

ESTRUCTURA MOLECULAR Y CRISTALINA DEL BIS (BIS(DIETILAMINO) GLIOXIMATO) NIQUEL (II)

LUIS ALEJANDRO NUVAN* y MARINA DE MATHEUS**

RESUMEN

$\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{O}_2)_2$, monoclinico, grupo espacial $P2_1/a$, $a = 15.760$ (2), $b = 11.793$ (3), $c = 7.297$ (1) \AA , $\beta = 99.10$ (1)°, $V = 1339.0$ (7) \AA^3 , $Z = 2$, $D_c = 1.28 \text{ Mg M}^{-3}$, $\mu = 765 \text{ M}^{-1}$.

La estructura fue resuelta por el método del átomo pesado y afinada por mínimos cuadrados, utilizando la matriz completa, hasta obtener una concordancia $R = 0.068$ para todas las reflexiones observadas. El átomo de níquel está localizado en un centro de inversión y presenta una coordinación cuadrado planar. El complejo Bis (Bis (Diethylamino) Glyoximate) Níquel (II) es casi planar y el desplazamiento de los grupos etil con respecto al plano es producido por efectos estéricos.

Las moléculas planares se apilan a lo largo de c , las normales a los planos forman con este eje un ángulo de 41.53° .

Existen interacciones axiales entre el níquel y los grupos amino de las moléculas adyacentes de la columna.

ABSTRACT

$(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{O}_2)\text{Ni}$, monoclinic, space group $P2_1/a$, $a = 15.760(2)$, $b = 11.793(3)$, $c = 7.297(1)\text{\AA}$, $\beta = 99.10(1)^\circ$, $V = 1339.0(7)\text{\AA}^3$, $Z = 2$, $D_c = 1.28 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu = 765 \text{ m}^{-1}$. The structure was solved by heavy atom methods, and refined by full matrix least-squares method to and $R = 0.068$ for all observed

* Dirección actual: Departamento de Química, Universidad Francisco de Paula Santander, Cúcuta.

** Departamento de Química - Universidad Nacional de Colombia

reflections. The nickel atom is located on an inversion center, and displays a square-planar coordination. The Bis (bis (Diethylamino) Glyoximato) Nickel (II) moiety is nearly planar, and the displacement of ethyl groups to this plane is produced by steric effects.

The planar molecules form stacks along *c*, the normals of the plane being inclined at 41.53° to the stacking axis.

There are axial interaction between nickel and the amino group of adjacent complex molecules within a stack.

INTRODUCCION

La síntesis de compuestos de estructura cuadrado planar con posible contacto metal-metal o metal ligando, se ha venido realizando en el Departamento de Química de la Universidad Nacional de Colombia con el propósito de obtener compuestos que se ajusten al modelo de Little (1-2), quien en 1964 sugirió un modelo de sólidos constituidos por un eje, rodeado de especies químicas con electrones deslocalizados.

Al inducir una corriente eléctrica en el canal central (eje), el electrón en movimiento causaría una repulsión de los electrones deslocalizados, polarizando así los alrededores del eje; después de pasar, éste electrón dejaría una polaridad positiva cerca del eje, lo que atraería nuevos electrones, esto funcionaría así indefinidamente como una bomba periódica de electrones.

Los compuestos de coordinación cuadrado planares, presentan una agrupación estructural similar a una columna, donde existe un eje central constituido por interacciones interméticas, y planos perpendiculares al eje formados por los ligantes del compuesto de coordinación(3-4).

Se conocen algunos Bis(vicdioximatos) de Ni(II), Pt(II) y Pd(II), que cristalizan en estructura columnar(5-10). Para estos compuestos se ha encontrado que la conductividad eléctrica depende de la distancia metal-metal (M-M), siendo los mejores conductores aquellos cristales con distancias $M-M < 2.9 \text{ \AA}$ (5).

El presente trabajo constituye una contribución al estudio de la estructura molecular y cristalina de complejos del níquel con ligantes de la glioxima sustituida, especialmente en lo que concierne a la determinación del poliedro de coordinación del ión metálico, distancia y tipo de interacción metal-metal, y las posibles interacciones intermoleculares a través de puentes de hidrógeno.

Mediante el estudio comparativo con los Bis(vicidioximatos)Ni (II), ya estudiados, fue posible establecer cambios cualitativos en algunas de las propiedades del estado sólido, al variar el grupo sustituyente en el ligante.

PARTE EXPERIMENTAL

El cristal objeto del presente estudio fue sintetizado por R. Cueto y P. Martínez⁽¹¹⁾. Prismas elongados de color rojizo, de tamaño aproximado de 0.2 mm de arista, fueron analizados con la ayuda de una cámara de precisión de Buerger en la primera etapa de la experimentación, posteriormente se utilizó un difractómetro Phillips PW1100, radiación K α del molibdeno y monocromador de grafito.

Haciendo uso de la técnica de barrido ω , se registraron 1.819 reflexiones independientes en un intervalo de $\theta \leq 25^\circ$. De estas reflexiones 1.809 fueron consideradas como observables ($I \geq 2.5 \sigma(I)$). Se llevaron a cabo correcciones de Lorentz y polarización, no se realizaron correcciones debidas a la absorción dado el tamaño del cristal.

SOLUCION Y AFINAMIENTO DE LA ESTRUCTURA

Las extinciones sistemáticas (reflexiones $0k0$ ausentes sistemáticamente cuando $k=2n+1$ y $h0l$ cuando $h=2n+1$), definen el grupo espacial como el $P2_1/a$.

La estructura fue resuelta usando la síntesis de Patterson⁽¹²⁾ para localizar el átomo pesado. La distribución de la función de Patterson se determinó con la ayuda del programa SHELX⁽¹³⁾; la interpretación de la distribución, mediante el uso de la simetría de Harker⁽¹⁴⁾, permitió determinar la posición de los dos átomos de níquel presentes en la celda unidad. Estos átomos ocupan las posiciones 0, 0, 0 y 1/2, 1/2, 0 sobre centros de inversión.

A partir de las fases obtenidas para los átomos de níquel, se llevó a cabo una síntesis de Fourier que permitió descubrir nuevos átomos. Aplicación sucesiva de síntesis de Fourier con las fases obtenidas en el análisis inmediatamente anterior, permitió localizar los átomos livianos con excepción de los hidrógenos, estos fueron localizados por Fourier de diferencias.

Los afinamientos de las coordenadas atómicas encontradas, parámetros térmicos (isotrópicos y anisotrópicos) y factores de escala indi-

Tabla No. 1

Coordenadas atómicas finales con su coeficiente de temperatura correspondiente

	X/A	Y/B	Z/C	B _{eq}
Ni	10000(0)	0(0)	10000 (0)	3.50(4)
O(1)	11811(3)	-283(4)	10821 (7)	5.1 (2)
N(2)	11151(3)	307(4)	9867 (7)	3.9 (2)
C(3)	11295(3)	1035(5)	8618 (8)	3.9 (2)
C(4)	10498(3)	1533(5)	7618 (8)	4.0 (2)
N(5)	9817(3)	1092(4)	8104 (7)	4.0 (2)
O(6)	9033(2)	1494(4)	7744(6)	5.2 (2)
N(31)	12092(3)	1381(5)	8281(8)	5.2 (2)
C(32)	12299(5)	1278(8)	6383(11)	6.3 (3)
C(33)	12640(8)	152(8)	5992(18)	8.9 (6)
C(34)	12811(4)	1471(8)	9797(14)	6.7 (3)
C(35)	12594(6)	2165(12)	11346(14)	8.0 (5)
N(41)	10506(3)	2379(5)	6319(7)	5.2 (2)
C(42)	9849(5)	2338(14)	4573(13)	9.5 (6)
C(43)	10156(10)	2479(12)	2859(18)	11.2 (7)
C(44)	10878(6)	3467(8)	6995(15)	7.6 (5)
C(45)	10301(11)	4149(12)	7965(28)	11.6 (7)
H(01)	838(7)	68(9)	781(16)	
H(C32)	1177(7)	116(8)	571(16)	
H(C32)'	1277(7)	208(9)	643(15)	
H(C33)	1323(8)	50(10)	680(17)	
H(C33)'	1290(8)	16(8)	472(22)	
H(C33)''	1243(7)	-44(10)	640(16)	
H(C34)	1323(7)	198(9)	900(18)	
H(C34)'	1302(7)	93(10)	1010(16)	
H(C35)	1232(8)	265(10)	1107(18)	
H(C35)''	1194(8)	182(9)	1194(16)	
H(C35)'''	1307(8)	213(10)	1222(16)	
H(C42)	954(7)	294(9)	443(14)	
H(C42)'	971(7)	84(10)	440(18)	
H(C43)	949(7)	237(9)	153(16)	
H(C43)'	1059(8)	199(10)	254(16)	
H(C44)	1149(7)	834(9)	764(15)	
H(X44)'	1101(7)	415(10)	583(17)	
H(C45)	1056(9)	493(10)	858(19)	
H(C45)'	1055(9)	361(11)	930(17)	
H(C45)''	971(8)	394(10)	691(16)	

$$B_{eq} = 8\pi^2/3 \sum_{ij} U_{ij} a_i^* a_j^* a_{-i} \cdot a_{-j}$$

viduales, se llevaron a cabo por aplicación del método de mínimos cuadrados haciendo uso de la matriz completa, por utilización del programa SHELX. Después de seis ciclos de afinamiento, cuatro isotrópicos y dos anisotrópicos, se llegó a un factor de acuerdo $R = 0.068$. La Tabla 1 muestra los parámetros atómicos afinados.

DESCRIPCION Y DISCUSION DE LA ESTRUCTURA

Existen dos moléculas independientes del complejo en la celda unitaria. Los átomos de níquel ocupan centros de inversión en $0, 0, 0$ (molécula 1) y $1/2, 1/2, 0$ (molécula 2).

La estructura de las 2 moléculas es prácticamente idéntica y su orientación en la celda unitaria es prácticamente paralela (el ángulo formado por la perpendicular a los planos 1 y 2 es de 2.4°).

En el complejo, Figura 1, el átomo de níquel está ligado a cuatro átomos de nitrógeno (oximicos) provenientes de dos moléculas del ligante.

Un puente de hidrógeno conecta los oxígenos $O(1')$ y $O(6)$ de los dos ligantes aproximándolos a una distancia de $2.439(4) \text{ \AA}$ Tabla 2. Dada la cortedad de esta distancia puede asumirse que el átomo de hidrógeno está en la mitad de la línea que une a estos dos átomos de oxígeno y que por lo tanto el enlace de hidrógeno es simétrico, en concordancia con lo reportado para el complejo Glioximato de Níquel por Calleri y Ferraris⁽¹⁵⁾.

Un análisis de las desviaciones de los átomos constitutivos de la molécula, respecto al plano medio molecular, Tabla 3, indican que en general la molécula no es plana; solamente el grupo de átomos constituidos por el níquel y los cuatro nitrógenos unidos a él lo es. El mayor desplazamiento de estos átomos con relación al plano medio es igual a $-0.052(1) \text{ \AA}$ en el $N(5)$.

Los ángulos de torsión, Tabla 4, $N(2) - C(3) - N(31) - C(34)$, $C(4) - C(3) - N(31) - C(32)$, $N(5) - C(4) - N(41) - C(42)$, y $C(3) - C(4) - N(41) - C(44)$ iguales a $-33.7(6)$, $-58.6(6)$, $-39.8(6)$ y $65.2(6)$ grados respectivamente y la distancia intramolecular más corta $C(32) - C(44)$ de $3.492(8) \text{ \AA}$, explican la desviación del grupo etilo con respecto a la planaridad.

No existe una diferencia significativa en la geometría molecular de nuestro compuesto con aquella observada en la literatura, Tabla 5. La distancia $C-N$ es comparable con aquella encontrada para los complejos de glioxima estudiados por otros autores y mucho más corta que la

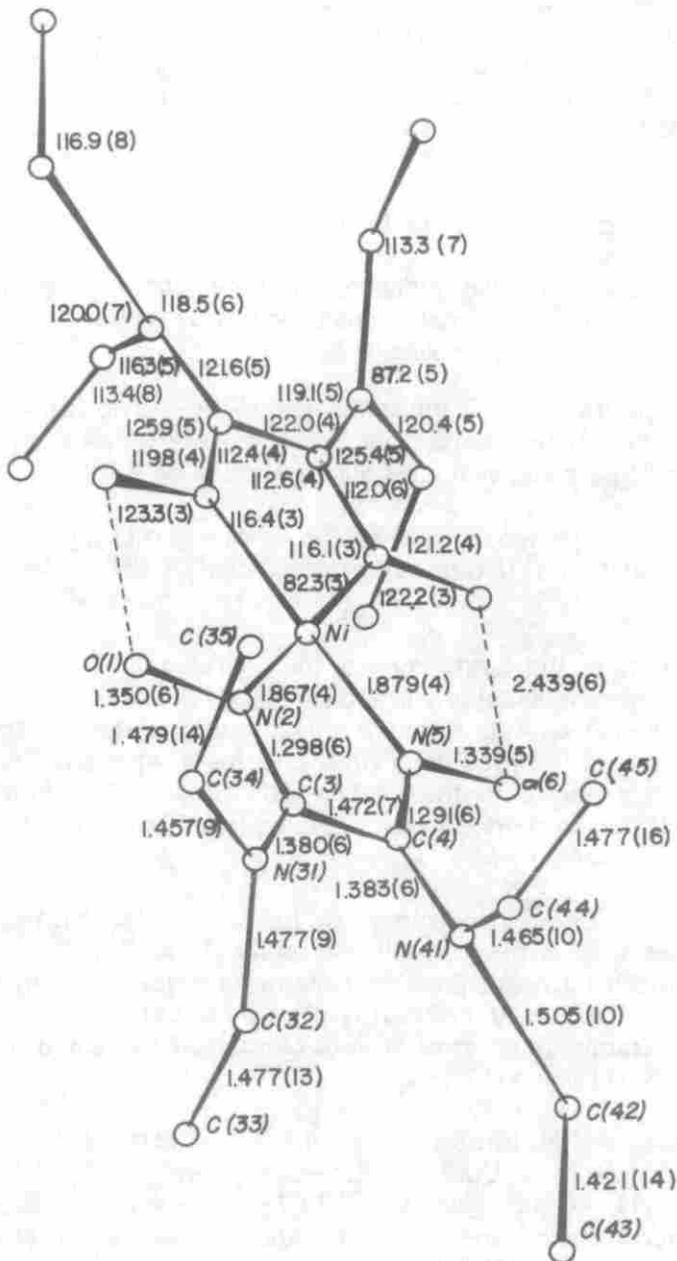


Figura No. 1

Vista de la molécula con el número de átomos,
distancias de enlace y ángulos

Tabla No. 2

Distancias Intramoleculares (Å) y ángulos de enlace ($^\circ$)

Ni-N(2)	1.867	N(2)-Ni-N(2*)	179.98
Ni-N(2*)	1.867	N(2)-Ni-N(5)	82.32
Ni-N(5)	1.879	N(2*)-Ni-N(5)	97.68
Ni-N(5*)	1.897	N(2)-Ni-N(5*)	97.68
O(1)-N(2)	1.350	N(2*)-Ni-N(5*)	82.32
O(1)-HO(1)	1.184	N(5)-Ni-N(5*)	179.98
C(45)-C(44)	1.477	N(2)-O(1)-HO(1)	111.29
C(42)-N(41)	1.505	C(4)-N(41)-C(44)	116.30
C(42)-C(43)	1.421	C(42)-N(41)-C(44)	120.04
C(44)-N(41)	1.465	N(41)-C(42)-C(43)	116.89
C(44)-C(45)	1.477	C(4)-N(41)-C(42)	118.54
N(31)-C(3)	1.380	C(3)-N(31)-C(32)	119.06
C(34)-N(31)	1.457	C(3)-N(31)-C(34)	120.44
C(34)-C(35)	1.479	C(32)-N(31)-C(34)	117.20
C(35)-C(34)	1.479	N(31)-C(32)-C(33)	113.32
N(41)-C(4)	1.383	Ni-N(2)-C(3)	116.37
N(41)-C(42)	1.505	O(1)-N(2)-C(3)	119.76
N(41)-C(44)	1.465	N(2)-C(3)-C(4)	112.42
C(32)-N(31)	1.477	N(2)-C(3)-N(31)	125.92
C(32)-C(33)	1.478	C(3)-C(4)-N(5)	112.64
N(2)-C(3)	1.298	C(3)-C(4)-N(41)	122.00
C(3)-C(4)	1.472	N(5)-C(4)-N(41)	125.37
C(3)-N(31)	1.380	Ni-N(5)-C(4)	116.12
N(5)-O(6)	1.339	Ni-N(5)-O(6)	121.18
C(4)-N(5)	1.291	Ni-N(2)-O(1)	123.34
C(4)-N(41)	1.383	N(41)-C(44)-C(45)	113.40
		N(31)-C(34)-C(35)	112.01
		C(4)-C(3)-N(31)	121.56

Tabla No. 3

Plano medio molecular.

Ecuación del Plano No. 2.

$$(0.0376) X_0 + (0.7036) Y_0 + (0.7096) Z_0 = 3.9941$$

$$(-1.1820) X + (8.2971) Y + (5.1778) Z = 3.9941$$

ATOMO	DESVIACION DEL PLANO	ATOMO	DESVIACION DEL PLANO
Ni	0.0017	O1	-0.0225
N2	0.0509	C3	-0.0080
C4	-0.0184	N5	-0.0522
O6	0.0330	N31	0.0103
C32	-1.0820	C33	-2.2598
C34	0.7845	C35	2.1881
N41	0.0052	C42	-0.8499
C43	-1.6574	C44	1.2187
C45	2.3560	H01	0.3843
N2*	-0.0475	N5*	0.0556
O1*	0.0259	C3*	0.0114
C4*	0.0218	O6*	-0.0296
H01*	-0.3809	N31*	-0.0069
N41*	-0.0018	C32*	1.0854
C34*	-0.7811	C42*	0.8534
C44*	-1.2153	C33*	2.2632
C35*	-2.1847	C43*	1.6608
C45*	-2.3526		

Tabla No. 4
Angulos de Torsión (°)

TABLA 4. ANGULOS DE TORSION (°)

N(2*)-Ni-N(2)-O(1)	89.40	N(2*)-Ni-N(2)-C(3)	- 90.67
N(5)-Ni-N(2)-O(1)	-173.41	N(5)-Ni-N(2)-C(3)	- 1.79
N(5*)-Ni-N(2)-O(1)	6.59	N(5*)-Ni-N(2)-C(3)	178.21
N(2)-Ni-N(2*)-O(1*)	90.64	N(2)-Ni-N(2*)-C(3*)	- 89.34
N(5)-Ni-N(2*)-O(1*)	- 6.59	N(5)-Ni-N(2*)-C(3*)	178.21
N(5*)-Ni-N(2*)-O(1*)	173.41	N(5*)-Ni-N(2*)-C(3)	1.79
N(2)-Ni-N(5)-C(4)	0.00	N(2)-Ni-N(5)-O(6)	-172.90
N(2*)-Ni-N(5)-C(4)	180.00	N(2*)-Ni-N(5)-O(6)	7.10
N(5*)-Ni-N(5)-C(4)	89.89	N(5*)-Ni-N(5)-O(6)	- 90.02
N(2)-Ni-N(5*)-C(4)	180.00	N(2)-Ni-N(5*)-O(6)	- 7.10
N(2*)-Ni-N(5*)-C(4)	0.00	N(2*)-Ni-N(5*)-O(6*)	172.90
N(5)-Ni-N(5*)-C(4)	90.12	N(5)-Ni-N(5*)-O(6*)	- 90.00
HO(1)-O(1)-N(2)-Ni	- 26.86	HO(1)-O(1)-N(2)-C(3)	161.79
Ni-N(2)-C(3)-C(4)	3.61	Ni-N(2)-C(3)-N(31)	180.00
O(1)-N(2)-C(3)-C(4)	175.55	O(1)-N(2)-C(3)-N(31)	- 7.91
N(2)-C(3)-C(4)-N(5)	- 4.10	N(2)-C(3)-C(4)-N(41)	175.95
N(31)-C(3)-C(4)-N(5)	179.19	N(31)-C(3)-C(4)-N(41)	0.00
N(2)-C(3)-N(31)-C(32)	125.17	N(2)-C(3)-N(31)-C(34)	- 33.73
C(4)-C(3)-N(31)-C(32)	- 58.58	C(4)-C(3)-N(31)-C(34)	142.52
C(3)-C(4)-N(5)-Ni	2.75	C(3)-C(4)-N(5)-O(6)	175.05
N(41)-C(4)-N(5)-Ni	-177.30	N(41)-C(4)-N(5)-O(6)	5.05
C(3)-C(4)-N(41)-C(42)	140.09	C(3)-C(4)-N(41)-C(44)	66.18
N(31)-C(34)-C(35)-H(35'')	177.07	HC(34)-C(34)-C(35)-HC(35)	66.51
HC(34)-C(34)-C(35)-H(35')	159.63	HC(34)-C(34)-C(35)-H(35'')	- 78.52
H(34')-C(34)-C(35)-HC(35)	-169.98	H(34')-C(34)-C(35)-H(35')	- 76.85
H(34')-C(34)-C(35)-H(35'')	45.00	C(4)-N(41)-C(42)-C(43)	-131.39
C(4)-N(41)-C(42)-HC(42)	121.99	C(44)-N(41)-C(42)-C(43)	74.85
C(44)-N(41)-C(42)-HC(42)	- 31.77	C(4)-N(41)-C(44)-C(45)	- 76.86
C(4)-N(41)-C(44)-HC(44)	57.13	C(4)-N(41)-C(44)-H(44')	168.74
C(42)-N(41)-C(44)-C(45)	77.47	C(42)-N(41)-C(44)-HC(44)	-148.54
C(42)-N(41)-C(44)-H(44')	- 36.93	N(41)-C(42)-C(43)-H(43')	56.35
HC(42)-C(42)-C(43)-H(43')	173.81	N(41)-C(44)-C(45)-HC(45)	173.93

distancia típica encontrada para el enlace C—N = (1.47 Å) en "International Tables for X-Ray Crystallography 1968"(16), lo que permite aceptar la existencia de un cierto grado de conjugación entre los enlaces C—N del plano molecular, puesto que el enlace C—C también posee un cierto carácter de doble enlace.

Los enlaces N—O son más cortos que en la glioxima no ligada (distancia promedio 1.42 Å para la glioxima libre del Bis(oxamida oximato)Níquel (II) oxamida oxima (Endres, Jannack y Prückner (1980))(17), acortamiento que es explicable según Calleri, Ferraris y Viterbo (1967) (15) debido a que en el complejo los átomos de oxígeno están parcialmente ionizados (formalmente soportan una carga negativa) y causan un efecto mesomérico sobre los enlaces.

Las moléculas del complejo se apilan a lo largo del eje c, uniéndose entre sí por interacciones de tipo van der Waals. Las normales a los planos moleculares forman con el eje de apilamiento c un ángulo de 41.53°. Dichos planos están separados entre sí por una distancia de 5.43 Å. Siguiendo los delineamientos propuestos por Endres, Keller, Lehman, Poveda y Van der Sand (1977) para clasificación de las estructuras de los α , β -dioximatos de la triada del níquel, este compuesto pertenece a la modificación M—L—M, caracterizado por el apilamiento inclinado, en el que las interacciones metal-metal se hacen vía ligante.

La distancia intermolecular más corta, Ni . . . H(C43)_i (donde $i = X, Y, Z + 1$) 3.040 Å es comparable con las distancias Ni . . . NH₂ (3.0401 Å) y Ni . . . N (3.478 (3) Å) observadas por Endres, Jannack y Prückner (1980) (17) y Endres (1979) en el Bis(oxamida oximato)Níquel (II) Dihidrato(22).

La Tabla 6 permite una comparación más detallada de las características de los complejos de níquel con glioxima sustituida estudiados anteriormente y las obtenidas en el presente trabajo.

CONCLUSIONES

El análisis de las Tablas 5 y 6, nos permite llegar a las siguientes conclusiones:

- La estructura molecular de los complejos de níquel con glioxima y con glioxima sustituida se ve muy poco afectada por la presencia de los diferentes sustituyentes.

Tabla No. 5

Tabla comparativa de distancias y ángulos de enlace del presente trabajo y otras estructuras (17-23)

	Este trabajo		Literatura (17-23)	
	Valor medio	Rango	Valor medio	Rango
Ni-N	1.873(4) Å	1.867(4)-1.879(4) Å	1.87 (2)	1.85(1)-1.90(2) Å
N-O	1.344(5) Å	1.339(5)-1.350(6) Å	1.34(2) Å	1.316(7)-1.391(5) Å
N-C	1.294(6) Å	1.291(6)-1.298(6) Å	1.30(3) Å	1.290(7)-1.314(5) Å
C-C	1.472(7) Å		1.48(4) Å	1.435(7)-1.54(3) Å
C-R	1.381(6) Å	1.380(6)-1.383(6) Å	1.336(6) Å	1.333(6)-1.339(5) Å
O...O	2.439(4)		2.46(4) Å	2.40(2)-2.567(4) Å
N-Ni-N	82.3(2)		83(1)°	82.2(2)- 84(1)°
Ni-N-O	122.7(3)°	122.2(3)-123.3(3)°	124(2)°	122.9 - 127.3(3)°
Ni-N-C	116.2(3)°	116(3) -116.4(3)°	116(2)°	114(2) - 117.6(3)

Tabla No. 6

Características cristalográficas de complejos de níquel con glioxima y glioxima sustituidas

Compuesto	Sistema	Grupo Especial	Z	Modificación	Distancia M—M	Distancia Interplanar	Interacciones axiales
	Triclinico						
Bis (oxamidaoximato)	a = 4.982(1) Å ^o	P1	2	M—L—M	4.982(1) Å ^o	3.22 Å ^o	Ni...NH ₂ 3.0401 Å ^o
Níquel (II) Oxamidaoxima (17)	b = 12.133(3) Å ^o c = 12.871 (4) Å ^o α = 67.67(2) ° β = 78.84(2) ° γ = 78.14(2) °						
	Monoclinico						
Bis (oxamidaoximato)	a = 3.969(1) Å ^o	P2 ₁ /n	2	M—L—M	3.969(1) Å ^o	3.44 Å ^o	Ni...N 3.478(3) Å ^o
Níquel (II) Dihidrato (22)	b = 13.006(4) Å ^o c = 11.512(3) Å ^o β = 99.45(2) Å ^o						
	Monoclinico						
Glioximato de Níquel (II) (15)	a = 4.1961(9) Å ^o b = 7.2005(14) Å ^o c = 12.4039(21) Å ^o β = 91.4° (1) Å ^o	P2 ₁ /c	2		4.1961(9) Å ^o		
	Monoclinico						
Bis(Bis(diethylamino) Glioximato)Níquel (II)	a = 15.760(2) Å ^o b = 11.792(3) Å ^o c = 7.297(1) Å ^o β = 99.10(1) °	P2 ₁ /a	2	M—L—M	7.297(1) Å ^o	5.43 Å ^o	Ni...NH ₂ (41) 5.54 Å ^o Ni...H(C43) 3.04 Å ^o

Interacciones intermoleculares de algunos átomos del sustituyente con las moléculas vecinas o efectos de tipo estérico producen una desviación de la planaridad del complejo, pero en todos los casos la coordinación del níquel con los cuatro átomos de nitrógeno en la molécula es planar.

b. Como es usual en los Bis (α , β -dionoximatos) de la tríada del níquel⁽⁴⁾, se obtuvo una estructura columnar. La propiedad principal en este tipo de estructuras es la gran anisotropía que presentan en el valor de al menos una variable intensiva⁽³⁾.

Lo anterior permite explicar la anisotropía presentada en las propiedades ópticas al observar el cristal objeto de nuestro estudio bajo microscopio de luz polarizada⁽¹¹⁾.

c. Si comparamos las distancias entre planos moleculares: 5.32 \AA° para nuestra estructura, 3.22 \AA° para el Bis(oxamidaoximato) Níquel (II) oxamida-oxima, y 3.44 \AA° para el Bis(oxamidaoximato) Níquel (II) Dihidrato se concluye que la presencia de sustituyentes voluminosos como la dietilamina, impide por razones de tipo estérico una mayor aproximación metal-metal.

d. La estructura cristalina de nuestro compuesto, no revela la presencia de moléculas del solvente en que se llevó a cabo la cristalización (etanol), ni de moléculas libres del ligante como es el caso de los compuestos mencionados en el literal c, en los que moléculas del ligante en el primer caso y de agua en el segundo enlazan planos adyacentes en la dirección de apilamiento mediante puentes de hidrógeno intermoleculares. Por lo tanto, nuestra estructura cristalina será menos estable que aquellas.

e. En una estructura de tipo M-L-M como la nuestra, las interacciones metal-metal son indirectas. Los orbitales $3d_{z^2}$ del Ni se superponen con los orbitales $3p_z$ de los N(41) situados en planos moleculares vecinos, originando interacciones débiles.

Asumiendo que la distancia metal-metal en cadenas metálicas similares refleja el grado de interacción entre moléculas consecutivas de la columna, podemos concluir que en el compuesto estudiado, distancia Ni-Ni $7.297(1) \text{ \AA}^\circ$, no existe la posibilidad de presentarse conductividad eléctrica intrínseca.

f. En el compuesto estudiado, cada átomo de níquel está rodeado por seis nitrógenos, cuatro nitrógenos oxímicos en el plano molecular y dos nitrógenos de la función amina (N(41), situados muy próximos a la dirección perpendicular a dicho plano, en planos mo-

leculares vecinos. Estos seis nitrógenos definen una bipirámide de base cuadrada.

En presencia del campo cristalino tetragonal de los ligantes, se producen desdoblamientos energéticos de los orbitales d del ión metálico central, haciendo posibles transiciones del tipo $d-d$, en la región de visible. Estas transiciones permiten explicar el color del cristal.

Una modificación $M-M$ del mismo compuesto cristalino, estaría sometido a un campo cristalino cuadrado planar, en el que las transiciones $d-d$ requieren energías mucho mayores, dando origen a bandas de adsorción de mayor frecuencia y por consiguiente a una coloración diferente del cristal.

AGRADECIMIENTOS

Uno de nosotros, L.A. Nuvar, agradece a los Departamentos de Química de las Universidades Francisco de Paula Santander y la Universidad Nacional de Colombia por haber permitido su desplazamiento a Barcelona para el desarrollo de la parte experimental, y a Colciencias por su apoyo financiero.

A los Doctores José Luis Briansó del Departamento de Cristalografía y Mineralogía de la Universidad Autónoma de Barcelona, M. Font-Altaba y Xavier Solans del Departamento de Cristalografía y Mineralogía de la Universidad de Barcelona por haber facilitado el uso del computador y del difractor automático respectivamente y por su valiosa colaboración en el desarrollo del trabajo.

BIBLIOGRAFIA

1. W.A. LITTLE, *Sci. Am.*, **212** (2), 21 (1965).
2. W.A. LITTLE, *Phys. Rev.*, **A 134**, 1416 (1964).
3. A.J. EPSTEIN, J.S. MILLER, *Prog. Inorg. Chem.* **20**, 4 (1976).
4. H. ENDRES, H.J. KELLER, R. LEHMANN, H. VAN DE SAND, DONG VU, A. POVEDA *Z. Naturforsch.* **32b**, 516 (1977).
5. A.E. UNDERHILL, "Low-Dimensional Cooperative Phenomena". Plenum Pres, Ed. H.J. Keller, New York, 287 (1975).

6. MEGNAMISE-BELOMBÉ, *Annals of the New York Academy of Science* **313**, 633 (1978).
7. H. ENDRES, H.J. KELLER, R. LEHMANN, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **11**, 769 (1975)
8. H. ENDRES, H.J. KELLER, H. VAN DE SAND, DONG VU, *Annals New York Academy of Science*, **617** (1978).
9. H. ENDRES, H.J. KELLER, R. LEHMANN, J. WEISS, *Acta Cryst.*, **32b** 627 (1967).
10. G.A. PEARSE, R.T. PFLAUM, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 6505 (1959).
11. R. CUETO, P. MARTINEZ, Tesis de Grado en Química, U. Nal. (1981).
12. A.L. PATTERSON, *Phys. Rev.*, 372 (1934)
13. G.M. SHELDRICK, *Shelx. A Computer Program for Crystal Structure Determination*, Univ. of Cambridge, England (1976).
14. D. HARKER, *J. Chem. Phys.*, **1**, 381 (1936).
15. M. CALLERI, G. FERRARIS and D. VITERBO, *Acta Cryst.*, **22**, 468 (1967).
16. *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. III. Kynoch Press, Birmingham (1968) pág. 270-273.
17. H. ENDRES, T. JANNACK, B. PRICKNER, *Acta Cryst.*, **B36**, 2330 (1980).
18. H. ENDRES, H.J. KELLER, W. MORONI, and J. WEISS, *Acta Cryst.*, **B31**, 2357 (1957).
19. R.P.K. MURMENN and E.O. SCHEIEMPER, *Acta Cryst.*, **23**, 667 (1967).
20. F.S. STEPHENS and R.S. VAGG, *Acta Cryst.*, **B33**, 3165 (1977).
21. D.E. WILLIAMS, G. WOHLAUER and R.E. RUNDLE, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 755 (1959).
22. H. ENDRES, *Acta Cryst.*, **B35** 625 (1979).
23. R.H. BOWERS, C.V. BANKS and R.A. JACOBSON, *Acta Cryst.*, **B28** 2318 (1972).