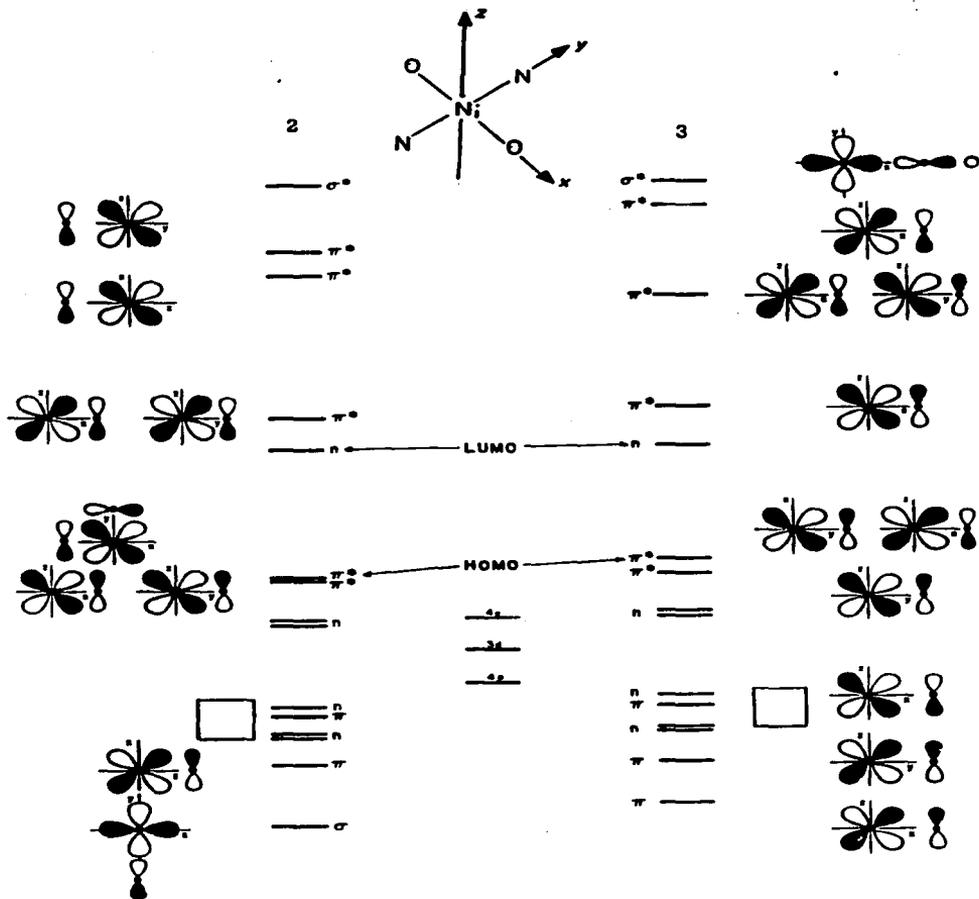


Figura 26. Diagramas de orbitales moleculares para [2] y [3]

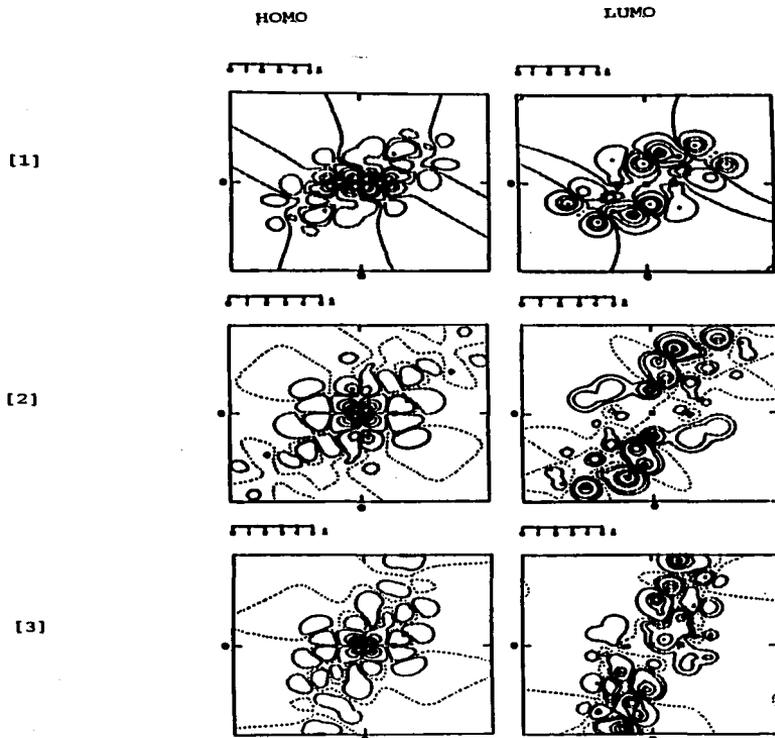


Figura 27. Diagramas de Contorno en la región HOMO-LUMO para [1], [2] y [3]

En el compuesto [2] el HOMO y el siguiente orbital mas bajo en energia tienen ambos caracter π^* y sus interacciones se producen con los tres orbitales de niquel que se encuentran fuera de los ejes, estos dos orbitales moleculares forman un conjunto casi degenerado, en el caso de [3] se tienen las mismas interacciones pero hay una diferencia energetica significativa entre ambos, este resultado aunado a lo que muestran los diagramas de contorno correspondientes que se observan en la figura 27 se interpreta como una deficiencia en el enlace Ni-N en el compuesto [3] ya que este interactua con el nitrogeno pero muy poco con oxigeno, en cambio en [2] hay una interaccion fuerte con ambos dientes del ligante.

La separacion entre el HOMO y el LUMO "a grosso modo" corresponde a la primera transicion en el espectro electronico de los compuestos, a pesar de que el valor de esta transicion no se pudo obtener al correr los espectros correspondientes nuestros resultados coinciden con una determinacion de espectro electronico sobre compuestos similares en los que se tienen ligantes de salicil-aldiminas realizada por Maki (60) en la cual se informa de una banda de muy bajo coeficiente de extincion a 10000 cm^{-1} que corresponde al valor calculado en este estudio.

Los valores de poblacion de traslapamiento y cargas atomicas netas dan una idea de la distribucion electronica en

los compuestos. Los resultados obtenidos apoyan la proposición de Waters de que los diferentes caminos que puede seguir el flujo electrónico influyen en la distorsión de moléculas de este tipo.

A continuación se hace una correlación entre estos resultados, la proposición de Waters y el ordenamiento encontrado similar al de Calvin y Wilson. En primer lugar si se considera una distorsión promedio para los compuestos [1a] y [1b] se encuentra que esta coincide con el ordenamiento de Calvin y Wilson. El análisis de Mulliken que rinde información de las cargas netas sobre cada uno de los átomos y ocupaciones orbitales sigue el mismo ordenamiento; inclusive el traslapamiento global que se presentó en la tabla VI también obedece el mismo patrón.

Todos los resultados que se mencionan en el párrafo anterior están involucrados con la distribución electrónica y las variaciones que sufre provienen únicamente de la geometría en la que se presentan las zonas de aromaticidad para los dos isómeros de naftilaldimina y/o de la mayor sencillez de la misma zona en los conformeros de salicilaldimina.

En los diagramas de orbitales moleculares y los diagramas de contorno se presenta en la región del HOMO un comportamiento curioso si se comparan por parejas los compuestos

estudiados. En primer lugar en los diagramas correspondientes a los compuestos [2] y [3] se aprecian varias diferencias sustanciales, en [2] los orbitales que participan en el enlace son el dxy por parte del metal y los orbitales py del oxígeno y px del nitrógeno. El orbital HOMO-1 se encuentra muy cerca en energía a este de tal modo que casi hay degeneración y por lo tanto las contribuciones de los orbitales dxz y dyz del níquel y los orbitales pz tanto del oxígeno como del nitrógeno son casi equivalentes como se puede apreciar en la figura 28a, esto recuerda un poco el modelo esperado para cuadro plano simétrico (89) en la región de menor energía.

Para [3] el HOMO recibe la participación del orbital dxy del metal junto con los orbitales p correspondientes al nitrógeno y oxígeno aunque más débil como se puede apreciar por el diagrama de contorno correspondiente. En este compuesto en el mismo orbital surge una nueva participación que es la del orbital dxz con los orbitales pz de los oxígenos, el efecto global se muestra en la figura 28b. Entonces en [2] se tiene en el HOMO una interacción por la cual fluyen electrones principalmente sobre el plano xy o sea el plano del anillo quelato y a un valor de energía un poco menor surge la aportación proveniente de otros planos, ambas interacciones se pueden extender a través de orbitales π hasta el conjunto de anillos aromáticos y esto se comprueba por el análisis de la matriz de coeficientes de la función de onda. En cambio en [3] en el HOMO se observan dos

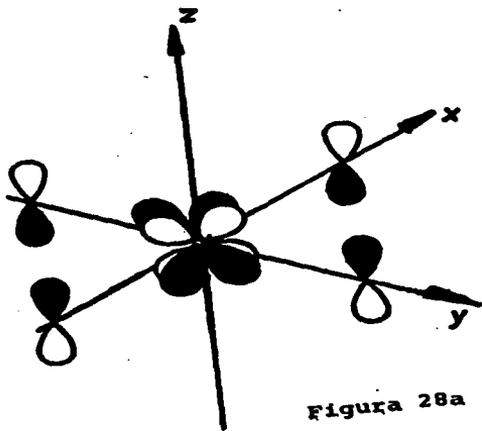


Figura 28a

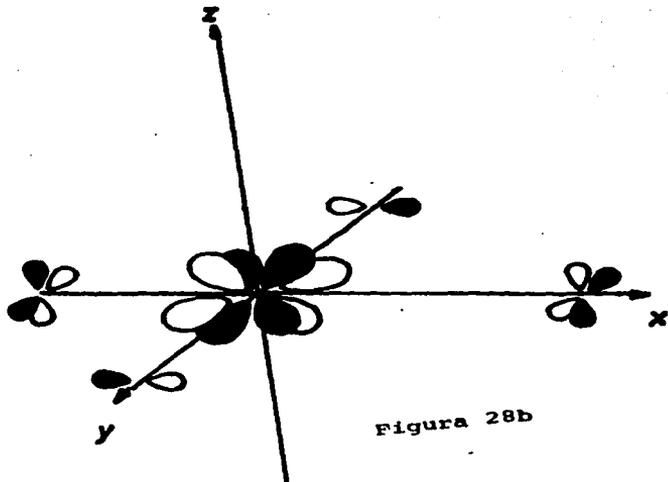


Figura 28b

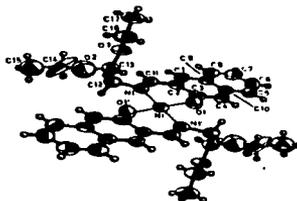
interacciones sobre dos planos diferentes y en este caso ambas interacciones estan localizadas y no se observan coeficientes de funcion de onda que sugieran la extension del sistema. Otro aspecto interesante que se puede observar es que la diferencia energetica HOMO-LUMO en [3] es menor que en [2] o sea que este valor que se puede equiparar al $10Dq$ disminuye con la distorsion, este resultado es importante y se volvera a tratar en el siguiente capitulo.

Respecto a los diagramas de [1a] y [1b] se tiene una combinacion que involucra d_{xy} por parte del metal y p_y por parte del oxigeno para [1a] en el HOMO y d_{xz} por el niquel con p_z de oxigeno para HOMO-1, en [1b] se tiene una combinacion similar pero toda en HOMO, ademas en HOMO-1 e incluso en HOMO-2 se preesentan interacciones π^* y π en cambio en [1a] HOMO-2 es un orbital n y HOMO-3 es σ .

El analisis de interacciones de orbitales moleculares mostrado sugiere que la distorsion favorece la estabilizacion de enlaces π en planos diferentes al del anillo quelato y aproximadamente localizados mientras que la tendencia a la planaridad da lugar a una mayor deslocalizacion de los enlaces π y cierta estabilizacion de los enlaces σ . Todo lo anterior es congruente con la proposicion electronica de la influencia electronica de los anillos aromaticos y del sustituyente R sobre nitrogeno hecha por Waters aunque el efecto no siempre es el mismo predicho por el.

La proposicion de Waters no fue cuantitativa, este aspecto afecto sus argumentos de modo tal que llego a ciertas interpretaciones contrarias a las que se han obtenido en el presente trabajo y a las que se ha llegado por medio de un metodo establecido y aceptado, esta parte de nuestro estudio es una aportacion que reafirma sus argumentos y enriquece sus planteamientos.

Se debe indicar que se hicieron calculos similares sobre otra serie de compuestos donde el radical R es el analogo abierto del anillo cetalico que se encuentra en [1a], [1b], [2] y [3] y corresponde a la estructura que se ve a continuacion:



En este caso los resultados fueron muy parecidos a los de las moleculas con anillo cerrado por lo que citarlos podria parecer repetitivo y solo se hace constar el trabajo

realizado, sin embargo ciertos datos obtenidos para la especie de salicilaldimina con anillo abierto se mencionaran en el siguiente capitulo.

IV. RESULTADOS Y DISCUSION II. PROPOSICION DE FACTORES ESTERICOS DE HOLM.

IV.1 Objetivos.

En el capitulo 2 se presento la proposicion de Holm. esta proposicion es la mas antigua y se basa completamente en observacion del comportamiento estérico de muchas especies en las que el ligante es salicilaldimina. Esta proposicion ha sido objeto de diversas discusiones, en algunos casos se han encontrado especies que no obedecen el comportamiento señalado por Holm (3) y en otras se han obtenido resultados que las respaldan (4).

El efecto estérico es mas difícil de evaluar que el electrónico ya que en este caso se debe encontrar alguna relacion entre el angulo de desviacion y algun parametro en el que no intervenga directamente el comportamiento electrónico. esto es difícil desde el punto de vista de un metodo de calculo semiempirico que no puede optimizar geometria ya que estos se basan casi completamente en la evaluacion de interacciones electronicas propuestas por la ecuacion de Schroedinger.

Como se menciona en el capitulo de metodologia se siguieron dos procedimientos: El primero fue investigar las diferencias entre los dos isómeros monoméricos de $Ni(Me-sal)_2$

tratando de encontrar la causa por la que una de las dos especies se encuentra distorsionada a pesar de tener un sustituyente R pequeño. El segundo fue calcular diversas especies de salicilaldimina a partir de datos de rayos X en las que la única variación sea la naturaleza del sustituyente R. La descripción de ambos procedimientos se presenta a continuación:

IV.2 Isómeros de $\text{Ni}(\text{Me-sal})_2$

En el capítulo 1 se menciona la existencia de dos isómeros monoméricos de $\text{Ni}(\text{Me-sal})_2$, uno que cristaliza en forma ortorrómbica (38) y otro en forma monoclinica (39), siendo el primero la forma plana y el segundo la escalonada. La desviación se cuantifica en este caso por medio del ángulo ϕ que se muestra en la figura 29.

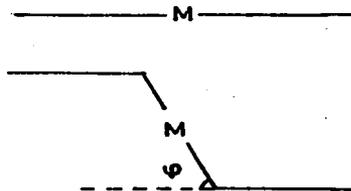


Figura 29. Ángulo de desviación ϕ

Una vista lateral de los dos isómeros se puede apreciar en la figura 30, estos se denominan [4] y [5].

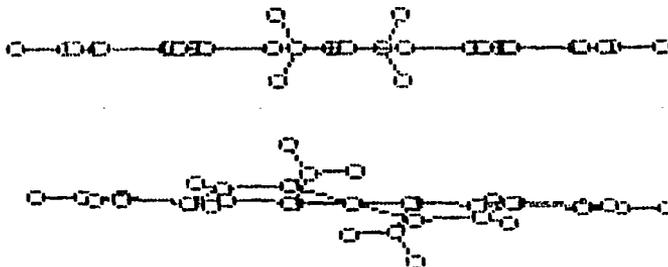


Figura 30. Vistas Laterales de los compuestos [4] y [5]

El ángulo de desviación para la estructura [5] es $\vartheta = 21^\circ$ pero se debe aclarar que este ángulo así como otros que se citaran posteriormente fueron calculados a partir de las coordenadas cartesianas obtenidas de las reducidas. La aclaración se debe a que en algunas ocasiones los autores que informan una estructura nueva calculan los planos optimizados por mínimos cuadrados y a partir de estos planos calculan los ángulos. Sin embargo en este proceso la molécula tiende a aplanarse debido a la corrección. En nuestro caso se prefirió utilizar las posiciones de los átomos sin corregir para que los efectos de distorsión no se vieran afectados.

El carbono que se encuentra en posición 7 tiene mucha influencia sobre la geometría global de la molécula ya que sobre él ocurre la confluencia de diferentes corrientes electrónicas. Se puede observar que dentro del conjunto Me-N-C7 existe una zona rígida que se puede acomodar en dos formas que nos llevan a las estructuras plana y escalonada, en el primer caso se presenta la posibilidad de conjugación del doble enlace N=C7 con el anillo aromático, obviamente al presentarse esta conjugación se encontraría mayor carácter de planaridad y el enlace en sí se debilitaría en cierto grado. Por otro lado, si el enlace se localiza fuertemente rompiendo su participación en la resonancia del anillo, entonces debe haber una tendencia a desviarse del plano, en este caso el enlace se localizaría más y habrá un efecto adicional que es el aumento en la coordinación del N al metal debido a que ahora hay mayor riqueza electrónica en las inmediaciones del anillo quelato.

Además se debe considerar un posible efecto adicional, el radical metilo tiene cierto comportamiento particular ya que puede presentar el efecto de hiperconjugación (95) en la forma plana el cual obviamente alteraría mucho el entorno electrónico e inclusive provocaría variaciones en los enlaces entre carbono e hidrógeno del mismo metilo. ya que se presentaría una situación como la que se aprecia en la figura 31.

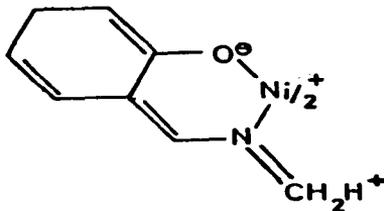


Figura 31 Efecto de Hiperconjugación en los compuestos estudiados.

Si todo esto es cierto se debe reflejar en los resultado de longitudes de enlace obtenidas a partir de estudios de cristalografía de rayos X donde se debe apreciar enlaces mas cortos para Ni-N y Ni-O de la forma escalonada respecto a la plana y un enlace mas largo N-C7 en la forma plana. ademas si se presenta el fenomeno de hiperconjugacion debe apreciarse un alargamiento en el enlace Me-N en la forma escalonada respecto a la plana. Además se debe observar en los datos de poblacion de traslapamiento de un calculo simple Extended Hückel donde debe haber enlaces mas fuertes dentro del anillo quelato y mas debil en el enlace Me-N en la forma escalonada. En la tabla VII se muestran los datos de rayos X respectivos

y en la VIII las poblaciones de traslapamiento por enlaces en la que se han asentado los resultados hasta la tercera cifra significativa ya que mas alla pueden perder sentido las comparaciones:

Tabla VII.

Longitudes de enlace de rayos X.

Compuesto	Enlace			
	Ni-N	Ni-O	N-C7	Me-N
[4] (plana)	1.9190	1.8508	1.3100	1.5078
[5] (escalonada)	1.9132	1.7891	1.2980	1.5640

Tabla VIII

Poblacion de Traslapamiento por Enlaces.

Compuesto	Enlace			
	Ni-N	Ni-O	N-C7	Me-N
[4] (plana)	0.346	0.277	1.082	0.647
[5] (escalonada)	0.350	0.255	1.103	0.604

Los enlaces Ni-O y Me-N son mas débiles en el isomero [5] mientras que Ni-N y N-C7 son más fuertes para esta misma especie, la explicacion sobre estos resultados es mas clara observando la separacion de las contribuciones σ y π para el traslapamiento de los mismos enlaces ya que estos datos dan una idea indirecta acerca de la distribucion de la densidad electronica en estas regiones especificas de ambas moleculas, esta informacion se muestra en la tabla IX, ademas de la informacion correspondiente para los enlaces Me-N en los que se encontraran argumentos para poder discutir la posible presencia del efecto de hiperconjugacion mencionado en algunos parrafos anteriores.

Tabla IX

Poblaciones de Traslapamiento σ y π .

Compuesto		Enlace			
		Ni-N	Ni-O	N-C7	Me-N
[4]	σ	0.309	0.276	0.818	0.589
	π	0.037	-0.005	0.264	0.058
[5]	σ	0.310	0.269	0.830	0.529
	π	0.040	-0.014	0.273	0.076

Se deben considerar dos efectos; en primer lugar se observa cierto caracter de repulsion en el enlace π Ni-O que es ligeramente mas fuerte en [5], esta repulsion colabora para debilitar el traslapamiento para esta interaccion en la forma escalonada.

Respecto al enlace Me-N s observa que la contribucion σ

al enlace aumenta para la forma plana pero la contribucion π disminuye, si el efecto de hiperconjugacion esta presente no se explica muy bien a la luz de estos datos, sin embargo se debe tener presente que cuando se tiene este efecto debe haber un cambio de hibridacion del carbono ya que ahora su enlace respecto al nitrogeno tendra cierto caracter doble como se puede observar en la figura 31 y un marcado debilitamiento de un enlace C-H y en este caso no hay cambio en la hibridacion y la poblacion de traslapamiento de todos los enlaces C-H de los grupos metilo es suficientemente fuerte como para pensar que alguno pudiera separarse (el traslapamiento es ≈ 0.820 en promedio), sin embargo la diferencia que se observa en el enlace Me-N se puede deber a una leve conjugacion de los electrones del enlace N-C7 con el anillo aromatico en la forma plana que permite una mayor localizacion de los electrones entre el metilo y el nitrogeno mientras que en la forma escalonada al no haber esta conjugacion los electrones del enlace N-C7 enriquecen de electrones el anillo quelato provocando unaa ligera deslocalizacion del enlace Me-N como se observa en su contribucion π en la tabla IX.

Analizando los resultados de energia monoelectronica para las dos especies, la forma escalonada se encuentra favorecida por 13.95 Kcal/mol este resultado concuerda con la estabilizacion del anillo quelato que se observa en funcion de poblaciones de traslapamiento, sin embargo a la luz de es-

tos resultados no se encuentra ninguna evidencia que explique por que existe la forma plana, la primera idea que surge para responder a esta interrogante es analizar la energia de las dos especies, pero se debe ser muy cuidadoso respecto a esto ya que las energias que se obtienen por el metodo EHMO son unicamente la suma de los eigenvalores correspondientes a los niveles energeticos de la capa de valencia y no se pueden considerar como valores termodinamicos, sin embargo pueden proveer de informacion relativa respecto a la estabilidad electronica en especies muy parecidas como es el caso presente.

Considerando la restriccion mencionada se realizaron una serie de calculos EHMO sobre variaciones lineales de la especie [5] disminuyendo el angulo θ y adaptando todas las distancias interatomicas, angulos de valencia y angulos de torsion hasta llegar a la forma [4] tomando intervalos de 3° para el angulo θ y variaciones proporcionales para todas las otras coordenadas internas.

Antes de analizar el resultado se debe llamar la atencion respecto a dos aspectos de metodologia; en primer lugar se debe enfatizar que lo que se hizo no fue una optimizacion de geometria por criterio de minima energia ya que el metodo EHMO en su forma simple no es capaz de realizar este tipo de adaptaciones iterativas. En segundo lugar la variacion lineal se hizo ajustando los angulos que forman el

plano del anillo quelato y el plano N-O-C6 (θ) y el angulo de torsion del C7 respecto a los carbonos C6, C5 y C4 del anillo aromatico en ambos lados de la molecula, el angulo θ para [5] fue 21° y para [4] 0° . esto como ya se explico difiere de los metodos empleados en cristalografia de rayos X pero al no optimizar por minimos cuadrados las ecuaciones de los planos se obtiene una variacion mas real.

En la figura 32 se aprecia la grafica de ΔE electronica ante angulo, se puede observar un minimo a diferencia de lo que se esperaria obtener en una curva de potenciales ya que esto es una representacion de energia electronica relativa del comportamiento de los electrones de valencia, la interpretacion es que debe existir una estructura intermedia a un valor de angulo θ aproximado de 9° mas estable que los conformeros cristalograficos, un isomero de este tipo en solucion o en fase gaseosa podria existir.

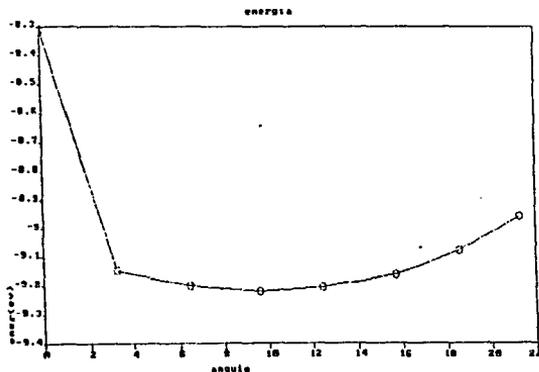


Figura 32. Representación de energía electrónica relativa ΔE ante ángulo.

La figura 33 muestra una serie de graficas en las que se observa la poblacion de traslapamiento σ y π de los enlaces Ni-N y N-C7 ante el angulo ϑ . En el primer caso el enlace σ aumenta hasta un valor maximo que nuevamente se presenta alrededor de 9° y posteriormente desciende hasta un valor ligeramente superior al de [4], por otro lado la interaccion π para el mismo enlace aumenta constantemente. Este resultado se interpreta del modo siguiente: El aumento en el caracter σ en la etapa de transicion aunado a la disminucion en la energia electronica indica que existe una especie que debe presentarse en solucion o en estado gaseoso en la que el enlace Ni-N debe acortarse mas aun que en las formas cristalograficas, se puede pensar que esta especie deberia ser mas estable, sin embargo su ausencia en estado solido indica que los isomeros [4] y [5] deben estar favorecidos por algun tipo de interaccion intermolecular. De cualquier modo la especie [5] presenta un mejor enlace σ que la [4].

Por otro lado el traslapamiento π aumenta constantemente, esto se debe a que al romperse la planaridad se encuentran nuevas interacciones de este tipo entre orbitales que originalmente no existian en la forma plana.

Con respecto al enlace N-C7 se puede observar que su localizacion electronica es mayor para la forma escalonada, este aspecto ya fue analizado y tiene que ver con la

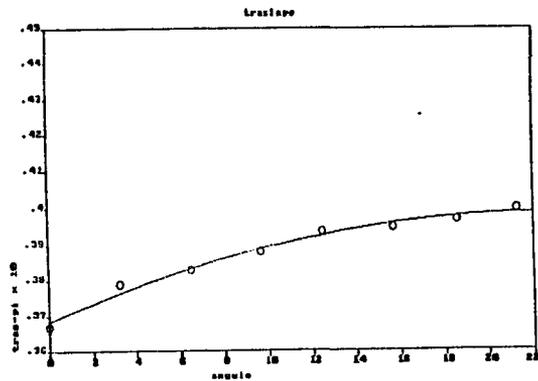
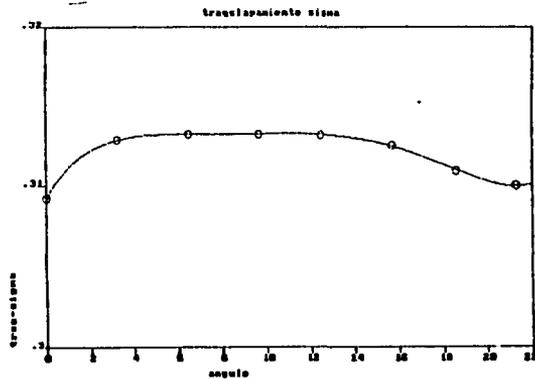


Figura 33. Representaciones gráficas de traslapamiento sigma (arriba) y traslapamiento pi para el enlace Ni-N

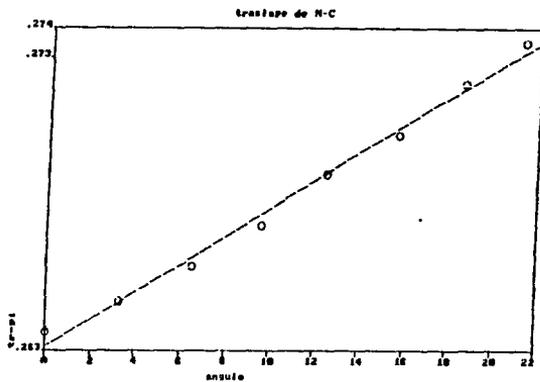
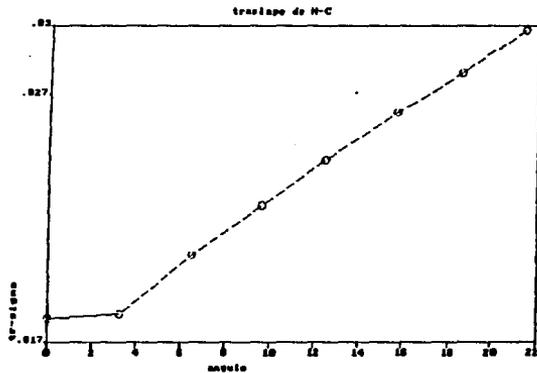


Figura 33 (cont.). Representaciones gráficas de traslapamiento sigma (arriba) y traslapamiento pi (abajo) ante ángulo para el enlace N-C7

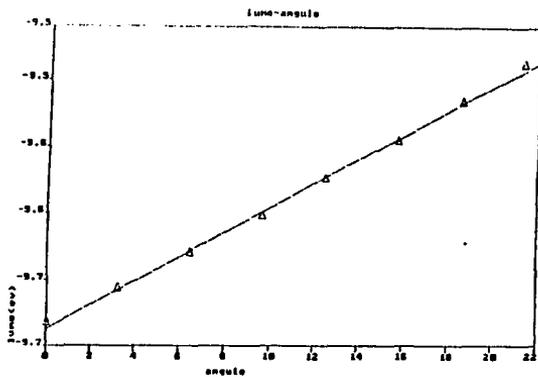
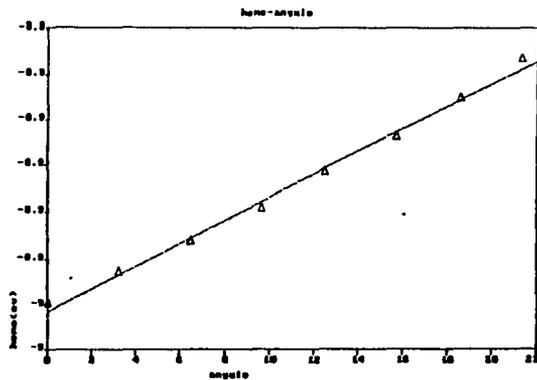


Figura 34. Representaciones gráficas de energías de HOMO (arriba) y LUMO (abajo) ante ángulo.

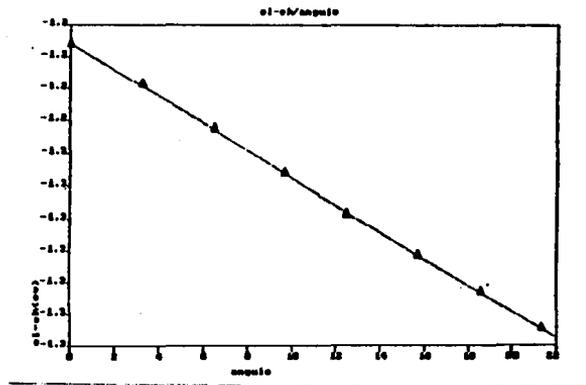


Figura 34 (cont.). Representación gráfica de $10Dq$ ante ángulo.

participacion en la deslocalizacion del anillo aromatico de los electrones de este enlace.

Las graficas que se encuentran en la figura 34 muestran las dependencias del HOMO, LUMO y la diferencia energetica entre ellos ($10Dq$) ante el angulo, las energias de HOMO's y LUMO's sufren pequenos incrementos aproximadamente constantes conforme aumenta el angulo, sin embargo lo más importante es que el $10Dq$ disminuye al aumentar el angulo tal como se predice por el modelo de Traslapamiento Angular (96).

Los diagramas de orbitales moleculares correspondientes a [4], [5] y algunas especies intermedias seleccionadas son de utilidad para apreciar los cambios en el enlace, pero para hacer esta comparacion se debe hacer notar la convencion que se utilizo respecto a la simetria orbital. La especie [4] pertenece al grupo puntual C_{2h} , pero cualquier cambio en el angulo θ abate la simetria hasta el grupo puntual C_i , el análisis se vuelve arido al usar este ultimo grupo ya que solo tiene dos operaciones de simetria (i y E) y dos representaciones irreducibles (A_g y A_u) y todos los orbitales d pertenecen a la misma representacion irreducible (A_g) al igual que los orbitales moleculares resultantes a excepcion del LUMO en el que la representacion irreducible correspondiente es A_u con la salvedad de que en el no interviene ningun orbital proveniente del metal. Debido a esta anomalia

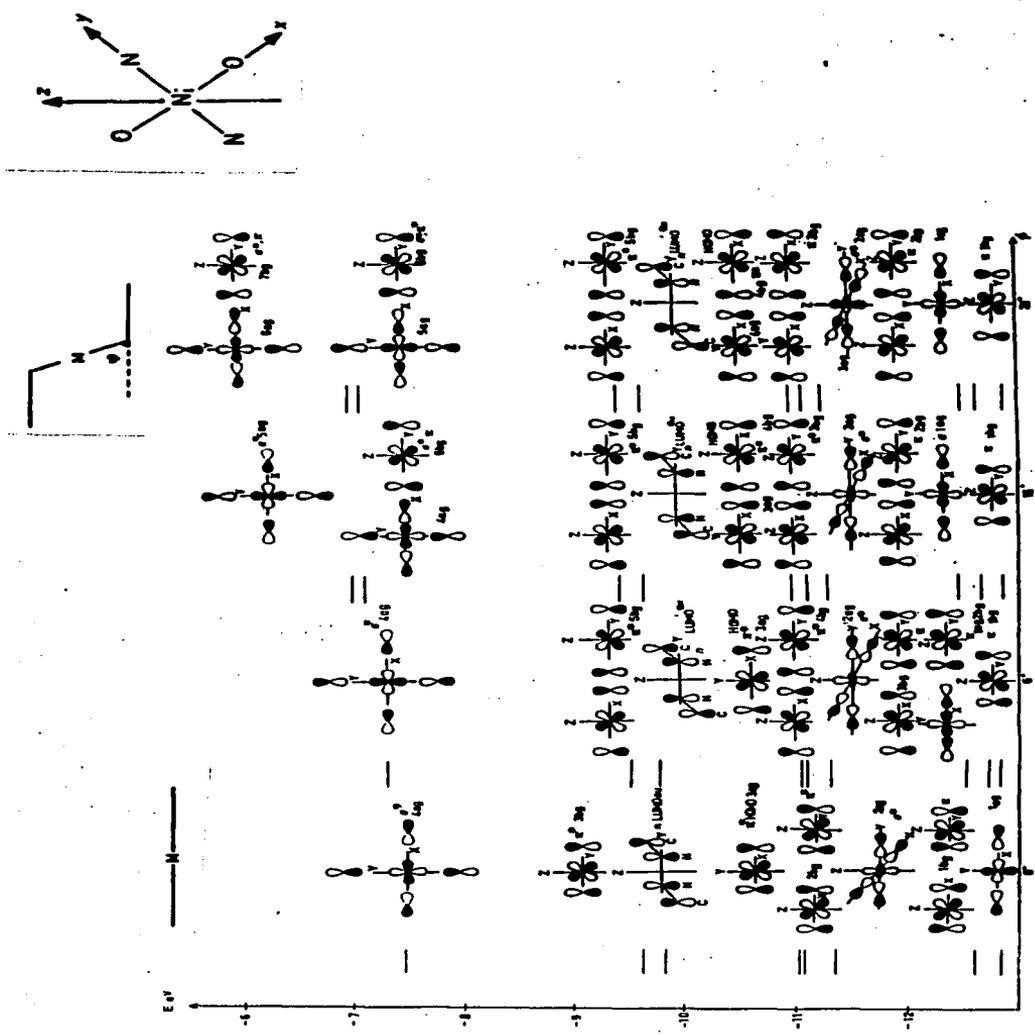


Figura 35a. Variación de orbitales moleculares ante ángulo.

se tomo la convencion de usar unicamente la simetria del anillo quelato que se conserva todo el tiempo como C_{2h} para todas las especies involucradas.

En la figura 35a se muestra la grafica de energia ante angulo en la que aparecen los diagramas de orbitales moleculares para [4], [5] y dos intermediarios seleccionados a 6° y 15° , mientras que en la figura 35b se encuentra otra grafica similar en la que se han omitido los esquemas de los orbitales resultantes con objeto de realizar una comparacion de las variaciones energeticas obtenidas.

En ambos diagramas se puede observar que en los orbitales mas profundos 1ag aumenta ligeramente en energia mientras que 1bg se desdobra en tres interacciones 1bg, 2bg y 3bg a 6° para mezclarse nuevamente en 1bg y 2bg con energias por arriba y abajo del orbital original al llegar a [5]. La interaccion debil 2ag que se observa en [4] permanece practicamente sin variacion a lo largo de todas las distorsiones. El orbital 2bg original en la forma plana se desdobra gradualmente hasta producir 3bg y 4bg para la forma escalonada al igual que 3ag de la forma plana que aumenta en energia y da lugar a 3ag y 4ag para la forma escalonada, esta ultima interaccion es muy importante ya que aqui se encuentra el HOMO.

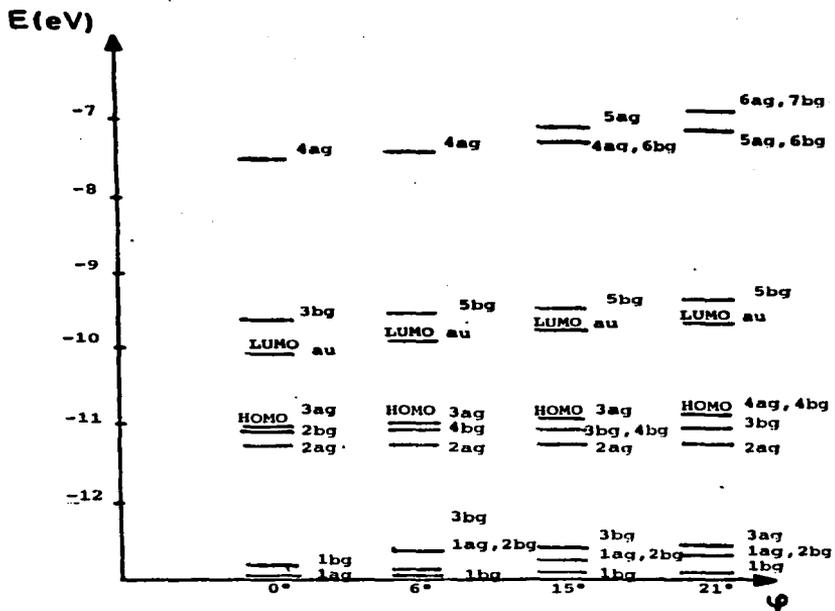


Figura 35b: Comparación energética de niveles.

El LUMO aparece siempre como un orbital n respecto al níquel ya que este no aporta ningún orbital al enlace, el único cambio es en cuanto a la energía que aumenta monotonamente como se vio en la gráfica correspondiente de la figura 34. El orbital $3b_g$ original de la forma [4] se desdobla en dos contribuciones desde la distorsión a 6° hasta la forma [5] y el mismo efecto se aprecia para el orbital $4a_g$ original que da lugar a dos nuevos de mayor energía, es más a 15° surge una nueva interacción $6b_g$ que se desdobla posteriormente en $6b_g$ y $7b_g$ para la forma escalonada.

El efecto global que se aprecia es un gran aumento en nuevas interacciones π que surgen conforme se va distorsionando la molécula y la posición de orbitales que antes no interactuaban llegan a situaciones de enlace, además de las diferencias energéticas que se mostraron anteriormente en las gráficas de la figura 34.

En la región del HOMO se aprecia un efecto interesante. Cuando se tiene la molécula plana el orbital del metal que presenta interacción es el dx_y y para el ligante los orbitales p_y de los oxígenos, a 15° se aprecia una nueva interacción del orbital dx_z del metal pero ahora es con los orbitales p_z de los oxígenos. Se pueden analizar dos efectos sobre este fenómeno; en primer lugar el valor de coeficiente para la función de onda del orbital dx_y disminuye poco a poco conforme el ángulo va aumentando mientras que para el orbital

dxz el valor correspondiente crece desde un numero despreciable en la forma plana hasta un valor casi igual al del dx_y en la forma escalonada. una interpretacion que se puede sugerir es con base en hibridacion para los dos conjuntos de orbitales y ya que el nitrogeno no interviene en este orbital molecular (el nitrogeno vace sobre el eje y) los hibridos se localizarian sobre el plano xz como se observa en un esquema idealizado en la figura 36.

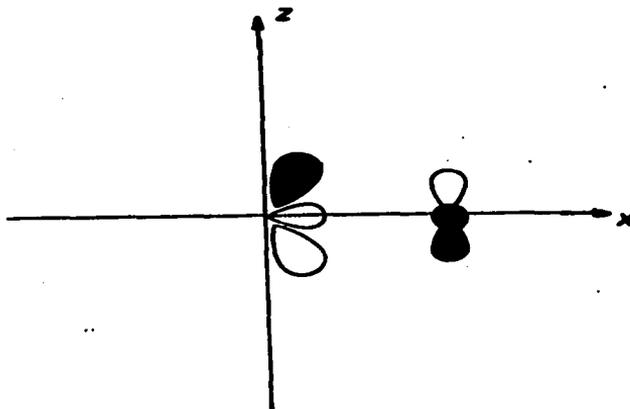


Figura 36. Posible hibridación en el plano xz .

El otro efecto que se puede derivar es una comprobacion sobre algo que ya se ha señalado, en la forma a 6° se tiene una contribucion mas sumada a las descritas en el parrafo anterior pero es en el orbital HOMO-1, esta contribucion es en-

tre los orbitales pz de nitrogeno y el dyz de niquel, es debil comparada con las del HOMO en la forma escalonada y se debilita mas conforme el angulo toma valores superiores a los 15°, sin embargo en la region de 9° aproximadamente es cuando esta interaccion es mayor lo cual viene a reafirmar que se debe encontrar una forma muy estable aproximadamente en este intervalo de distorsion.

Otro aspecto importante que se debe señalar es la naturaleza del orbital n que se encuentra en el LUMO, este es un orbital de antienlace localizado entre N y C7, sobre este orbital se presenta un efecto de retrodonacion electronica proveniente del átomo metalico que es de utilidad para explicar la mayor fortaleza del enlace Ni-N.

A partir de los diagramas de orbitales moleculares se encuentra una posible respuesta al hecho de encontrar dos isomeros cristalograficos. Se conocen varios informes de la capacidad de [4] para producir un polimero (1, 63, 64, 65, 97, 98) con una posible estructura como la que se mostro en la figura 11 y que se denomina [6].

La polimerizacion se lleva a cabo por interaccion de los atomos de oxigeno con los atomos de niquel de cada plataforma, se conoce un compuesto de cobre cuya estructura fue determinada por difraccion de rayos X en el que ocurre una interaccion de este tipo (64) y se han propuesto interaccio-

nes de O₂ con complejos de cobalto que llevan a estructuras similares (99).

Caporusso por su parte (66) ha sugerido que en las reacciones en las que [4] interviene como catalizador se debe formar un intermediario hidrogenado que puede ceder fácilmente el grupo H₂ y que tendría la forma [7].



Este intermediario participa en un mecanismo propuesto por los mismos autores que se puede apreciar por un diagrama como el que se observa en la figura 37 para reducir dobles ligaduras cercanas a carbonilos sin afectar a estos últimos.

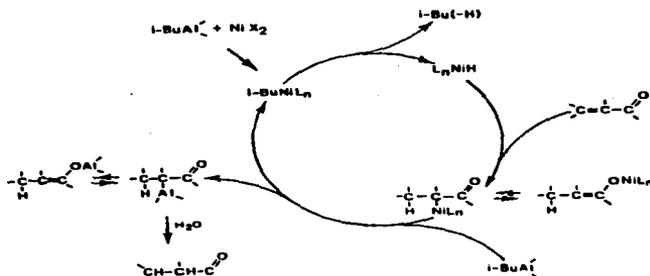


Figura 37. Ciclo Catalítico en el que interviene $\text{Ni}-(\text{Me-sal})_2$

La capacidad de polimerización y de captura de la molécula H₂ indican que el compuesto [4] tiene una región lo suficientemente vacía como para permitir interacciones que conducen a geometrías octaédricas o pentacoordinadas, se propone que esta región es el orbital 2ag que se aprecia en los diagramas de la figura 35 ya que este orbital interactúa menos que los otros orbitales provenientes del metal con los dientes del ligante y para corroborarlo se realizaron nuevos cálculos.

Se calculó un fragmento de la posible especie polimérica con tres moléculas de la especie [4] formando un arreglo de tres plataformas como el que se muestra en la figura 38.

La posición apical de las plataformas exteriores fue ocupada por moléculas de agua con objeto de preservar la geometría octaédrica y de alterar lo menos posible el entorno electrónico que hipotéticamente debe existir en el polímero real.

La distancia Ni---O entre dos moléculas fue variada paulatinamente hasta un valor de aproximadamente 1.95 Å en el que se encontró la menor diferencia energética entre HOMO y LUMO (≈ 0.0005 eV), después se tomó la opción de elección externa de ocupación orbital del método y se obtu-

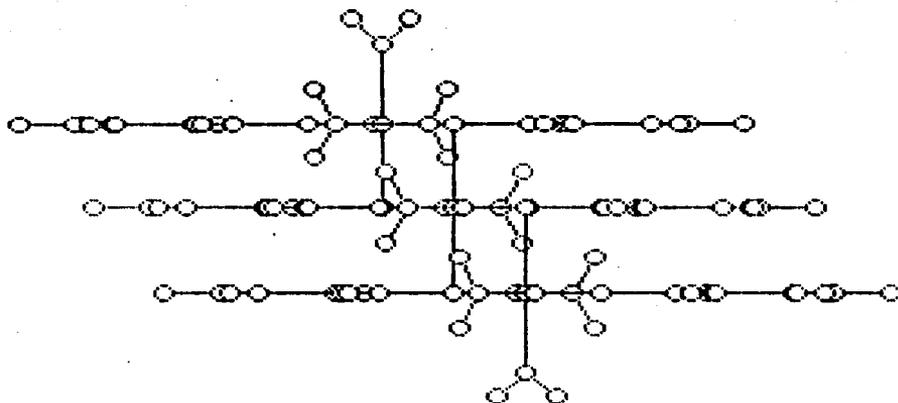


Figura 38. Fragmento polimérico de $\text{Ni}(\text{Mersal})_2$ con moléculas de agua en posición apical.

vo practicamente la degeneracion $t_{2g}-e_g$ de los ultimos orbitales moleculares tipica de un modelo octaedrico (90) que produce el estado triplete capaz de dar lugar al paramagnetismo que caracteriza esta especie. La interaccion que da lugar a la formacion del polimero se lleva a cabo a traves del orbital d_{z^2} del niquel (el mismo que esta involucrado en 2ag) y se podria esperar que este fuera el mismo que permitiera la formacion del aducto con H_2 de la reaccion catalitica de Caporusso. Esta es la explicacion que se ofrece para la existencia natural de la especie [4], desafortunadamente no existe una forma cristalografica de [6], esta seria de utilidad para poder hacer un calculo realista que diera lugar a valores de energia que pudieran compararse con [4] y [5]. Con la estructura ideal que aqui se propone no es posible hacer esta comparacion ya que no se conocen de antemano los cambios estructurales que puedan sufrir los anillos y como ya se menciono anteriormente por este metodo no se pueden realizar optimizaciones energeticas iterativas.

Los resultados de esta seccion son muy interesantes pero no arrojan mucha luz sobre la proposicion de Holm, segun dicha proposición la molecula debe ser plana como en [4], si se considera al CH_3 como un radical pequeño sin embargo esta es la forma menos estable de las dos, nuestros resultados muestran nuevamente que la forma más estable es aquella en la que las corrientes electronicas dentro de la molecula tienen poca participacion con la deslocalizacion del

anillo aromático o sea que se tiene congruencia nuevamente con una proposición de Waters, además se tienen otros datos que apoyan o invalidan ciertos argumentos de este. Waters cita el análogo de Cu(II) al compuesto con metilo en la posición R y sugiere que en el debe presentarse el efecto de hiperconjugación, nuestros resultados indican que el enlace N-Me si se enriquece al perderse la participación del enlace N-C7 en la conjugación respecto al anillo aromático, sin embargo el efecto no es tan drástico como para cambiar la hibridación del carbono del metilo que se requeriría en el caso de haber hiperconjugación.

Por otro lado, la descripción encontrada para el conjunto HOMO-LUMO es muy valiosa ya que se observa que el electrón con menor potencial de ionización (en el HOMO) se encuentra en el enlace π Ni-O (donde esta concentrada la mayor carga negativa en la molécula) y al transferirse dicho electrón llega al orbital de antiunión del enlace N-C7, sin embargo esta situación se presenta tanto para la forma escalonada como la plana, pero la diferencia energética es menor en la escalonada por lo que la retrodonación fortalece más el enlace Ni-N de esta última o sea la corriente electro-nica es más eficiente en este caso y lleva a una geometría distorsionada.

IV.3 Calculos con Diferentes Sustituyentes Sobre Nitrogeno.

El calculo con diferentes compuestos de $Ni(R-sal)_2$, donde R varia es la primera idea que surge para buscar una base cuantitativa a la proposicion de Holm y en el estudio presente se realizo. En primera instancia se mostrara la metodologia que se siguió y posteriormente se analizará aquello que pueda ser de provecho.

Se realizaron calculos con una serie de compuestos en donde el ligante es salicilaldimina y el radical en la posicion del nitrogeno R fue variado de acuerdo a su tamaño de tal modo que la interaccion estERICA respectiva a su vez pueda variar . El ángulo ϑ para todas las especies fue medido por el mismo metodo que se describio en la seccion anterior para todos los casos, en la tabla X se muestran los compuestos calculados con sus respectivos sustituyentes, los ángulos de desviación ϑ y el numero de identificación.

Tabla X

Angulo θ de distorsion

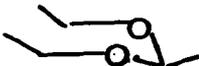
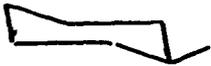
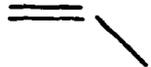
R	θ	No.	Ref.
CH ₃	0.0	[4]	(38)
H	2.29	[8]	(100)
	13.0	[9]	(37)
	15.4	[1a]	(43)
	19.36	[1b]	(43)
CH ₃	21.3	[5]	(39)
	28.8	[10]	(101)
	35.0	[11]	(102)

Tabla XI

Angulo ante porcentaje de traslapamiento σ

θ	% σ
0.0	89.2
2.29	90.37
13.0	88.7
15.4	86.1
19.36	82.8
21.0	88.6
26.0	92.9
35.0	93.4

Tabla XII

Angulo Ante Porciento de Traslamiento π

θ	$\% \pi$
0.0	10.6
2.29	9.3
13.0	11.3
15.4	13.9
19.36	17.2
21.0	11.4
26.0	7.1
35.0	6.6

La primera correlacion que se intento fue respecto a la poblacion de traslapamiento por contribuciones σ y π para el enlace Ni-N . los valores obtenidos directamente por EHMO no presentan ninguna correlacion y la grafica que se obtiene no tiene orden logico alguno. debido a esto los valores se transformaron en porciento de traslape tomando el traslapamiento total como un 100%, los resultados para ambas contribuciones se muestran en las tablas XI y XII en orden ascendente de valor de angulo θ .

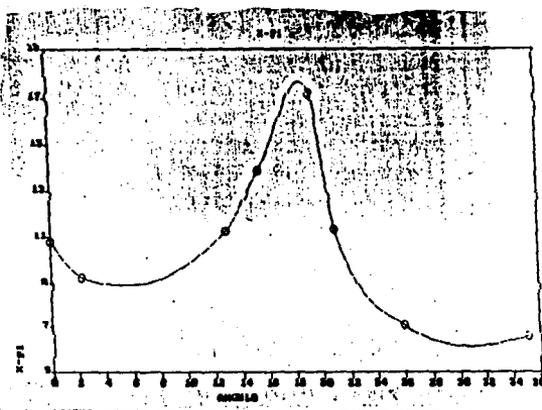
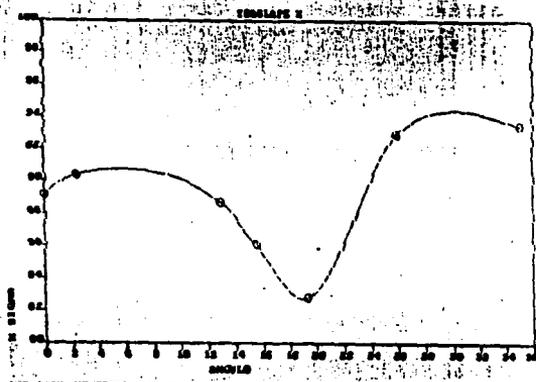


Figura 39. Por ciento de traslapamiento sigma (arriba) y traslapamiento pi (abajo) ante ángulo.

Al parecer estos datos si brindan algun tipo de correlacion sin embargo la interpretacion no es trivial como se puede deducir a partir de las graficas correspondientes que se muestran en la figura 38.

Como se puede observar existe un minimo en la primera gráfica correspondiente al maximo de la segunda que se encuentran aproximadamente a 19° , se puede pensar que el traslapamiento puede sufrir una alteracion periodica conforme vaya cambiando el ángulo sin embargo esta interpretacion debe manejarse con cuidado ya que se presentan ciertas circunstancias no completamente definidas que se deben indicar.

Como se podrá apreciar existe una ausencia importante de valores para el ángulo de distorsion dentro del intervalo 2.5 a 13° , no se pudo encontrar ningun informe de estructuras de rayos X en los que apareciera una desviacion cuyo angulo se encontrara dentro de este intervalo, esto representa un problema de interpretación ya que la gráfica puede variar en este intervalo si se llegan a tener algunas estructuras que puedan llenar estos huecos.

Otro problema que se puede observar es que no se presenta un valor real en los extremos absolutos de las representaciones gráficas y además no es fácil encontrar una funcion matemática capaz de ajustar las curvas obtenidas.

Otra forma de llegar a alguna correlación era encontrar alguna posible interacción particular en los diagramas de orbitales moleculares correspondientes en la que se observara alguna variación constante, con esta idea se obtuvieron dichos diagramas pero el resultado no fue el esperado ya que en la mayoría de los casos se observa un gran parecido en todas las interacciones y las únicas variaciones que se presentan son la aparición de nuevas interacciones π cuando crece el ángulo, esta situación ya fue analizada en la sección anterior. En la figura 39 se muestra la región HOMO-LUMO de los diagramas en los que se muestra la mayor coincidencia para muchas de las estructuras calculadas.

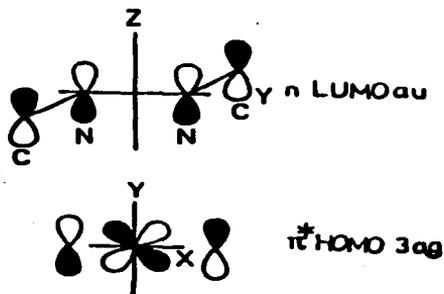


Figura 39. Región HOMO-LUMO para la mayoría de los compuestos calculados.

Se debe indicar que el compuesto [11] en el que el sustituyente R sobre nitrógeno es alilo si presenta grandes diferencias aunque al parecer este es un caso especial debido a la gran riqueza electrónica del alilo y su participación en las corrientes electrónicas de la molécula, de hecho el valor de la población de traslapeamiento total en el enlace Ni-O es negativo (repulsión) y la carga sobre el níquel que oscila alrededor de 1.3 para todos los otros compuestos es en este caso de -0.3. El diagrama de orbitales moleculares de todas las otras especies muestra un patrón en el que se observa gran participación del orbital dxy del metal en el HOMO y participación de orbitales del conjunto N-C7 en el LUMO como se observa en la figura 38, pero en el caso en el que R es alilo, tanto HOMO como LUMO e inclusive el orbital HOMO-1 tienen carácter de alilo sin ninguna participación del metal.

Los datos discutidos en esta sección no son tan interesantes como los de la sección anterior o los del capítulo 3 y esto se debe a que es difícil hacer proposiciones sobre un comportamiento dado que se relacione con la proposición de Holm, quizás este sí sea el camino adecuado pero haría falta trabajar sobre una cantidad mayor de compuestos de este tipo que pudiera involucrar especies en las que los efectos estéricos sean conocidos y de importancia preponderante (como los de anillos aromáticos o cadenas alifáticas ramificadas en R

que se discutieron en el capítulo 1 para encontrar una posible correlación cuantitativa. Además sería de utilidad incorporar en este estudio ciertos aspectos en los que se compare no tanto el volumen de los sustituyentes R, sino alguna característica que haga particulares a ciertos radicales como el alilo que se menciona en esta sección. Desgraciadamente la metodología que se propone en este trabajo depende en gran parte de las estructuras que se obtienen por estudios cristalográficos de rayos X ya que no es posible optimizar geometrías sobre estructuras idealizadas, una posible solución sería hacer crecer cristales adecuados para el análisis, pero esa es una labor tan grande que sería por sí sola un tema de tesis de posgrado.

V. CONCLUSIONES.

Se han presentado diversos resultados con respecto al comportamiento de una serie de complejos de bases de Schiff coordinadas a Ni(II) obtenidos por medio de calculos teoricos a nivel EOMO sobre estructuras cristalograficas de varios compuestos en los que se han aprovechado variaciones en conformacion de sistemas aromaticos y variaciones del sustituyente R sobre el nitrogeno de la base de Schiff.

Se han obtenido diversos resultados que apoyan en varios puntos la proposicion electronica de Waters para explicar el comportamiento de estos compuestos respecto a su geometria y se han enriquecido algunos argumentos del mismo autor. En cuanto a la proposicion estERICA de Holm, no se ha podido encontrar una buena congruencia y se proponen otros caminos para afirmar su validez.

El tipo de calculos realizados son valiosos ya que no es comun encontrar en la literatura la aplicacion de metodos cuanticos en moleculas tan grandes como las que se han mostrado aqui en las que aparecen metales de transicion. Sin embargo el interes principal de este estudio es aportar nuevas ideas sobre las diferencias estereoquimicas en compuestos de bases de Schiff coordinadas a iones metalicos que han dado lugar a diferentes discusiones y proposiciones. Con base en esto se presenta un sumario de nuestras conclusiones.

Los efectos electronicos provocados por la presencia de ciertos sustituyentes sobre el nitrogeno de las bases de Schiff o por variaciones de conjugacion debida a diferentes conformaciones o geometrias de anillos aromaticos son de gran importancia y su influencia se puede desglosar del modo siguiente.

i). La riqueza electronica del enlace N-C7 gobierna en gran parte la geometria de la molecula y esta riqueza se ve afectada por tres factores: 1). el grado de conjugacion que sufra respecto a la parte aromatica de la molecula, 2). la influencia del sustituyente R 3). la variacion en la fortaleza del enlace Ni-N.

ii). Se ha visto que al parecer las especies distorsionadas son mas estables que las planas. Aunque no hay datos termodinamicos absolutos, los resultados de energia electronica relativa sugieren este hecho. Se debe considerar sobre esta proposicion que existen otros factores cineticos o energias de malla cristalina que pueden afectar la estructura y no han sido cuantificados en este estudio.

iii). Las zonas de deslocalizacion electronica aromatica pueden tener gran influencia en el acomodo geometrico de las moleculas si logran establecer flujos de electrones que lle-

güen hasta el anillo quelato, en otras palabras si pueden involucrar el enlace N-C7 en la conjugación.

iv). Algunas estructuras planas se pueden estabilizar por medio de interacciones que varíen su geometría de cuadrado plano a octaedro o pirámide cuadrada, sea por polimerización o por adición de nucleófilos fuertes.

v). El átomo de oxígeno del ligante mantiene siempre la carga negativa más alta de toda la molécula mientras que el átomo metálico tiene la carga positiva mayor, estos datos pueden ser útiles desde el punto de vista de reactividad.

vi). Por otro lado, el volumen del sustituyente R sobre nitrógeno debe tener cierta influencia sobre la geometría de estas moléculas aunque aparentemente esta influencia parece estar relacionada más bien con la misma geometría del sustituyente o algún factor que haga variar su comportamiento químico como pueden ser dobles ligaduras, presencia de carbonos secundarios o terciarios o deslocalizaciones aromáticas.

VI. BIBLIOGRAFIA

- 1). Holm, R.H., Everett, G.W. & Chakravorty, A., **Prog. Inorg. Chem.**, **7**, 83 (1966).
- 2). Holm, R.H. & O'Connor, M.J., **Prog. Inorg. Chem.**, **14**, 253, (1971).
- 3). Maslen, H.S. & Waters, T.N., **Coord. Chem. Rev.**, **17**, 137, (1975).
- 4). Willis, J.B. & Melloer, D.P., **J. Am. Chem. Soc.**, **69**, 1237, (1947).
- 5). Etting, C., **Ann.**, **35**, 241, (1840).
- 6). Schiff, H., **Ann.**, **150**, 193, (1869).
- 7). Schiff, H., **Ann.**, **151**, 183, (1869).
- 8). Delepine, M., **Bull. Soc. Chim. France**, **21**, 843, (1899).
- 9). Pfeiffer, P., Bucholz, E., Bauer, O., **J. Prakt. Chem.**, **149**, 163, (1931).
- 10). Pfeiffer, P., Breith, E., Lübbe, E. & Tsumaki, T., **Ann.**,

503, 84, (1933).

11). Pfeiffer, P. & Pfitzinger, H. , J. Prakt. Chem., 148, 243, (1963).

12). Pfeiffer, P., Hesse, T., Pfitzinger, H., Scholl, W. & Thielert, H., J. Prakt. Chem., 149, 217, (1937).

13). Pfeiffer, P. & Thielert, H., Chem. Ber., 71B, 119, (1938).

14). Pfeiffer, P. Christeleit, W., Hesse, T., Pfitzinger, H. & Thielert, H., J. Prakt. Chem., 150, 261, (1938).

15). Pfeiffer, P., Thielert, H. & Glaser, H., J. Prakt. Chem. 152, 145, (1939).

16). Pfeiffer, P. & Glaser, H., J. Prakt. Chem., 153, 265, (1939).

17). Pfeiffer, P. & Krebs, H., J. Prakt. Chem., 155, 77, (1940).

18). Pfeiffer, P. & Säure, S., Chem. Ber., 74B, 935, (1941).

19). Pfeiffer, P., Angew. Chem., 53, 93, (1940).

- 20). Pfeiffer, P., Offermann, W. & Werner, H., **J. Prakt. Chem.**, **159**, 313, (1942).
- 21). Thielert, H. & Pfeiffer, P., **Chem. Ber.**, **71**, 1399, (1938).
- 22). Dubsy, J.V. & Sokol, A. **Collection Czech. Chem. Commun.** **3**, 548, (1931).
- 23). a). Sacconi, L. & Ciampolini, M., **J. Chem. Soc.**, 274, (1964). b). Sacconi, L., Ciampolini, M., Maggio, F. & Cavasino, F.P., **J. Am. Chem. Soc.**, **84**, 3246, (1962). c). Sacconi, L., Paoletti, P. & Ciampolini, M., **J. Am. Chem. Soc.**, **85**, 411, (1963). d). Sacconi, L., Ciampolini, M., Maggio, F. & Del Re, G., **J. Am. Chem. Soc.**, **82**, 815, (1960).
- 24). a). Braun, R.L. & Lingafelter, E.C., **Acta Cryst.**, **21**, 546 (1966) b). Braun, R.L. & Lingafelter, E.C., **Acta Cryst.**, **22**, 780, (1967). c). Fox, M.R., Orioli, P.L., Lingafelter, E.C., & Sacconi, L., **Acta Cryst.**, **17**, 115, (1964).
- 25). Matsumoto, N., Ohta, S., Yoshimura, C., Ohyoshi, A. Kohata, S., Okawa, H. & Maeda, Y., **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, 2575 (1985).
- 26). Hilms, E., Elias, H., Paulus, H. & Walz, L., **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, 2169, (1986).

27). Fallon, G.D., Nichols, P.J. & West, B.O., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2271, (1986).

28). Lindoy, F.L., *Quarterly Reviews*, 25, 379, (1971)

29). Duatti, A., Marchi, A., Alvarez, S.L. Bandoli, G., Mazzi, U. & Tisalto, F., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 873, (1987).

30). a). Bertolassi, V., Ferreti, V., Gilli, G., Duatti, A., Marchi, A. & Magon, L., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 613, (1987). b). Mazzi, U., Refosco, F., Tisalto, F., Bandoli, G. & Nicolini, M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1623, (1986)

31). Yamada, S. & Takeuchi, A., *Coord. Chem. Rev.*, 43, 167, (1982).

32). Stackelberg, M.v., *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 253, 136, (1947).

33). Martell, A.E. & Calvin, M., *Chemistry of the Metal Chelate Compounds*, Prentice-Hall, New York, 1952, pp 271-276.

34). Freiburg, C.v., Reichert, W., Melchers, M. & Engelen, B., *Acta Cryst. Sec. B, Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, B36, 1209, (1980).

- 35). a). Martin, D.W. & Waters, T.N., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2240, (1973). b). Clark, G.R., Waters, J.R. & Waters, T.N., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 37, 2455, (1975).
- 36). Clark, G.R., Waters, T.N. & Williams, G.J., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 39, 1971, (1977)
- 37). Fernández-G, Rosales-Hoz, J.M., Toscano, R.A. & Tapia-T, R.G., *Acta Cryst. Sect. C. Cryst. Struct. Commun.*, C42, 1313, (1986).
- 38). Fox, M.R. & Lingafelter, E.C., *Acta Cryst.*, 22, 943, (1967).
- 39). Frasson, E., Panattoni, C. & Sacconi, L., *J. Phys. Chem.* 63, 1908, (1959).
- 40). Clark, H.C. & Odell, A.L., *J. Chem. Soc.*, 3431, (1955).
- 41). Schumann, M. & Elias, H., *Inorg. Chem.*, 24, 3187, (1985)
- 42). Calvin, M. & Wilson, K.W., *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 2003, (1945).
- 43). Fernández-G, J.M., Rosales-Hoz, M.J., Rubio-Arroyo, M.F., Salcedo, R., Toscano, R.A. & Vela, A., *Inorg. Chem.*, 26, 349,

(1987).

44). Chakravorty, A., Fennessey, J.P. & Holm, R.H., *Inorg. Chem.*, 4, 26. (1965)

45). Basolo, F. & Matoush, W.R., *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 5663, (1953).

46). Holm, R.H., Chakravorty, A. & Dudek, G.O., *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 379, (1964).

47). Holm, R.H. & Chakravorty, A., *Inorg. Chem.*, 3, 1010, (1964).

48). Cariati, F., Ganadu, M.L., Zoroddu, M.A., Mansani, R. & Guidacciolu, R., *Inorg. Chem.*, 24, 4030, (1985).

49). Rosini, C., Salvadori, P. & Zandomenighi, M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 822, (1978).

50). Holm, R.H. & Swaminathan, K., *Inorg. Chem.*, 1, 599, (1962).

51). Sacconi, L. & Ciampolini, M., *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 1750, (1963).

52). Sacconi, L., Paoletti, P. & Ciampolini, M., *J. Am. Chem.*

- Soc., 85, 411. (1963).**
- 53). Holm, R.H. & Swaminathan, K., Inorg. Chem., 2, 181. (1963).**
- 54). Chakravorty, A & Holm, R.H., J. Am. Chem. Soc., 86, 3999, (1964).**
- 55). Sacconi, L., Coord. Chem. Rev., 1, 126. (1966).**
- 56). Maki, G., J. Chem. Phys., 29, 1129, (1958).**
- 57). Ballhausen, C.J. & Liehr, A.D., J. Am. Chem. Soc., 81, 538. (1959).**
- 58). Fujii, S. & Sumitani, M., Sci. Rept. Tôhoku Univ., First Ser., 37, 49. (1953).**
- 59). Waters, T.N. & Wright, P.E., J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 359, (1971).**
- 60). Maki, G., J. Chem. Phys., 28, 651. (1958).**
- 61). Ferguson, J., Spectrochim. Acta, 17, 316. (1961).**
- 62). Holm, R.H., J. Am. Chem. Soc., 83, 4683, (1961).**
- 63). Harris, C.M., Lenzer, S.L. & Martin, R.L., Australian**

J. Chem., 11, 331, (1958).

64). Sacconi, L., Paoletti, P. & Cini, R., J. Am. Chem. Soc., 80, 3583, (1958).

65). Clark, H.C. & O'Brien, R.J., Can. J. Chem., 39, 1030, (1961).

66). Caporusso, A.M., Giacomelli, G. & Lardicci, L., J. Org. Chem., 47, 4640, (1982) y las referencias citadas en este.

67). Hückel, E., Z. Physik., 70, 204, (1931); 76, 628, (1938); Z. Electrochem., 43, 752, (1937).

68). Wolfsberg, M. & Helmholtz, L., J. Chem. Phys., 20, 837, (1952).

69). a). Hoffmann, R., J. Chem. Phys., 39, 1397, (1963). b). Hoffmann, R. & Lipscomb, W.N., J. Chem. Phys., 36, 2179, 2872, (1962).

70). Hoffmann, R., Howell, J.M. & Muettterties, E.L., J. Am. Chem. Soc., 94, 3047, (1972).

71). Burdett, J.M., Canadell, E. & Hughbanks, T., J. Am. Chem. Soc., 108, 3971, (1986).

- 72). Tatsumi, K. & Hoffmann, R., *Inorg. Chem.*, **19**, 2656, (1980).
- 73). a). Whangbo, M.-H. & Hoffmann, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 6093, (1978), b). Whangbo, M.-H., Hoffmann, R. & Woodward, R.B., *Proc. R. Soc. London*, **A366**, 23, (1979)
- 74). Streitwieser, A., *Molecular Orbital Theory*, John Wiley & Sons, Inc., New York (1961)
- 75). Ammeter, J.H., Bürgi, H.B., Thibeault, J.C. & Hoffmann, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 3686, (1978).
- 76). a). Pariser, R. & Parr, R.G., *J. Chem. Phys.*, **21**, 466, (1953), b). Pariser, R. & Parr, R.G., *J. Chem. Phys.*, **21**, 767, (1953). c). Pople, J.A., *J. Chem. Soc. Faraday*, 1375, (1953). d). Pople, J.A. & Segal, G.A., *J. Chem. Phys.*, **43**, 5136, (1965), e). Pople, J.A. & Santry, D.P. & Segal, G.A., *J. Chem. Phys.*, **43**, 5129, (1965). f). Pople, D.P. & Segal, G.A., *J. Chem. Phys.*, **44**, 3289, (1966).
- 77). Dewar, M.J.S. & Thiel, W., *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4899, 4907, (1977).
- 78). Levine, I.N., *Quantum Chemistry*, Allyn & Bacon, Inc., Boston, 1974.

- 79). Mendieta, P.J., Camacho, A. & Leon, A., *Revista de la Sociedad Química de México*, **31**, 187, (1987).
- 80). Hoffmann, R., Wilker, C.N. & Eisenstein, O., *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 632, (1982)
- 81). Volatron, F. & Eisenstein, O., *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 2173, (1986).
- 82). Whangbo, M.-H., Evain, M., Beno, M.A. & Williams, J.M., *Inorg. Chem.*, **26**, 1831, (1987); **26**, 1832, (1987).
- 83). Hall, M.B. & Fenske, R.F., *Inorg. Chem.*, **11**, 768, (1972).
- 84). Eisenstein, O. & Hoffmann, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 4308, (1981).
- 85). Fletcher, R. & Powell, M.J.D., *Comput. J.*, **6**, 163, (1963); Davidson, W.C., *Comput. J.*, **10**, 406, (1968).
- 86). Rubio-Arroyo, M.F., trabajo aun no publicado.
- 87). Quantum Chemistry Program Exchange. Programa No. 344, Chemistry Department, Indiana University.

- 88). Lauher, J.W., Elian, M., Summerville, R.H. & Hoffmann, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 3219, (1976).
- 89). Basch, H. & Gray, H.B., *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, **4**, 367, (1966).
- 90). Vela, A., trabajo aun no publicado.
- 91). Fernandez-G, J.M., Cortes, E. & Gomez-Lara, J., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 1385, (1975)
- 92). Cotton, F.A., Harris, C.B. & Wise, J.J., *Inorg. Chem.*, **6**, 909, (1967).
- 93). De Alti, G., Galasso, V. & Bigotto, A., *Inorg. Chim. Acta*, **6**, 153, (1972).
- 94). Gray, H.B., *J. Chem. Educ.*, **41**, 2, (1964).
- 95). Mulliken, R.S., Rieke, C.A. & Brown, W.G., *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 41, (1941).
- 96). Burdett, J.K., *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **21**, 113, (1978).
- 97). Miyokawa, K., Hirashima, H. & Masuda, I., *Bull. Chem.*

Soc. Jpn., 54, 3361, (1981).

98). Matienzo, R.H., Yin, Lo I., Grim, S.O. & Swartz, W.E.,
Inorg. Chem., 12, 2762, (1973).

99). Henrici-Olive, G. & Olive, S., Angew. Chem. Int. Edit.,
13, 29, (1974).

100). Stewart, J.M. & Lingafelter, E.C., Acta Cryst., 12,
842, (1959).

101). Bhatia, S.C., Sval, V.K., Kashyap, R.P., Jain, P.C. &
Brown, C.J., Acta Cryst., C39, 199, (1983).

102). Bhatia, S.C., Bindish, J.M., Saini, A.R. & Jain, P.C.,
J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1173, (1981).