

9
28

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



SINTESIS Y CARACTERIZACION DE
COMPLEJOS DE BASES DE SCHIFF
CON NITRATOS DE LANTANIDOS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C O

P R E S E N T A :

ALBERTO GARCIA CASANOVA



TESIS COMPLETA D. P.
FALLA DE ORIGEN

1993



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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

INDICE

Página

Resumen

Introducción

1

Objetivo

1

1. Antecedentes

2

1.1. Química de los iones lantánidos.

2

1.1.1. Configuraciones electrónicas de los iones lantánido (III)

2

1.1.2. Contracción lantánida

3

1.1.3. Espectros electrónicos de los iones lantánidos (III)

4

1.1.4. Momentos magnéticos de los iones lantánidos (III)

5

1.1.5. Reactividad y estereoquímica de los lantánidos

6

1.1.6. Número de coordinación de los iones lantánidos

7

1.1.7. Tipos de geometría y tipos de ligantes de los iones lantánidos

8

1.2. Bases de Schiff

9

1.2.1. Antecedentes de complejos de bis-salicideniminas con iones Ln(III)

12

1.2.2. Síntesis de los complejos de Ln(III)

16

1.2.3. Momentos magnéticos de los complejos de lantánidos

16

1.2.4. Espectros electrónicos de los complejos de lantánidos

16

1.2.5. Espectrometría de masas de los complejos de lantánidos

17

1.2.6. Infrarrojo de los complejos de lantánidos

17

1.2.7. Los complejos de los lantánidos como ligantes

18

1.2.8. Geometría de los complejos de lantánidos

18

2. Resultados y Discusión	19
2.1. Síntesis y caracterización	19
2.1.1. Los ligantes $H_2Salzen$ y $H_2Salztm$	19
2.1.2. Los nitratos de lantánidos	26
2.1.3. Los complejos	32
3. Parte Experimental	58
3.1. Métodos analíticos empleados en la caracterización	58
3.2. Reactivos y disolventes	59
3.3. Síntesis de los ligantes: BS	61
3.3.1. N,N' -etilen-bis(salicilidenimina)	
3.3.2. N,N' -trimetilen-bis(salicilidenimina)	
3.4. Síntesis de los nitratos de lantánido	62
3.5. Síntesis de los complejos	
3.5.1. Síntesis general	63
4. Conclusiones	72
5. Bibliografía	76

Indice de espectros y termogramas

Página.

Espectro 1. I R. de H ₂ Salzen	20
Espectro 2. I R. de H ₂ Sal ₂ tm	21
Espectro 3. R.M.N. ¹ H de H ₂ Salzen	22
Espectro 4. R.M.N. ¹ H de H ₂ Sal ₂ tm	23
Espectro 5. Masas de H ₂ Sal ₂ tm. ⁽⁷⁾	24
Espectro 6. UV-V. de H ₂ Salzen	25
Espectro 7. UV-V. de H ₂ Sal ₂ tm	25
Espectro 8. I R. de Nd(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	27
Espectro 9. I R. de Eu(NO ₃) ₃ · 5H ₂ O	28
Espectro 10. I R. de Ho(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	28
Espectro 11 UV-V. Algunos de los nitratos de lantánidos (III)	29
Espectro 12. I R. de [La(SalzenH)NO ₃]NO ₃ · xH ₂ O · 1/3C ₂ H ₆ O	36
Espectro 13. I R. de [Ce(Sal ₂ tmH)](NO ₃) ₂ · 2H ₂ O	37
Espectro 14. I R. de [Nd(SalzenH)NO ₃]NO ₃ · xH ₂ O · 1/3C ₂ H ₆ O	37
Espectro 15. I R. de [Sm(SalzenH)NO ₃]NO ₃ · 3H ₂ O · 1/3C ₂ H ₆ O	38
Espectro 16. I R. de [Gd(Sal ₂ tmH)NO ₃]NO ₃ · 3H ₂ O · 1/3C ₂ H ₆ O	38
Espectro 17. I R. de [Ho(SalzenH)NO ₃]NO ₃ · H ₂ O · 1/3C ₂ H ₆ O	39
Espectro 18. I R. de [Er(Sal ₂ tmH)NO ₃]NO ₃ · H ₂ O · 1/3C ₂ H ₆ O	39
Espectro 19. R.M.N. ¹ H de [La(SalzenH)NO ₃]NO ₃ · xH ₂ O · 1/3C ₂ H ₆ O	44
Espectro 20. R.M.N. ¹ H de [La(Sal ₂ tmH)NO ₃]NO ₃ · xH ₂ O · 1/3C ₂ H ₆ O	45
Espectro 21. R.M.N. ¹ H (500 MHz) [La(SalzenH)NO ₃]NO ₃ · xH ₂ O · 1/3C ₂ H ₆ O	47
Espectro 22. R.M.N. ¹ H [Ce(SalzenH)](NO ₃) ₂ · 2H ₂ O	48
Termograma 1. [Ce(SalzenH)](NO ₃) ₂ · 2H ₂ O	49
Termograma 2. [Sm(Sal ₂ tmH)NO ₃]NO ₃ · 3H ₂ O · 1/3C ₂ H ₆ O	50
Termograma 3. [Gd(SalzenH)NO ₃]NO ₃ · 3H ₂ O · 1/3C ₂ H ₆ O	50
Termograma 4. [Dy(Sal ₂ tmH)NO ₃]NO ₃ · H ₂ O · 1/3C ₂ H ₆ O	51
Termograma 5. [Er(SalzenH)NO ₃]NO ₃ · H ₂ O · 1/3C ₂ H ₆ O	51
Termograma 6. [Yb(Sal ₂ tmH)NO ₃]NO ₃ · 2H ₂ O · C ₂ H ₆ O	52
Espectro 23. UV-V. [Ce(Sal ₂ tmH)NO ₃]NO ₃ · 2H ₂ O	54
Espectro 24. UV-V. [Eu(SalzenH)NO ₃]NO ₃ · H ₂ O · 1/3C ₂ H ₆ O	54
Espectro 25. UV-V. [Dy(SalzenH)NO ₃]NO ₃ · H ₂ O · 1/3C ₂ H ₆ O	55
Espectro 26. UV-V. [Ho(Sal ₂ tmH)NO ₃]NO ₃ · H ₂ O · 1/3C ₂ H ₆ O	55

Indice de tablas	Página
Tabla 1. Números atómicos y Radios iónicos de los iones Ln	4
Tabla 2. Señales de UV-V. para los nitratos de lantánidos (III)	30
Tabla 3. Conductividad y tipo de electrolito de los nitratos de lantánidos (III)	31
Tabla 4. Análisis elemental de algunos de los complejos	32
Tabla 5. Conductividad de los complejos y tipo de electrolito	34
Tabla 6. Señales características en el I R. de las BS y los complejos	41
Tabla 7. Momentos magnéticos experimentales de los complejos	43
Tabla 8. Señales de UV-V. de las BS y los complejos	57
Tabla 9. Puntos de fusión y color de los nitratos lantánidos	62
Tabla 10. Solubilidad de los complejos	69

Indice de Figuras	Página.
Figura 1	Momentos magnéticos efectivos para Ln(III) a temperatura ambiente. 6
Figura 2	Esquema de formación de una Base Schiff 9
Figura 3	Puente de Hidrógeno en una salicildenimina 20
Figura 4	Equilibrio entre las formas fenol-imina y ceto-enamina de una salicildenimina. 26
Figura 5	Frecuencias de vibración del enlace C=N 40
Figura 6	Momentos magnéticos de los complejos 42
Figura 7	Protón de tipo fenólico puenteado 46

ABREVIATURAS.

DMF: N, N' dimetilformamida

DMSO: dimetilsulfóxido

EtOH: etanol

MeOH: metanol

CHCl₃: cloroformo

C₆H₆: benceno

C₂H₅N: acetonitrilo

CH₃NO₂: nitrometano

I R. : espectroscopía infrarrojo

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

UV-V.: espectroscopía ultravioleta-visible

H₂Salzen: N,N'-etilen-bis(salicildenimina)

H₂Sal₃tm: N,N'-trimetilen-bis(salicildenimina)

Conc.: concentración

μ_{ef}: momento magnético efectivo.

P.F.: punto de fusión

BS: base de Schiff

Ln (III): ion o iones lantánidos (III)

Ln(NO₃)₃: nitrato de lantánido

Cl⁻: ion cloruro

NO₃⁻: ion nitrato

SO₄⁼: ion sulfato

Ph: Ph-fenilo

Me: Me-metilo

M: mqlar

ms.: muy soluble

sol.: soluble

ins.: insoluble

La cita a estructuras incluidas dentro del texto se indica con números en caracteres gruesos por ejemplo 12

La cita a referencias bibliográficas se indican por medio de números pequeños dentro de paréntesis por ejemplo (15)

RESUMEN

Se llevó a cabo la síntesis de veintidos complejos, haciendo reaccionar a los iones lantánido (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb) con estado de oxidación III con las bases de Schiff ($H_2Salzen$ y $H_2Salztm$) que son tetradentados del tipo N_2O_2 .

La ruta general de síntesis consistió en disolver cantidades estequiométricas del nitrato de lantánido (III), con el ligante ya sea $H_2Salzen$ (I) o $H_2Salztm$ (II) en etanol, para algunas reacciones se aplicó calor y agitación. Los productos se caracterizaron mediante técnicas espectroscópicas como: ultravioleta-visible, infrarrojo, resonancia magnética nuclear, análisis térmico diferencial, conductividad eléctrica en disolución, susceptibilidad magnética, y el análisis elemental de algunos, de los complejos que se obtuvieron. Previamente se determinaron las condiciones de reacción para la obtención de los complejos. Los reactivos se caracterizaron mediante algunas de las técnicas antes descritas.

Los iones lantánidos (III) pueden ser considerados como simples esferas cargadas eléctricamente, la geometría y el número de coordinación de sus complejos están regidos por el tamaño (impedimento estérico) y las características de los ligantes. Los complejos de Ln (III) son una prueba de la constancia casi total de la inclusión de moléculas de agua en la esfera de coordinación, cuando se trabaja en un medio que no es completamente anhidro. Al disminuir el tamaño del ion lantánido la repulsión con los ligantes aumenta, la contracción lantánida juega un papel importante, llegando a formar estructuras sea inestables.

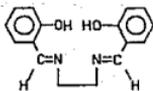
El motivo que llevó a realizar esta tesis, es la posibilidad de hacer una separación de los iones Ln (III), mediante la formación de complejos con bases de Schiff tetradentadas.

INTRODUCCION

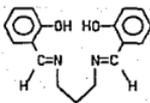
Existe gran interés por conocer las propiedades químicas de los iones lantánido debido a las diferentes áreas en las que tienen aplicación por ejemplo: son usados en la tecnología laser, forman parte de materiales magnéticos y en sustancias termoluminiscentes, en dosimetría de rayos X, en la producción de electrodos para la medición de pH a altas temperaturas, en reacciones de síntesis para polímeros, en materiales cerámicos, en catálisis de aceites, etc.⁽⁵⁹⁾ Debido a la gran similitud de las propiedades de los iones lantánido es necesario contar con métodos de aislamiento y separación más efectivos, menos laboriosos y de más bajo costo.

Objetivo

En el presente trabajo se hicieron reaccionar los iones lantánidos(III) con ligantes tetradentados del tipo N_2O_2 . Con el objetivo de poder generar un método de separación de los iones lantánidos con las bases de Schiff siguientes:



H2salzen



H2sal2tm

1. ANTECEDENTES

1.1 Química de los iones Lantánidos.

Los elementos llamados lantánidos son los 14 que se encuentran después del lantano en la tabla periódica van del cerio al lutecio y tienen números atómicos que varían de 58 al 71. El término lantánido se emplea para indicar que estos elementos forman un grupo con una gran similitud en el comportamiento químico entre ellos. Se incluye al lantano, que es considerado el prototipo, por lo que se acostumbra considerarlo dentro de la serie de los lantánidos.^(1,59,60)

1.1.1 Configuraciones electrónicas de los iones lantánidos (III)

Una de las características de los lantánidos es la presencia de electrones en los orbitales $4f$,⁽²⁾. Existen dos tipos de configuración electrónica general, que se encuentran en proceso de llenado:

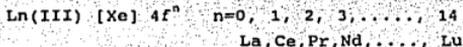


La energía entre estos dos tipos de configuraciones es tal, que se ven favorecidas las de subcapas llena ($4f^{14}$) y la semillena ($4f^7$). Considerando la estabilidad termodinámica relativa de estas configuraciones, ocasionan que el estado +3 sea el más estable y para algunos lantánidos es el único estado de oxidación. En este estado de oxidación existen grandes semejanzas entre los iones lantánidos. Algunos lantánidos presentan otros estados de oxidación, se conocen compuestos divalentes para el Sm, el Eu y el Yb. El cerio además del estado de oxidación trivalente, presenta también el tetravalente; donde el nivel $4f$ no tiene electrones.

Antecedentes

Los iones lantánidos que presentan estado de oxidación +2 son aquellos que tienen el nivel f semilleno o casi lleno. Los estados de oxidación +2 y +4 son inestables, excepto en el Cerio (IV) que resulta ser único lantánido estable con ese estado de oxidación.⁽⁶⁰⁾

En el caso de los iones Ln(III), el llenado progresivo de los orbitales $4f^n$ se lleva a cabo de tal manera que la configuración general es:



1.1.2. Contracción lantánida

Los electrones f son muy difusos (poco apantallantes), no son efectivos para escudar a los subsecuentes electrones f frente a la carga nuclear y hay una disminución gradual en el tamaño de los elementos lantánidos, esto se conoce como la contracción lantánida. De tal modo que existe una ligera discontinuidad de disminución del radio iónico de La(III) a Lu(III).^(1,3,60) (véase la tabla 1).

Se debe tomar nota de que la disminución no es regular, siendo mayor la disminución con los primeros electrones añadidos; parece también que sufre una mayor disminución después de f^7 , o sea, entre Tb y Gd. Esta contracción tiene la misma causa que las contracciones menos espectaculares que tienen lugar en la serie de transición del bloque d .

La disminución de tamaño del nivel $4f$ es más rápida que la disminución de las distancias interatómicas. Esto se asocia a un incremento relativo en la "profundidad" del nivel $4f$, con una disminución en la participación en el enlace a lo largo de la

Antecedentes

Tabla 1. Números atómicos y Radios de los iones Ln^{3+} (57)

Número atómico	Nombre	Símbolo	Radio(A) Ln^{3+}
57	Lantano	La	1.061
58	Cerio	Ce	1.034
59	Praseodimio	Pr	1.013
60	Néodimio	Nd	0.995
61	Prometio	Pm	0.979
62	Samario	Sm	0.964
63	Europio	Eu	0.950
64	Gadolinio	Gd	0.938
65	Terbio	Tb	0.923
66	Disproscio	Dy	0.908
67	Holmio	Ho	0.894
68	Erbio	Er	0.881
69	Tulio	Tm	0.869
70	Iterbio	Yb	0.858
71	Lutecio	Lu	0.848

serie. Algunas de las propiedades de los lantánidos son irregulares, siendo éstas mas pronunciadas antes del gadolinio, y mas lentas después de este elemento. Se observa un cambio a la altura de Gd al examinar varias de las propiedades de los lantánidos y sus compuestos. (1, 59)

1.1.3. Espectro electrónicos de los iones lantánidos (III)

Los orbitales 4f presentan muy poca participación en los enlaces de sus compuestos, debido a que se encuentran dentro del kernel del Xenón. (11) El octeto formado por los electrones de las capas llenas 5s y 5p están por encima de los iones lantánidos, de modo que actúan como una coraza electrónica impidiendo la interacción de los electrones de valencia 4f, con los orbitales de otros iones o moléculas del exterior. Los espectros electrónicos de los iones Ln (III) y sus complejos, se caracterizan por señales finas poco intensas que no

Antecedentes

cambian de un compuesto a otro. Otro factor que repercute en las características de los espectros electrónicos, es el desdoblamiento del campo cristalino en los complejos de coordinación. Para los lantánidos (III) se tiene:⁽⁴⁾

repulsión > acoplamiento > desdoblamiento
interelectrónica > espín-orbita > por campo cristalino

Los espectros de absorción de los iones lantánidos contienen una o más bandas de absorción, muy finamente definidas en la región del ultravioleta, del visible o del infrarrojo cercano. Estas bandas son a menudo tan definidas que parecen más bien líneas de los espectros de emisión atómica.

Las absorciones definidas de los electrones *f* hacen a los elementos lantánidos útiles como filtros de luz. Por ejemplo, el vidrio que contiene iones de neodimio y praseodimio se utiliza para fabricar gafas de sopladores de vidrio.

1.1.4. Momentos magnéticos de los iones lantánidos (III)

Las propiedades magnéticas y espectrales de los lantánidos difieren de las de los elementos de transición. La razón es que los electrones 4*f* son responsables de las propiedades de los lantánidos.^(1,4,5,51) También, en contraste con los iones de los elementos de transición donde los momentos magnéticos están afectados por la formación de complejos, los momentos magnéticos de los iones lantánido son independientes de su ambiente químico. Puede concluirse que los electrones 4*f* en los iones no participan en el enlace de una manera apreciable.⁽⁵⁷⁾

Los iones La(III) y Lu(III) tienen configuraciones de capa llena, no tienen electrones desapareados por lo que son diamagnéticos. Se espera

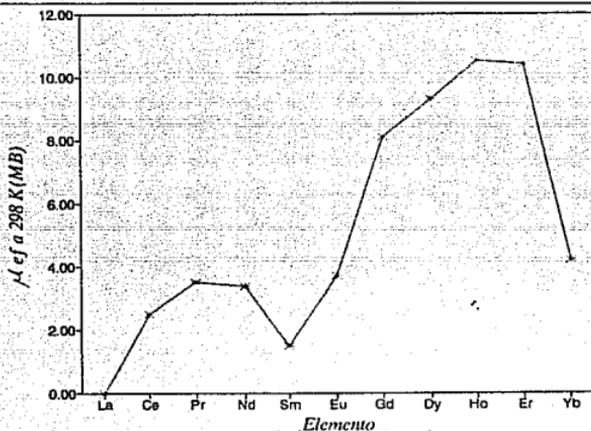


Figura 1. Momentos magnéticos efectivos para Ln(III) a temperatura ambiente. ⁽¹⁾

que aquellos lantánidos que tienen orbitales 4f parcialmente llenos sean paramagnéticos, debido a la presencia de electrones no apareados, dando compuestos paramagnéticos, tanto en disolución, como en sólido.

Los momentos magnéticos se calculan a partir de los valores de susceptibilidad magnética, los cálculos que se realizan dan buenos resultados, salvo dos excepciones el Sm^{3+} y el Eu^{3+} , resulta que el primer estado excitado está cercano al fundamental, de ahí se explica que los momentos magnéticos de los iones samario y europio disminuyan. (vease la Figura 1).

1.1.5. Reactividad y estereoquímica de los lantánidos

En los compuestos de coordinación de los iones Ln (III): la reactividad, la estereoquímica y el número de coordinación son

consecuencia directa de la naturaleza del enlace metal-ligante, tomando en cuenta la limitante de que la interacción directa de los orbitales 4f de Ln (III) y el ligante lleva a una cierta covalencia, dado que los lantánidos más grandes son más básicos, y dentro de la serie la basicidad decrece con la disminución del tamaño.⁽⁵⁷⁾

Esto tiene dos consecuencias para la estructura de los complejos: 1) no hay direccionalidad en los enlaces metal-ligante, por lo que la geometría será aquella en donde las interacciones entre los ligantes sean mínimas y 2) el número de coordinación depende del tamaño de Ln(III), de tal modo que a lo largo de la serie puede variar el número de coordinación,⁽¹⁾ conforme se va reduciendo el radio iónico (contracción lantánida) por lo que para ligantes pequeños existirán números de coordinación grandes, mientras que para ligantes voluminosos habrá números de coordinación más pequeños.⁽⁴⁾ Los electrones 4f son comparables, en sentido formal, a los electrones nd de los iones transicionales d.^(1,4,60)

Las evidencias de participación de los orbitales 4f en los enlaces son poco numerosas, cualquier contribución covalente debe considerar a los orbitales 5d o superiores. Cuando los iones Ln (III) están en disoluciones acuosas, se supone que el orbital 6s (vacío) de estos iones participa en la formación de enlaces covalentes con moléculas de agua.⁽⁴⁾

1.1.6. Número de coordinación de los iones lantánidos

Durante algún tiempo se llegó a considerar que el número de coordinación 6 para los Ln (III), era el más común aunque con muchas reservas.^(1,4) Dado que el número de compuestos de lantánidos en los que se ha establecido el número de coordinación 6, ha sido incorrecto, pues este número es pequeño, para un número de coordinación de seis se asocia una geometría octaédrica, esto se hacía tomando en cuenta

Antecedentes

los átomos principales mientras se ignoraban otros factores que podían aumentar el número de coordinación como:

a) formación de aductos con moléculas de disolventes tales como agua, etanol, metanol, etc.

b) coordinación intramolecular para dar, por ejemplo, dímeros.

Se consideró que los números de coordinación para los iones Ln (III) más comunes son 7, 8, y 9. En otros casos se conocen números de coordinación tan altos como 12,⁽¹⁾ en los cuales se han observado que los ligantes son quelatantes⁽⁶⁰⁾ y éstos tienen muy cerca átomos donadores, como es el caso del ión NO₂ el cual actúa como un ligante bidentado.^(4, 58)

El número de coordinación también depende del tamaño del ión lantánido, dado que la contracción lantánida interviene de una manera relevante en el número de coordinación que puedan presentar los compuestos de la serie lantánida.⁽⁴⁾

1.1.7. Tipo de geometría y tipo de ligantes de los iones lantánidos

Los complejos de los iones lantánidos toman diversas geometrías, éstas dependen de las restricciones estéricas de los ligantes. Una característica de los complejos de Ln (III) es la inclusión de moléculas de agua dentro de la esfera de coordinación.^(4, 6)

Si se compara la capacidad donadora de los átomos de oxígeno y nitrógeno, el primero resulta mejor donador hacia los iones Ln (III), mientras que el nitrógeno tiende a ser más básico, por lo tanto el oxígeno y el nitrógeno son buenos donadores de los iones Ln y aun los complejos formados con ligantes de nitrógeno son a menudo fácilmente hidrolizables.

Los iones Ln (III) forman complejos con ligantes comunes como son: H₂O, EDTA, y los aniones Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, etc. Sin embargo, no forman complejos con ligantes como: CO, PPh₃ o Me₂S, estos ligantes son muy usados en la química de coordinación de los metales de transición. (4)

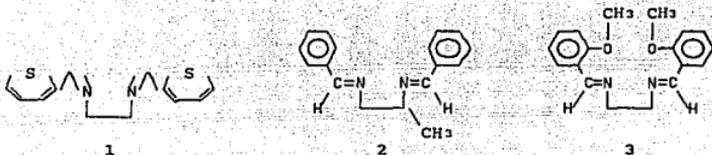
1.2 Bases de Schiff

Las llamadas bases de Schiff son compuestos que contienen un grupo azometino (R₂C=N-R), se forman mediante la condensación de una amina primaria con el grupo carbonilo de aldehídos o cetonas: (7)



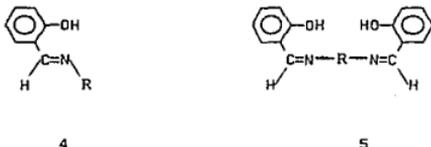
Figura 2. Esquema de formación de una Base Schiff

La reacción se lleva a cabo mediante un mecanismo de sustitución nucleofílica; la imina es bastante estable cuando R es aromático ya que el grupo azometino se conjuga con el anillo aromático aumentando la estabilidad del compuesto. (7) Se ha explicado que el anillo aromático sustrae densidad electrónica del centro metálico. (48) El grupo azometino se puede hidrolizar con facilidad. (9) En la formación del doble enlace con el átomo de carbono, el nitrógeno tiene un mayor carácter "s" que el de una amina. (6) También, un ión metálico puede estabilizar o desestabilizar termodinámicamente el doble enlace entre el carbono y el nitrógeno, alterando la cinética de su formación.



En las bases de Schiff H_2Sal_2en y H_2Sal_2tm los átomos donadores son oxígeno y nitrógeno. La presencia de otros átomos como S, P o halógenos (estructuras 1, 2 y 3). También, se incluyen como átomos donadores dentro de las bases de Schiff, cerca del grupo azometino, el cual es capaz de formar quelatos. El ion F^- perteneciente a los halógenos, resulta ser el que se asocia con más fuerza a los iones Ln, que el resto de los iones halogenuro. (4, 7, 8, 9, 10, 11)

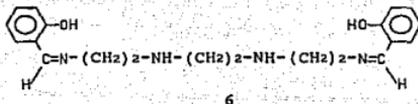
Las bases de Schiff de salicilidenimas o salicilideniminas, donde derivados del aldehído y una molécula de mono amina o diamina dan como resultado las siguientes bases., Estructuras 4 y 5 :



Las bases de Schiff son ligantes bidentados (Estructura 4) se pueden unir al ión metálico por el nitrógeno del grupo amino o por otro átomo cercano frecuentemente oxígeno. Un ejemplo de estos ligantes son las iminas derivadas de salicialdehídos, estas iminas pueden llegar a ocupar todas las posiciones de coordinación del ion metálico complementando la esfera de coordinación con moléculas de disolvente. (4) Las bases de Schiff tetradentadas (Estructura 5) unen

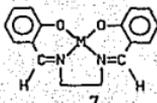
Antecedentes

al ion metálico de la misma forma que las bidentadas utilizando 2 átomos de oxígeno y 2 de nitrógeno. Se han sintetizado ligantes polidentados introduciendo un grupo R átomos donadores, por ejemplo. Estructura 6.⁽¹³⁾

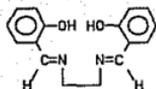


Los estudios de los complejos de bases de Schiff comenzaron en 1931 con los trabajos de Pfeifer y su equipo de trabajo, obteniendo una variedad de productos a partir de salicilaldehído y sus derivados.⁽¹⁴⁾

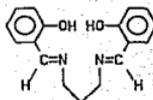
En 1931 Dubsky y Sokól aislaron los primeros complejos con bis-salicilideniminas, derivados a partir de etilendiamina y el salicilaldehído su fórmula [M(Salzen)]. estructura 7⁽¹⁴⁾



En el presente trabajo se emplearon la N,N'-etilen-bis(salicilidenimina) H₂Salzen (estructura 8) y la N,N'-trimetilen-bis(salicilidenimina) H₂Salz₃m (estructura 9).



H₂Salzen
8



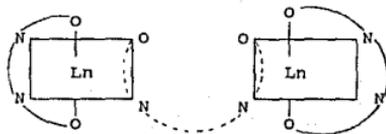
H₂Salz₃m
9

1.2.1. Antecedentes de los complejos de bis-salicilideniminas con iones Ln (III)

Se han recopilado y difundido una gran cantidad de investigaciones sobre complejos metálicos con bases de Schiff durante las tres últimas décadas.^(15,16,17)

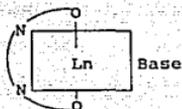
Desde el siglo pasado existen descritos diversos usos de las tierras raras.⁽¹⁵⁾ En 1962 se hizo un análisis del espectro de absorción de bases de Schiff con derivados de los salicilaldehidos; se obtuvo información sobre la estructura de los compuestos estudiados.⁽¹⁶⁾ Melby en 1964, estudió la química de coordinación de los Ln (III), caracterizando complejos que contienen ligantes con oxígenos donadores, en particular las β -dicetonas.⁽¹⁷⁾

En los trabajos realizados por Dutt⁽¹⁸⁾ se describe la preparación de una serie de complejos que tienen por fórmula general $[Ln_2(Salen)_3]$, con el ligante: N,N'-etilen-bis(salicilidenimina) y con los iones lantánidos La, Pr, Nd y Sm (III), el ligante que utilizó es una β -dicetona. Su método experimental consistió en disolver el ligante y el ion lantánido en etanol, la mezcla se calentó a reflujo por 2 horas y se filtró. El producto se lavó con etanol caliente. En los complejos con la bis-salicilaldehído etilendiamina, se propuso la fórmula $[Ln_2(Salen)_3]$. Dutt planteó la formación de un puente binuclear, para estos complejos sugirió la siguiente estructura (Estructura 10)



10

En la misma serie de complejos informados se describe que la fórmula $[Ln(Salen)(B)]$, este tipo de complejos es para bases de Schiff polidentadas; Dutt propuso la estructura 11 para estos complejos.⁽¹⁸⁾



Estructura 11

En esta serie de complejos informados por Dutt se favorece el arreglo espacial de la molécula, donde se obtienen especies monoméricas (estructura 11). En el caso de ligantes tetradentados sin otra base presente es factible que exista un puente binuclear (estructura 10).⁽¹⁸⁾

Algunos complejos de Cerio (IV) con bases de Schiff fueron preparados por Yamada⁽¹⁹⁾ en este trabajo se incluyó la síntesis y caracterización de Ce (IV) con diversos ligantes derivados de las salicilideniminas; años más tarde preparó complejos del ligante H_2Sal_2en con clorhidratos de Ln (III),⁽²⁰⁾ obteniendo complejos de fórmula general $[Ln_2(Salen)_2 \cdot nH_2O]$.

Condorelli⁽²¹⁾ por su parte, preparó complejos con el ligante H_2Sal_2tm y diversos nitratos de lantánidos. Vargas⁽⁷⁾ utilizó el mismo ligante (H_2Sal_2tm) con el que formó algunos complejos con metales de transición (Ni) y aductos.

En 1980 se reportó⁽²²⁾ que las bases de Schiff forman complejos del tipo $Ln(H_2L)_2(NO_3) \cdot nH_2O$ con iones lantánidos, en donde se coordina el oxígeno y no el nitrógeno de la base de Schiff. El ion nitrato del complejo actúa como ligante bidentado, obteniéndose para los iones La (III) y Nd (III) números de coordinación de 10-12.

Antecedentes

Se han sintetizado complejos de iones lantánidos (III) que tienen diversos ligantes tales como tiocianato, perclorato y nitrato, con macromoléculas que contienen oxígeno y nitrógeno, como átomos donadores; los electrolitos obtenidos son 1:1.⁽²³⁾ Chisari⁽²⁴⁾ preparó complejos de iones Ln (III), con ligantes binucleares con dos sitios diferentes de coordinación.

Las bases de Schiff son capaces de coordinarse alrededor de un ion Ln (III) que tengan un grupo donador, una β -dicetona.⁽²⁵⁾

Los números de coordinación que llegan a presentar los complejos de iones lantánido (III) son muy grandes por ejemplo 8, 9, 10 y 12.⁽¹⁾ con donadores poli-oxigenados, forman complejos estables.^(26,27)

El conocimiento de la química de los complejos de los lantánidos con ligantes como las bases de Schiff, ha avanzado rápidamente, ya que estos ligantes llegan a coordinarse fuertemente en presencia de disolventes orgánicos, dentro de la esfera de coordinación.^(28,4)

Se han estudiado las propiedades fisicoquímicas de diversos complejos de bases de Schiff.⁽²⁹⁾

La termodinámica de los complejos que forman las bases de Schiff, depende del tamaño de la cavidad, rigidez y naturaleza de los átomos donadores que contenga la base, en muchos casos son el oxígeno y el nitrógeno.⁽³⁰⁾

Siddiqi trabajó sobre la toxicidad de complejos de iones lantánido con bases de Schiff, que contenían átomos donadores: nitrógeno y azufre, que se aplican como insecticidas.⁽³¹⁾

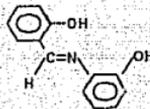
La química de coordinación de iones lantánidos con bases de Schiff ha sido investigada y revisada en años más recientes.⁽³²⁾ Se ha estudiado la interacción con ligantes acíclicos y macrociclos con

Antecedentes

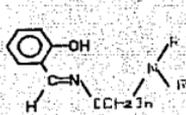
iones *f*. Recientemente se ha incrementado el interés por los complejos con bases de Schiff debido a que muchos de éstos son especies biológicamente importantes; ya que forman parte de modelos de grupos prostéticos de algunas metaloproteínas. Las BS pueden ser ligantes di, tri, tetra y poli dentados.⁽³²⁾ (estructuras 12-17)



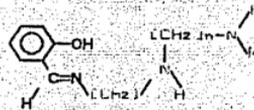
12



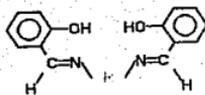
13



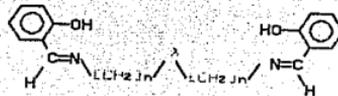
14



15



16

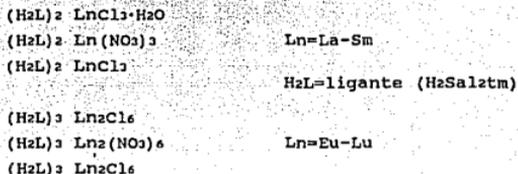


17

1.2.2 Síntesis de los complejos de Ln (III)

La síntesis de los complejos de Ln (III) con salicilaldiminas es bastante simple; la reacción se lleva a cabo entre el ion metálico y la base de Schiff ($H_2Salzen$ o $H_2Salztm$) y el disolvente de la reacción es etanol (caliente o frío). Este tipo de reacciones se combinan con metales de transición^(21,7) o con iones lantánido,^(18, 21) en donde se forman especies binucleares y trinucleares.

Compuestos obtenidos por Condorelli:⁽²¹⁾



1.2.3. Momentos magnéticos de los complejos de lantánidos

Los complejos de los iones lantánidos pueden ser diamagnéticos o paramagnéticos, tomando en cuenta la contribución del ion lantánido y la de su entorno químico. Para algunos complejos tetracoordinados, se ha informado que las especies con un puente en la cadena alifática de la base de Schiff, son paramagnéticos.⁽²³⁾

1.2.4. Espectros electrónicos de los complejos de lantánidos

Los espectros electrónicos de los iones Ln (III) con bis-salicilaldiminas se han estudiado desde 1968, donde se incluyen salicilaldehídos con varios sustituyentes.⁽¹⁹⁾ Los ligandos suelen ser rígidos y sus complejos solubles en disolventes no donadores (polares)

Sin embargo, Bullock⁽²²⁾ reporta que hay una molécula de agua coordinada en los complejos de iones lantánidos.

El espectro de absorción de los complejos tiene dos bandas poco intensas en la región de ultravioleta-visible (de 250 a 450nm), que no cambian de un compuesto a otro. Son señales muy agudas y difieren con respecto a las de los metales del bloque $d^{(1)}$

La pequeña intensidad de los electrones 4f se debe a que son señales $f \rightarrow f$. Además existe una protección del octeto $5s^2 5p^6$ sobre los electrones de los orbitales 4f, la que es tan efectiva que los estados energéticos de éstos son esencialmente los mismos, para un ión dado o sus compuestos, en estado sólido o en disolución.⁽⁴⁾ Es un hecho que los electrones 4f no participan en el enlace de una manera apreciable.

Además, se considera que existe sobreposición de los orbitales π de antienlace del azometino, con los de algunos carbonos del anillo aromático y con los de antienlace en el metal, de modo que existe una deslocalización electrónica en toda la molécula. Todos los orbitales así generados se considera que tienen carácter aromático.⁽³⁰⁾

1.2.5. Espectrometría de masas de los complejos de lantánidos

La espectrometría de masas para de este tipo de complejos en particular han sido estudiados por Gilbert,⁽⁴⁹⁾ Rohly⁽⁵⁰⁾ y Vargas.⁽⁷⁾ Los espectros de ionización del $[M(\text{Salzen})]$, en los que se ha identificado a los iones fragmento.

1.2.6. Infrarrojo de los complejos de lantánidos

Los espectros de infrarrojo de estos complejos han sido estudiados desde la década de los años 60 por Dutt.⁽¹⁸⁾ La banda de tensión del enlace C=N aparece alrededor de 1630 a 1645cm^{-1} observándose que esta

Antecedentes

banda no se ve afectada por la coordinación al formar aductos:⁽⁴⁷⁾ La banda que causa controversia⁽³⁵⁾ es la debida a C-O; Sinn la ubica en 1540cm^{-1} mientras que Semnara⁽²⁷⁾ la identifica en 1340cm^{-1} por su modificación al formar aductos con iones lantánidos. Las bandas que se asignan a los nitratos^(22, 58, 62) se ubican en 1480, 1030, 1280, 820cm^{-1} estas no se ven afectadas por la coordinación

1.2.7. Los complejos de los lantánidos como ligante

Estos complejos también pueden actuar como ligantes en la formación de aductos polinucleares con algunos iones metálicos de transición,^(7, 36, 37) antimonio,⁽³⁸⁾ estaño,⁽³⁹⁾ carbonilos metálicos,⁽³⁸⁾ y cationes como el litio, sodio o amonio.⁽⁴⁰⁾ Esto se debe a que los oxígenos de los complejos son capaces de ceder densidad electrónica.⁽⁴⁾ Se tiene evidencia de que el anillo aromático también cede densidad electrónica por medio de la nube π .⁽⁴¹⁾

Diversos investigadores⁽¹⁸⁻²¹⁾ han sintetizado complejos binucleares y trinucleares de iones lantánido con nitratos, cloratos, bromatos, etc. utilizando las bases de Schiff (H_2Salzen , H_2Salztm).

1.2.8. Geometría de los complejos de lantánidos

Se han propuesto diversas estructuras para este tipo de complejos, sin embargo, para los metales de transición⁽⁷⁾ se ha determinado a partir de los resultados experimentales obtenidos por diversos autores,^(7, 42, 43) la estructura de los complejos sería octahédrica. La adición de etilendiamina al complejo en donde se tiene como ligante al H_2Salztm , forma al complejo con el H_2Salzen en el cual existe un desplazamiento del puente.^(44, 46)

2 RESULTADOS Y

DISCUSION

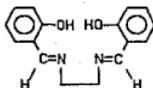
2.1 Síntesis y caracterización

Los productos fueron caracterizados mediante análisis elemental, conductividad eléctrica en disolución, susceptibilidad magnética, termogravimetría y varios métodos espectroscópicos (I R., R.M.N.¹H, UV-V. y espectrometría de masas). Los reactivos se caracterizaron solo mediante algunas de las técnicas antes descritas.

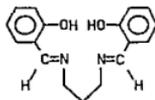
2.1.1. Los ligantes

H₂Sal₂en y H₂Sal₂tm

La síntesis de los ligantes (I, II) se realizó usando el método de condensación del aldehído con la diamina en etanol^(7, 33, 52) los dos ligantes precipitan en forma de un sólido amarillo. Son insolubles en agua y solubles en algunos disolventes orgánicos polares o no polares.



H₂Sal₂en



H₂Sal₂tm

Los espectros de I R. (espectro 1 y 2) muestran las bandas que son las características (véase la Tabla 6), la banda de ν O-H en 2900cm^{-1} , la banda de tensión ν C=N en 1635cm^{-1} , la banda correspondiente a ν C-O en 1300 y 1340cm^{-1} coincidiendo éstas con las publicadas.⁽⁴⁷⁾

Resultados y discusión

La banda del grupo O-H que aparece en 2900cm^{-1} debería de aparecer en 3500cm^{-1} esto se atribuye al puente de hidrógeno intramolecular de las salicilidenimas libres ⁽⁷⁾ Figura 3.

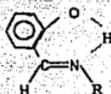
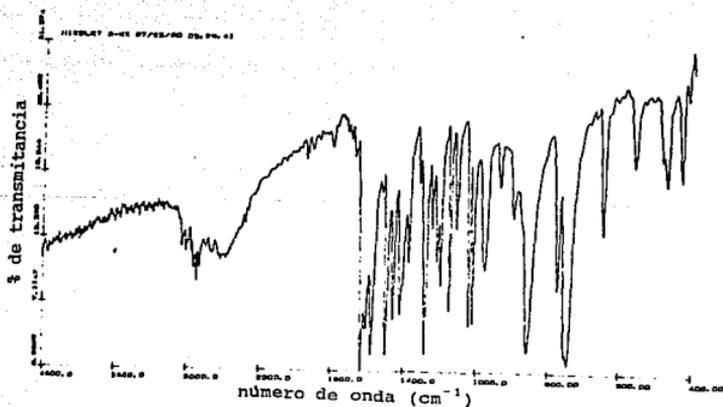
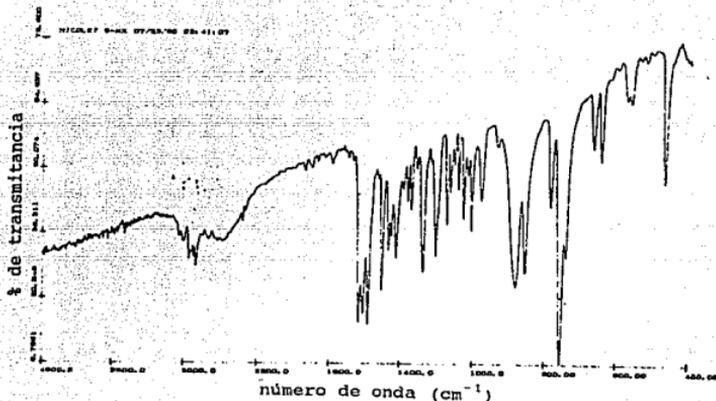


Figura 3. Puente de Hidrógeno en una salicilidenimina



Espectro 1. I R. de H₂salzen

Resultados y discusión



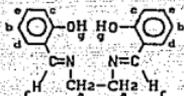
Espectro 2. I R. de H₂Sal₂tm

Los espectros de R.M.N.¹H (espectro 3, 4) son congruentes con las estructuras de los ligantes en ellos, aparecen bien definidas las señales de los protones alifáticos y aromáticos, como la de los protones fenólicos. (véase las tablas adjuntas a los espectros)

El espectro de masas (espectro 5⁽⁷⁾) nos muestra un patrón de fragmentación como el publicado^(49,50) para H₂Sal₂tm, siendo H₂Sal₂en un ligante análogo. Distinguiéndose al ión molecular de M/Z=282, los fragmentos más importantes son los de los anillos aromáticos sustituidos de M/Z=65 y M/Z=77

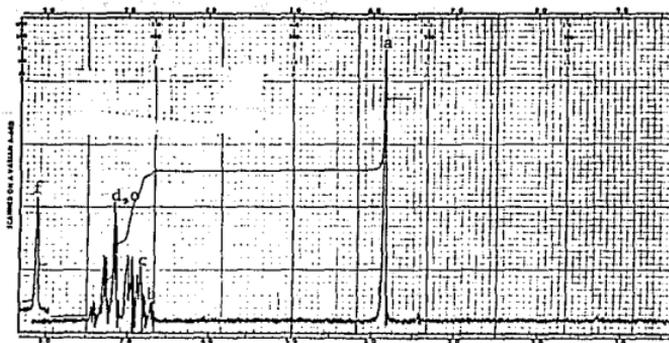
Vargas⁽⁷⁾ propone que los mecanismos de fragmentación proceden de dos rutas diferentes, una la ionización de un átomo de oxígeno y la otra de la ionización de uno de los nitrógenos. Algunos de los iones fragmento se forman por rearrreglos cíclicos entre el oxígeno y los carbonos de la porción alifática de la molécula. (estructuras 3, 4, 5)

Resultados y discusión



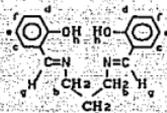
Desplazamiento Químico δ (ppm)

a	b	c	d	e	f	g
3.8	6.8	6.9	7.2	7.2	8.3	11.1



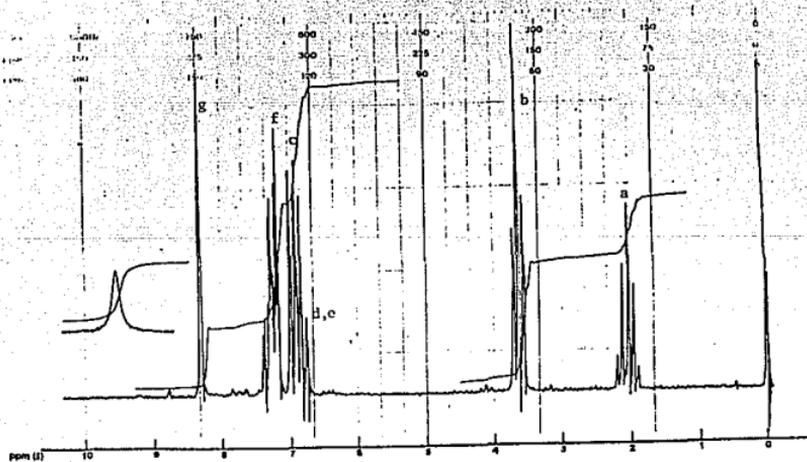
Espectro 3. R.M.N. ^1H de H_2Salzen

Resultados y discusión



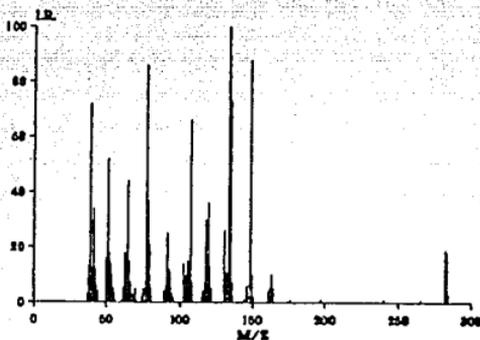
Desplazamiento Químico δ (ppm)

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



Espectro 4.R.M.N. ^1H de $\text{H}_2\text{Sal}_2\text{tm}$

Resultados y discusión

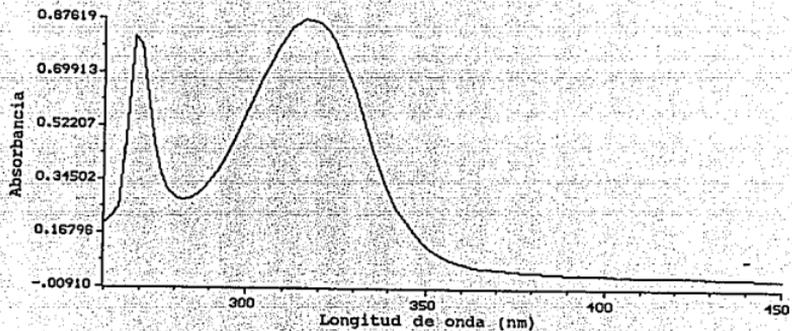


Iones fragmento:

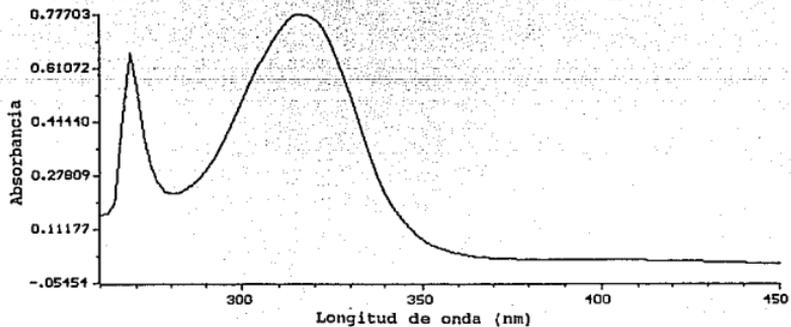
M/Z	Composición del ion	Intensidad Relativa
77	[C ₆ H ₅]	86
107	[C ₇ H ₇ NO] ⁺	77
120	[C ₇ H ₆ NO] ⁺	36
121	[C ₇ H ₇ NO] ⁺	13
132	[C ₈ H ₆ NO] ⁺	11
134	[C ₈ H ₆ NO] ⁺	100
135	[C ₈ H ₉ NO] ⁺	73
148	[C ₉ H ₁₀ NO] ⁺	88
160	[C ₁₀ H ₁₀ NO] ⁺	2
162	[C ₁₀ H ₁₂ NO] ⁺	10
282	[C ₁₇ H ₁₉ N ₂ O ₂] ⁺	19

Espectro 5. Masas de H₂Salztm. (7)

Resultados y discusión



Espectro 6. UV-V. de H₂Salzen



Espectro 7. UV-V. de H₂Sal₂tm

Resultados y discusión

Los espectros de absorción UV-V. de los ligantes, en los que se usó como disolvente DMF (espectro 5, 7) muestran dos bandas de absorción intensas en 310nm y 270nm (véase la Tabla 8). Estas corresponden a las informadas en otro tipo de disolventes. Las absorciones en los ligantes se atribuyen a las transiciones del tipo $\pi \rightarrow \pi^{* (34)}$

Se considera que los ligantes se encuentran en equilibrio entre las formas fenol-imina y ceto-enamina. Figura 4.

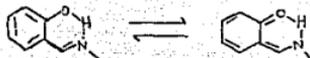


Figura 4. Equilibrio entre las formas fenol-imina y ceto-enamina de una salicilidenimina.

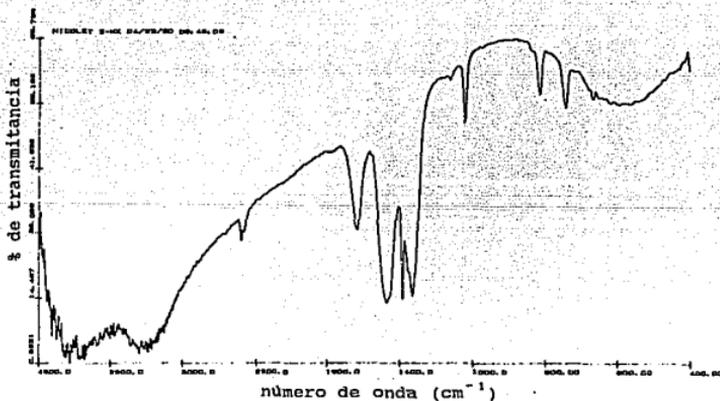
La forma fenol-imina absorbe en 310-320nm y 240-255nm y la segunda forma en 390-410nm y 275-285nm. Una disolución del ligante produce las cuatro bandas, pero con diferente intensidad, dependiendo de la forma que predomina⁽⁷⁾ en el equilibrio. En el caso de los ligantes H₂Sal₂en y H₂Sal₂tm, se observa que las dos formas están en un equilibrio, ya que en los espectros (6 y 7) se identifican dos bandas una en 270nm y la otra en 316nm, encontrándose la primera en la forma fenol-imina, mientras que la segunda corresponde a la forma ceto-enamina.

2.1.2. Los nitratos de lantánido.

Se prepararon los nitratos a partir de los óxidos de lantánidos y HNO₃. Los nitratos de lantano se hidratan con mucha facilidad a temperatura ambiente y producen cristales muy húmedos, son solubles en disolventes polares como el agua, el etanol, la acetona, y otros más.

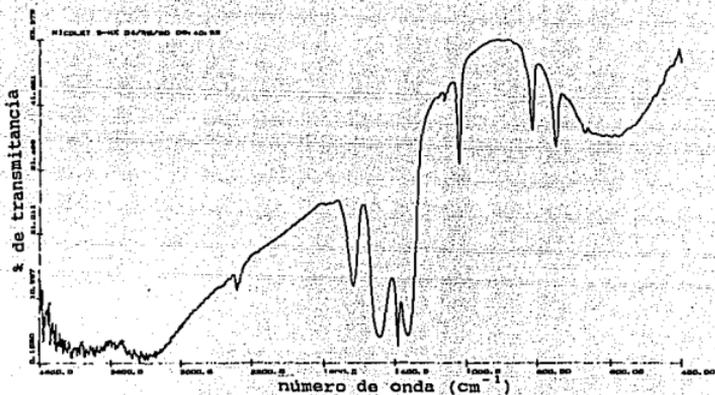
Resultados y discusión

En todos los espectros de I R. de los nitratos de lantánidos (III) se observa que son muy similares entre sí. Por lo que se eligió presentar tres espectros (8, 9 y 10), de los nitratos de lantánido. Las bandas que corresponden al de nitrato iónico están en 1397, 1300, 1020, y en 820cm^{-1} . Se pueden observar dos bandas una 1650 y la otra en 1510cm^{-1} que pertenecen a la señal de nitrato coordinado.⁽⁶²⁾ La banda de 820cm^{-1} es pequeña, de ahí el hecho de no presentarla como una banda importante.⁽⁵⁸⁾

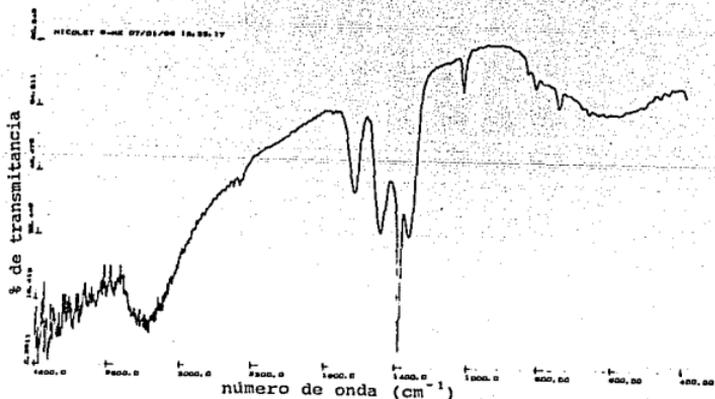


Espectro 8. I R. de $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Resultados y discusión

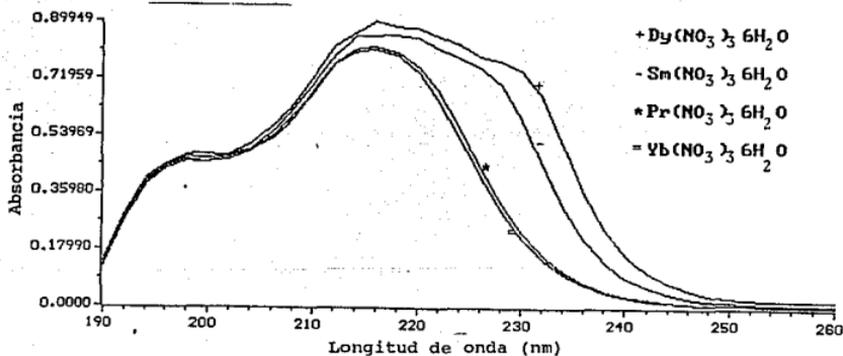


Espectro 9. I R. de Eu(NO₃)₃·5H₂O



Espectro 10. I R. de Ho(NO₃)₃·6H₂O

Los espectros de UV-V. (espectro 11) de los nitratos de lantánidos que se prepararon muestran una banda de absorción muy finamente definida y poco intensa en 216nm. (véase la Tabla 2), su baja intensidad se relaciona con las transiciones $f \rightarrow f$.^(1-6,57) Se presenta el mismo caso que con los espectros de infrarrojo. Las señales de los nitratos de lantánido en la región de UV-V. son muy similares, de ahí el que se presenten únicamente 4 de estos espectros. En espectros de UV-V. de los nitratos de lantánidos se utilizó como disolvente agua.



Espectro 11 UV-V. de algunos de los nitratos de lantánidos (III)

Los colores de los nitratos de los lantánidos son tenues, esto se atribuye a las transiciones electrónicas de la capa $4f$. Las diversas configuraciones $4f^n$ sólo son ligeramente afectadas por el medio que rodea a los iones, permaneciendo las señales prácticamente invariables.⁽¹⁾

TABLA 2

SEÑALES DE UV-V. PARA LOS
NITRATOS DE Ln(III)

Nitrato de Ln(III)	λ (nm)	Abs	ϵ (M·cm) ⁻¹
(NH ₄)La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	216	0.8670	1710
Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	218	0.8799	2388
Pr(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	216	0.8190	1157
Nd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	216	0.8350	2440
Sm(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	218	0.8554	1357
Eu(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	216	0.8378	2669
Gd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	216	0.8564	1333
Dy(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	216	0.8995	3945
Ho(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	218	0.8554	1154
Er(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	216	0.8854	7037
Yb(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	216	0.8085	3546

Conc. 10⁻⁴ M , Disolvente agua , temp. amb.

Resultados y discusión

Las conductividades de los nitratos de lantánidos fueron tomadas en disolución acuosa (Tabla 3) muestran que son electrolitos 1:3.

TABLA. 3 Conductividad y tipo de electrolito nitratos de Ln (III)

Nitrato de lantánido	$\Lambda(\text{cm}^2\text{mol}^{-1})$	Tipo de electrolito
Pr(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	400	1:3
Sm(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	430	1:3
Gd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	450	1:3
Dy(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	440	1:3
Ho(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	330	1:3
Er(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	420	1:3
Yb(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	320	1:3

	1:1	1:2	1:3	1:4
⁶¹ Agua	118-131	235-273	408-435	560
Conc. 10 ⁻⁴ M	T=amb.			

Se utilizó una concentración de 10⁻⁴M ya que la misma disolución con la que se determinó la conductividad se usó posteriormente para sacar los espectros de UV-V.

En la tabla 3 se muestran los datos de los electrolitos 1:1, 1:2 y otros, solamente como datos comparativos, para mostrar que los nitratos de lantánidos preparados son electrolitos 1:3.

Resultados y discusión

1.2.3. Los complejos

Cuando se hizo la síntesis de los complejos en acetona se obtuvieron productos de color café a naranja, los cuales tienen un espectro de infrarrojo que no muestra la banda correspondiente al grupo NO₂. Se decidí hacer un cambio de disolvente, se usó etanol y se obtuvieron productos de color amarillo. Los productos descomponen, son solubles en disolventes polares tales como DMF y DMSO e insolubles en disolventes no polares (véase la tabla 9). La mezcla de reacción se calentó y se mantuvo agitándose vigorosamente.

Los resultados del análisis elemental de algunos de los complejos muestran buena correspondencia con la fórmula propuesta, (véase la tabla 4).

TABLA 4

ANÁLISIS ELEMENTAL DE ALGUNOS DE LOS COMPLEJOS

COMPLEJO	%C	%H	%N
	Exp. Teo.	Exp. Teo.	Exp. Teo.
[Ce(Sal ₂ enH)](NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	30.90 31.90	3.65 3.74	11.78 12.13
[Ce(Sal ₂ tmH)](NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	37.72 37.50	3.81 3.96	10.29 10.29
[Sm(Sal ₂ enH)NO ₃](NO ₃) ₃ ·3H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	38.47 37.63	3.48 3.72	10.36 10.32
[Sm(Sal ₂ tmH)NO ₃](NO ₃) ₃ ·3H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	37.31 37.01	3.36 3.61	9.82 9.77
[Eu(Sal ₂ tmH)NO ₃](NO ₃) ₃ ·H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	38.40 37.17	3.94 3.80	9.90 9.54
[Gd(Sal ₂ tmH)NO ₃](NO ₃) ₃ ·3H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	37.46 37.79	3.38 3.73	9.65 9.44
[Dy(Sal ₂ tmH)NO ₃](NO ₃) ₃ ·2H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	38.55 39.59	3.78 3.72	10.03 10.45
[Ho(Sal ₂ enH)NO ₃](NO ₃) ₃ ·H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	41.82 40.06	3.78 3.74	10.34 10.64
[Er(Sal ₂ enH)NO ₃](NO ₃) ₃ ·2H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	37.90 37.00	3.79 3.78	10.45 10.34

Resultados y discusión

En la tabla 4 se muestran los resultados del análisis elemental donde se puede observar que los complejos de Ce, no tienen un 1/3 de etanol como lo tienen los demás complejos de los lantánidos.

La determinación de la conductividad eléctrica de los complejos en disolución de DMF, nos indica la presencia de que se formaron electrolitos 1:1. Sin embargo, para los complejos de Ce los valores de conductividad eléctrica corresponden a un electrolitos 1:2.

Aunque para los complejos de Er (III) y de Yb (III) se obtuvieron valores pequeños de conductividad eléctrica en disolución, estos complejos se consideraron como electrolitos 1:1.

La conductividad eléctrica en disolución apoya que los iones nitratos están formando electrolitos 1:1, encontrándose que se tiene a un nitrato fuera de la esfera de coordinación para los lantánido con estado de oxidación III.

Resultados y discusión

Tabla 5. CONDUCTIVIDAD DE LOS COMPLEJOS Y TIPO DE ELECTROLITO

COMPLEJO	Λ° (cm ² mol ⁻¹)	TIPO DE ELECTROLITO
[La(Sal ₂ enH)NO ₃]NO ₃ ·xH ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	86	1:1
[La(Sal ₂ tmH)NO ₃]NO ₃ ·xH ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	86	1:1
[Ce(Sal ₂ enH)](NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	177	1:2
[Ce(Sal ₂ tmH)](NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	129	1:2
[Pr(Sal ₂ enH)NO ₃]NO ₃ ·xH ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	50	1:1
[Nd(Sal ₂ enH)NO ₃]NO ₃ ·xH ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	79	1:1
[Nd(Sal ₂ tmH)NO ₃]NO ₃ ·xH ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	116	1:1
[Sm(Sal ₂ enH)NO ₃]NO ₃ ·3H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	84	1:1
[Sm(Sal ₂ tmH)NO ₃]NO ₃ ·3H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	78	1:1
[Eu(Sal ₂ enH)NO ₃]NO ₃ ·xH ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	101	1:1
[Eu(Sal ₂ tmH)NO ₃]NO ₃ ·xH ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	112	1:1
[Gd(Sal ₂ enH)NO ₃]NO ₃ ·3H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	65	1:1
[Gd(Sal ₂ tmH)NO ₃]NO ₃ ·3H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	75	1:1
[Dy(Sal ₂ enH)NO ₃]NO ₃ ·H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	85	1:1
[Dy(Sal ₂ tmH)NO ₃]NO ₃ ·H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	60	1:1
[Ho(Sal ₂ enH)NO ₃]NO ₃ ·xH ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	50	1:1
[Ho(Sal ₂ tmH)NO ₃]NO ₃ ·xH ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	66	1:1
[Er(Sal ₂ enH)NO ₃]NO ₃ ·2H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	50*	1:1
[Er(Sal ₂ tmH)NO ₃]NO ₃ ·2H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	45*	1:1
[Yb(Sal ₂ enH)NO ₃]NO ₃ ·2H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	50*	1:1
[Yb(Sal ₂ tmH)NO ₃]NO ₃ ·2H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	57*	1:1

*valores bajos

⁽⁶¹⁾ DMF 1:1
 65-90
 Concentración 10⁻⁴ M

2:1
 130-170

3:1
 200-240

Resultados y discusión

Los espectros de I R. de los 22 complejos formados son muy parecidos entre sí, de tal modo que aparecen las mismas señales con la misma intensidad relativa, pero existen variaciones en las frecuencias (véase la tabla 6).

Cuando se analizan los espectros de I R. de los ligantes ($H_2Salzen$ y $H_2Salztm$) y los de los complejos, a simple vista no existe una notable diferencia, no obstante, hay un desplazamiento de las bandas correspondientes a la vibración $\nu C=N$, $\nu C-O$, $\nu C-H_{arom}$ y $\nu C-N$, hacia menores frecuencias y además aparecen las de NO_2 iónico y coordinado en los complejos.⁽⁵⁰⁾

La banda que corresponde a la vibración O-H, aparece en $3200cm^{-1}$ es una banda ancha y característica, se puede atribuir a la presencia de agua en los complejos o a que se retuvo el protón del oxígeno en el anillo fenólico de la base de Schiff.

La banda de tensión C=N se encuentra en el intervalo $1630-1671cm^{-1}$ es una banda angosta e intensa; para casi todos los complejo esta banda se desplazó a mayores frecuencias con respecto a la del ligante. En el caso de los complejos de Ce se desplaza a menores frecuencias $1630cm^{-1}$. La banda $\nu C-N$ de se ubica en $\approx 1200cm^{-1}$ para todos los complejos.

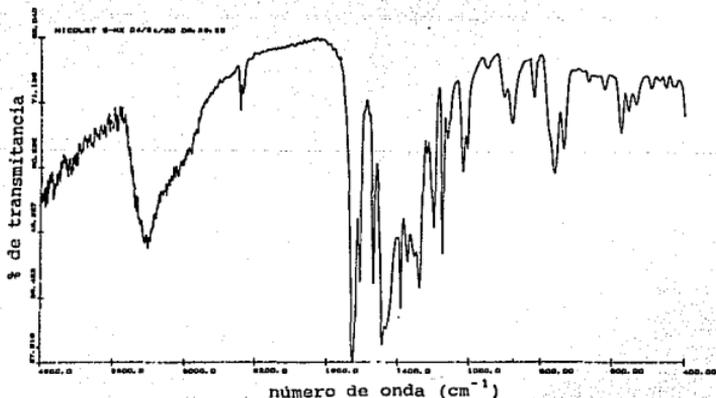
Las banda de nitrato coordinado se encuentra en $1520cm^{-1}$ las de los nitratos iónicos están en 1400, 1050, $830cm^{-1}$, la primera es muy amplia e intensa, las otras son angostas y alargadas. Esto hace evidente que en el complejo se tiene el nitrato iónico.

La banda de tensión que se atribuye a la vibración C-O, aparece en $1300cm^{-1}$ esta se desplazó a frecuencias menores, con respecto a su ligante, ya que la posición que se le debe asignar es en $1340cm^{-1}$. La asignación de esta banda puede resultar ser muy tentativo dado que diversos autores entre ellos Seminara⁽²⁰⁾ la ubica en $1340cm^{-1}$ Sinn

Resultados y discusión

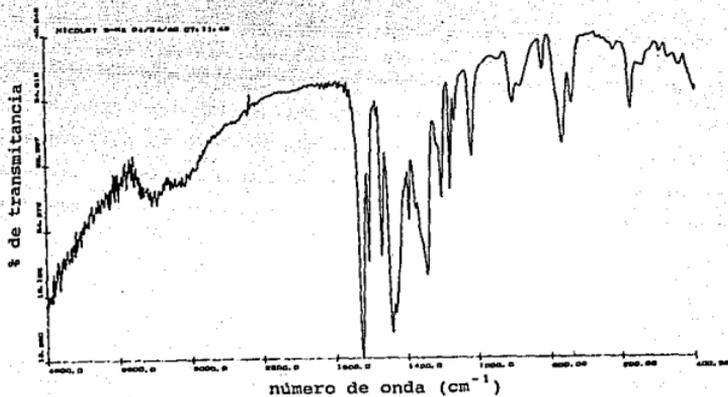
en 1540cm^{-1} y Bullock⁽¹⁹⁾ sostiene que en esa en esa región (1282cm^{-1}) aparece la banda de nitratos; sin embargo sobreponiendo los espectros de el ligante, el complejo y el nitrato de lantánidos, la banda de el ligante y el complejo perteneciente a C-O se sobreponen en la región de 1300cm^{-1} .

La banda del ν_{Carom} se encuentra en 760cm^{-1} , está banda no se ve afectada por la coordinación al ion metálico (Ln).

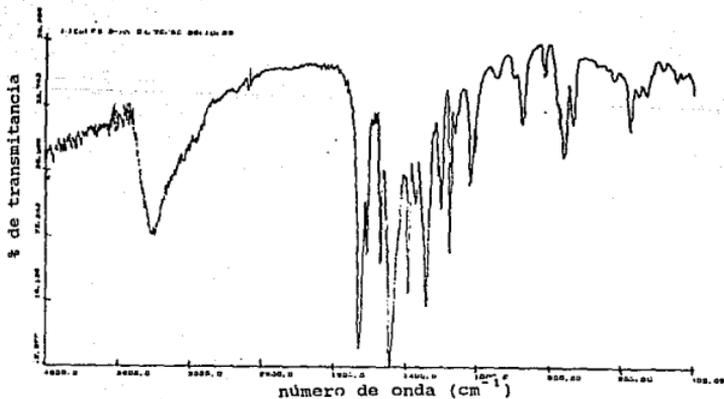


Espectro 12. I R. de $[\text{La}(\text{SalzenH})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot 1/3\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$

Resultados y discusión

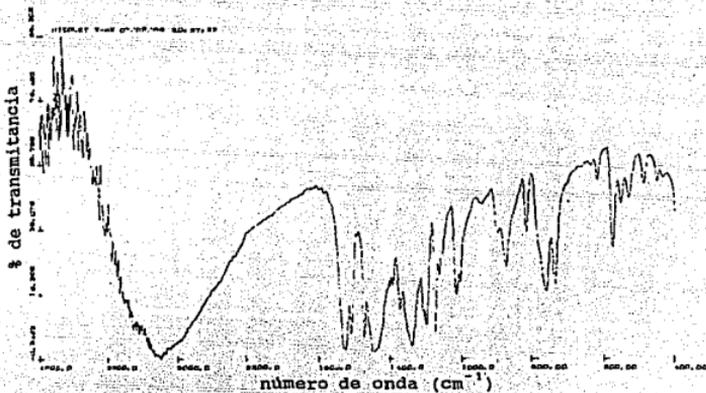


Espectro 13 I R. de $[Ce(Sal2tmH)](NO_3)_2 \cdot 2H_2O$

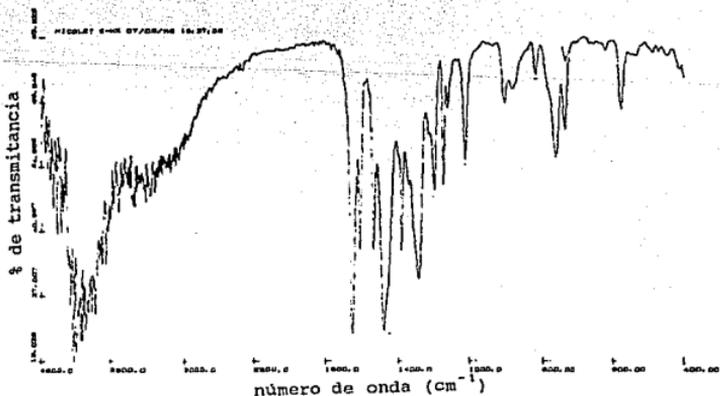


Espectro 14. I R. de $[Nd(Sal2enH)NO_3]NO_3 \cdot xH_2O \cdot 1/3C_2H_6O$

Resultados y discusión

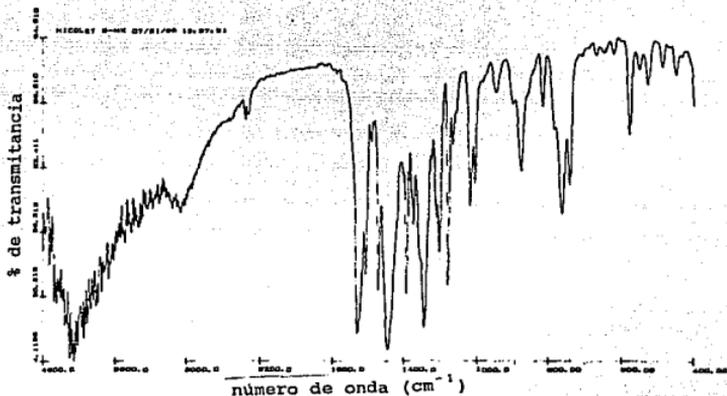


Espectro 15. I. R. de [Sm(SalzenH)NO₃]NO₃·3H₂O·1/3C₂H₆O

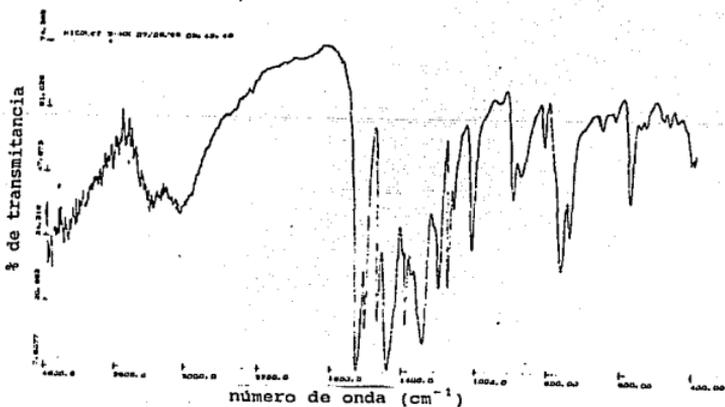


Espectro 16. I. R. de [Gd(SalztmH)NO₃]NO₃·3H₂O·1/3C₂H₆O

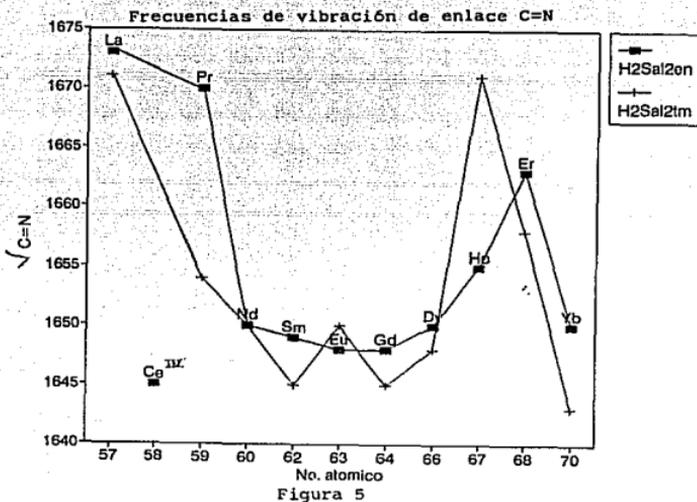
Resultados y discusión



Espectro 17. I R. de $[\text{Ho}(\text{SalzenH})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 1/3\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$



Espectro 18. I R. de $[\text{Er}(\text{SalatzmH})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 1/3\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$



En la figura 5 se tienen dos gráficas de las frecuencias de vibración del enlace C=N de los ligantes H₂Sal₂on y H₂Sal₂tm con los iones lantánidos (III) vs el número atómico, esta variación está dada por la fuerza de enlace C=N con el ion metálico (Ln).

La frecuencia de vibración del enlace C=N vs número atómico del lantánido, sigue una misma tendencia para los complejos con los ligantes (H₂Sal₂on y H₂Sal₂tm). De La-Pr y de Dy-Yb los iones llevan una misma continuidad con los dos ligantes esto se debe a que son análogos entre si. Mientras que de Nd-Gd. se observa la una discontinuidad en el orden, atribuyéndose a la condición de configuración de capa semillena de los lantánidos.¹¹ El complejo del ion Ce solo se indica en la gráfica ya que posee un valor muy alto de frecuencia de vibración.

Resultados y discusión

TABLA 6

SEÑALES CARACTERÍSTICAS EN EL I. R. DE LAS BS Y LOS COMPLEJOS

BS Y LOS COMPLEJOS	ENLACE (MODOS DE VIBRACIÓN ν cm^{-1})						
	C=N	C-O	C-H ₂ OH	C-N	ν_1 NO ₂	ν_2 NO ₂	ν_3 NO
H ₂ Sal ₂ en *	1636	1330	750	1200	----	----	---
H ₂ Sal ₂ tm *	1635	1340	760	1212	----	----	---
[La(Sal ₂ enH)NO ₃]NO ₃ ·xH ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	1673	1290	760	1213	1498	1400	102
[La(Sal ₂ tmH)NO ₃]NO ₃ ·xH ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	1671	1305	759	1200	1490	1400	103
[Ce(Sal ₂ enH)](NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	1630	1310	759	1243	1480	1395	100
[Ce(Sal ₂ tmH)](NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	1630	1298	750	1210	1485	1398	103
[Pr(Sal ₂ enH)NO ₃]NO ₃ ·xH ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	1670	1300	765	1200	1500	1394	101
[Pr(Sal ₂ tmH)NO ₃]NO ₃ ·xH ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	1654	1300	760	1193	1496	1397	104
[Nd(Sal ₂ enH)NO ₃]NO ₃ ·xH ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	1650	1300	750	1200	1485	1400	102
[Nd(Sal ₂ tmH)NO ₃]NO ₃ ·xH ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	1650	1300	765	1220	1490	1390	102
[Sm(Sal ₂ enH)NO ₃]NO ₃ ·3H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	1649	1305	760	1197	1496	1398	102
[Sm(Sal ₂ tmH)NO ₃]NO ₃ ·3H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	1645	1290	761	1200	1495	1390	103
[Eu(Sal ₂ enH)NO ₃]NO ₃ ·xH ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	1648	1300	750	1208	1490	1308	101
[Eu(Sal ₂ tmH)NO ₃]NO ₃ ·xH ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	1650	1300	764	1204	1491	1395	103
[Gd(Sal ₂ enH)NO ₃]NO ₃ ·3H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	1648	1304	759	1200	1496	1398	100
[Gd(Sal ₂ tmH)NO ₃]NO ₃ ·3H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	1645	1300	750	1203	1498	1400	102
[Dy(Sal ₂ enH)NO ₃]NO ₃ ·H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	1650	1297	767	1200	1491	1397	102
[Dy(Sal ₂ tmH)NO ₃]NO ₃ ·H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	1648	1300	770	1209	1500	1399	103
[Ho(Sal ₂ enH)NO ₃]NO ₃ ·xH ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	1655	1300	769	1205	1481	1392	101
[Ho(Sal ₂ tmH)NO ₃]NO ₃ ·xH ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	1671	1290	768	1198	1492	1398	103
[Er(Sal ₂ enH)NO ₃]NO ₃ ·2H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	1663	1298	770	1200	1480	1394	101
[Er(Sal ₂ tmH)NO ₃]NO ₃ ·2H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	1658	1290	765	1200	1492	1400	103
[Yb(Sal ₂ enH)NO ₃]NO ₃ ·2H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	1650	1300	770	1213	1490	1400	102
[Yb(Sal ₂ tmH)NO ₃]NO ₃ ·2H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	1643	1300	768	1200	1491	1400	102

* presentan la ν -OH a 2900cm^{-1}

Momentos Magnéticos Exp.

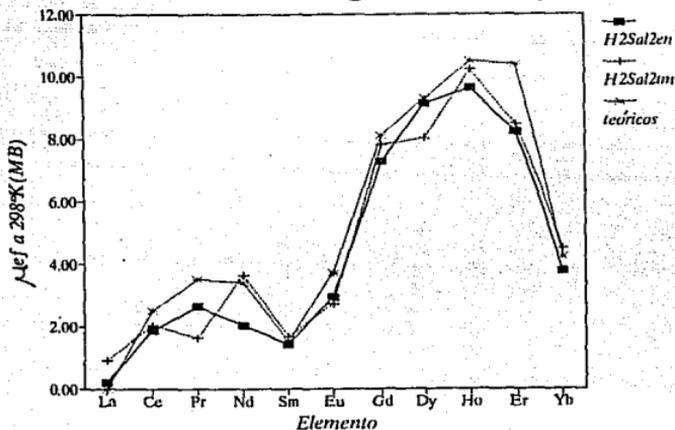


Figura 6

Los valores de momento magnético experimentales (véase la tabla 7) de los complejos muestran la misma tendencia que los teóricos. Los cálculos mecánico-cuántico se realizaron mediante la técnica descrita en el documento,⁽⁵¹⁾ tomando en cuenta las correcciones que se hacen para iones lantánidos

La gráfica experimental (Figura 6) es similar con la gráfica teórica (Figura 1), la escala de valores es la misma en la dos gráficas y se observa la misma tendencia en ambas gráficas. En primera mitad de la serie lantánida los complejos de La a Sm se puede observar que los valores son pequeños, mientras que en la segunda serie de Eu a Yb los valores son más grandes. La curva que pertenece a el ligante H₂Sal₂en tiene valores mayores que la del ligante H₂Sal₂tm. Los momentos magnéticos de los iones lantánidos no se ven afectados por su entorno químico. Se considera que los puntos que bajan son error de medición.

TABLA 7

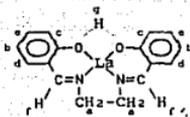
MOMENTOS MAGNÉTICOS EFECTIVOS EXPERIMENTALES

COMPLEJO	μ_{ef} (MB)	CONF. ELEC. DEL ION METÁLICO Ln
[La(Sal ₂ enH)NO ₃]NO ₃ ·xH ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	0.197	5d 6s ⁰ diamagnético
[La(Sal ₂ tmH)NO ₃]NO ₃ ·xH ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	0.902	5d 6s ⁰ diamagnético
[Ce(Sal ₂ enH)](NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	1.874	4f ¹ 6s ⁰ paramagnético
[Ce(Sal ₂ tmH)](NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	2.032	4f ¹ 6s ⁰ paramagnético
[Pr(Sal ₂ enH)NO ₃]NO ₃ ·xH ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	2.631	4f ² 6s ⁰ paramagnético
[Pr(Sal ₂ tmH)NO ₃]NO ₃ ·xH ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	1.623	4f ² 6s ⁰ paramagnético
[Nd(Sal ₂ enH)NO ₃]NO ₃ ·xH ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	2.032	4f ³ 6s ⁰ paramagnético
[Nd(Sal ₂ tmH)NO ₃]NO ₃ ·xH ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	3.633	4f ³ 6s ⁰ paramagnético
[Sm(Sal ₂ enH)NO ₃]NO ₃ ·3H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	1.413	4f ⁵ 6s ⁰ paramagnético
[Sm(Sal ₂ tmH)NO ₃]NO ₃ ·3H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	1.681	4f ⁵ 6s ⁰ paramagnético
[Eu(Sal ₂ enH)NO ₃]NO ₃ ·xH ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	2.923	4f ⁶ 6s ⁰ paramagnético
[Eu(Sal ₂ tmH)NO ₃]NO ₃ ·xH ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	2.719	4f ⁶ 6s ⁰ paramagnético
[Gd(Sal ₂ enH)NO ₃]NO ₃ ·3H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	7.284	4f ⁷ 5d ⁰ 6s ⁰ paramagnético
[Gd(Sal ₂ tmH)NO ₃]NO ₃ ·3H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	7.815	4f ⁷ 5d ⁰ 6s ⁰ paramagnético
[Dy(Sal ₂ enH)NO ₃]NO ₃ ·H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	9.129	4f ⁹ 6s ⁰ paramagnético
[Dy(Sal ₂ tmH)NO ₃]NO ₃ ·H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	8.020	4f ⁹ 6s ⁰ paramagnético
[Ho(Sal ₂ enH)NO ₃]NO ₃ ·xH ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	9.638	4f ¹⁰ 6s ⁰ paramagnético
[Ho(Sal ₂ tmH)NO ₃]NO ₃ ·xH ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	10.243	4f ¹⁰ 6s ⁰ paramagnético
[Er(Sal ₂ enH)NO ₃]NO ₃ ·2H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	8.217	4f ¹¹ 6s ⁰ paramagnético
[Er(Sal ₂ tmH)NO ₃]NO ₃ ·2H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	8.483	4f ¹¹ 6s ⁰ paramagnético
[Yb(Sal ₂ enH)NO ₃]NO ₃ ·2H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	3.767	4f ¹³ 6s ⁰ paramagnético
[Yb(Sal ₂ tmH)NO ₃]NO ₃ ·2H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	4.490	4f ¹³ 6s ⁰ paramagnético

Temperatura 25°C

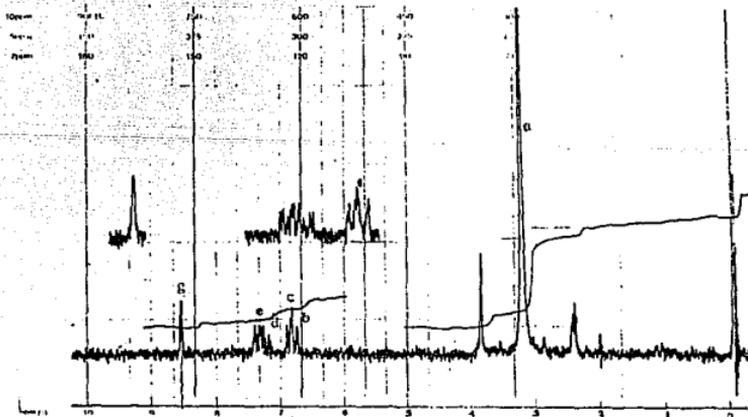
Resultados y discusión

En los espectros de R.M.N. ^1H (espectro 19 y 20) obtenidos en DMSO a la temperatura ambiente para los complejos $[\text{La}(\text{SalzenH})\text{NO}_2]\text{NO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot 1/3\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ y $[\text{La}(\text{SalatmH})\text{NO}_2]\text{NO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot 1/3\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ aparecen bien definidas las señales de los protones alifáticos y aromáticos. Así como la del grupo azometino y las señales que se encuentran en 2.50 y 3.8ppm son de etanol.^[63,64] (véase las tablas adjuntas a cada espectro)



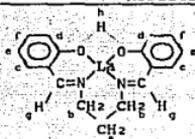
Desplazamiento Químico δ (ppm)

a	b	c	d	e	f	g
3.3	6.8	6.9	7.2	7.3	8.5	no se observa



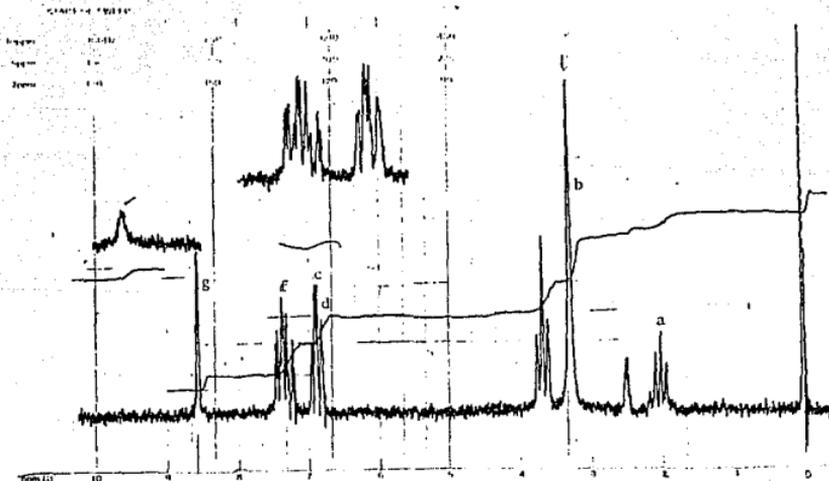
Espectro 19. R.M.N. ^1H de $[\text{La}(\text{SalzenH})\text{NO}_2]\text{NO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot 1/3\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$

Resultados y discusión



Desplazamiento Químico δ (ppm)

a	b	c	d	e	f	g	h
2.0	3.4	7.0	6.9	6.9	7.3	8.6	no se observa



Espectro 20. R.M.N. ^1H de $[\text{La}(\text{SaltTMH})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot 1/3\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$

La señal que aparece en 2.45 y 3.8 ppm son de etanol de la muestra. ^(63,64)

Resultados y discusión

El espectro 21 de R.M.N.¹H a 500 MHz del complejo de $[La(SalzenH)NO_3]NO_3 \cdot xH_2O \cdot 1/3C_2H_6O$, muestra las señales del etanol a 2.49 y 3.69ppm. La señal de la cadena alifática está en 2.03 y 3.29ppm, las de los protones fenílicos a 6.89, 7.31 y 7.43ppm. La señal del grupo azometino en 8.57ppm y la del protón fenólico a 13.47ppm.

La presencia de la banda en 13.47ppm corresponde a un protón fenólico, apoyando los resultados del análisis elemental, justificando la existencia de un protón del ligante de tipo fenólico puenteado. Figura 7.

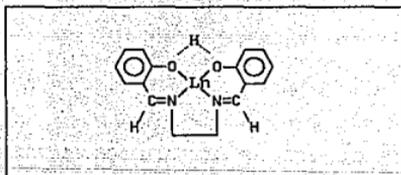
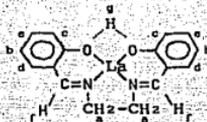


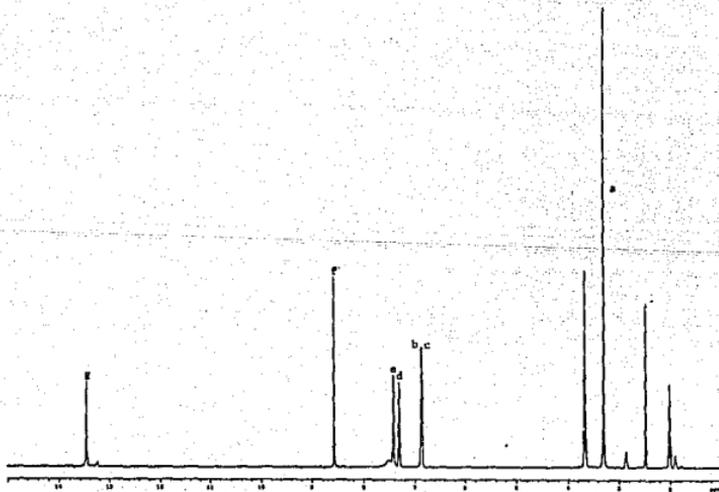
Figura 7. Protón de tipo fenólico puenteado

Resultados y discusión



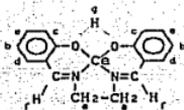
Desplazamiento Químico δ (ppm)

a	b	c	d	e	f	g
3.29	6.89	6.89	7.31	7.43	8.57	13.47



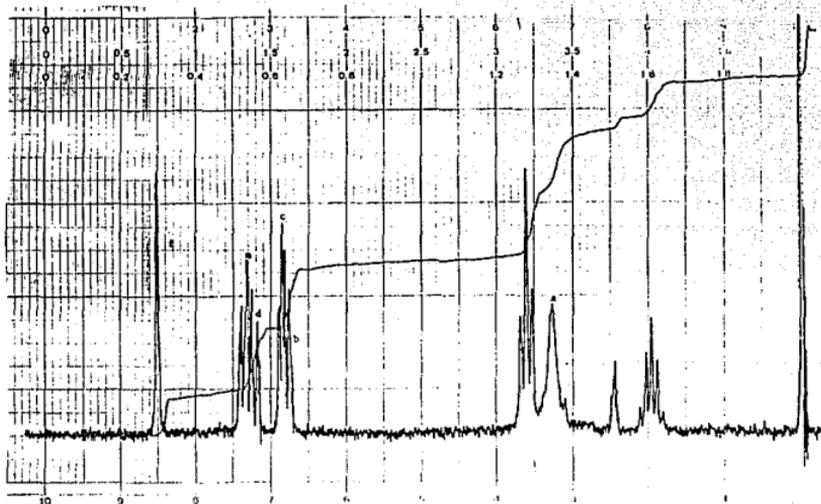
Espectro 21. R.M.N. ^1H (500 MHz) $[\text{La}(\text{SalenH})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 1/3\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$

Resultados y discusión



Desplazamiento Químico δ (ppm)

a	b	c	d	e	f	g
3.3	6.7	6.9	7.3	7.4	8.5	no se observa

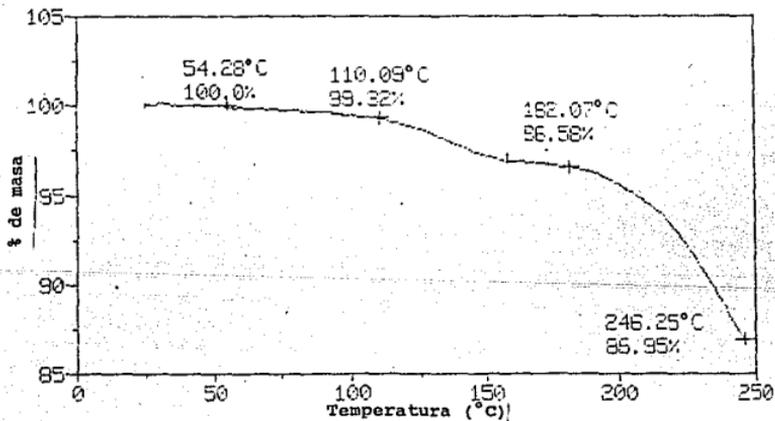


Espectro 22. R.M.N. ^1H $[\text{Ce}(\text{SalenH})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Resultados y discusión

Los resultados del análisis termogravimétrico (termogramas 1-6) de los complejos de Ce, Sm, Gd, Dy Er y Yb prácticamente tienen el mismo patrón de comportamiento, existe una pérdida de masa que está dada por una moléculas de agua y 1/3 de etanol, es probable que las moléculas de agua estén coordinadas al lantánido. De ahí existe una inflexión en los termogramas que sugiere la descomposición de la muestra.

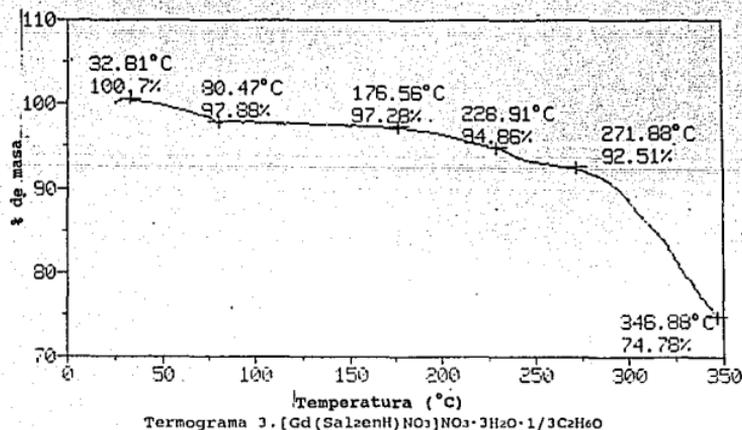
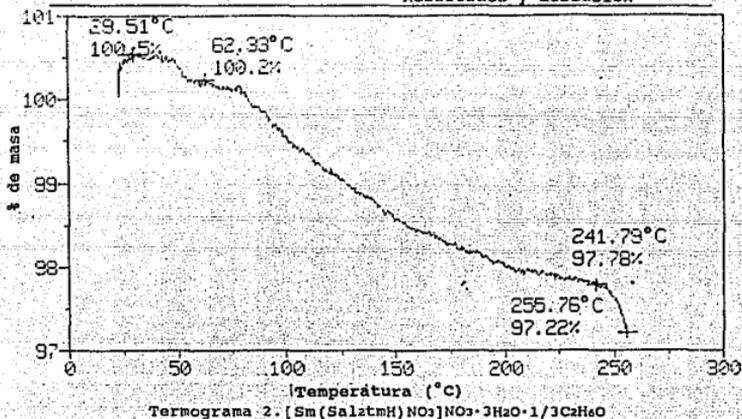
Los complejos de Gd y Sm (termogramas 2 y 3) tienen tres moléculas de agua y 1/3 de etanol, en donde se podría tener a las moléculas de agua coordinadas, observándose que baja la curva del termograma a partir de la pérdida de dos moléculas de agua, es factible que comience la descomposición de la muestra cuando la curva baja. Todos los termogramas fueron tomados una celda de 1cm con atmósfera de aire.



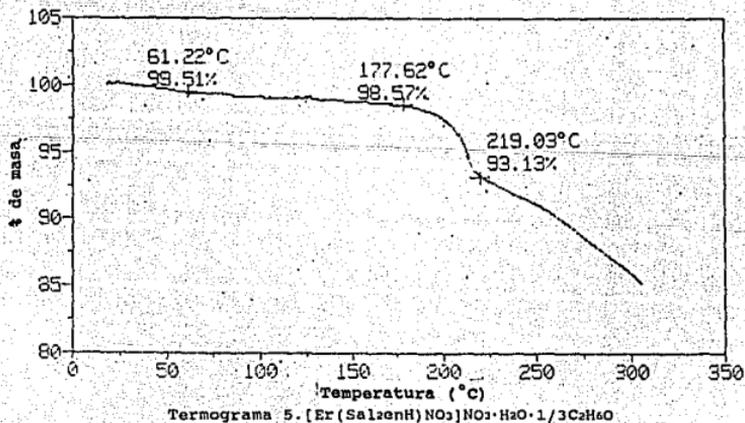
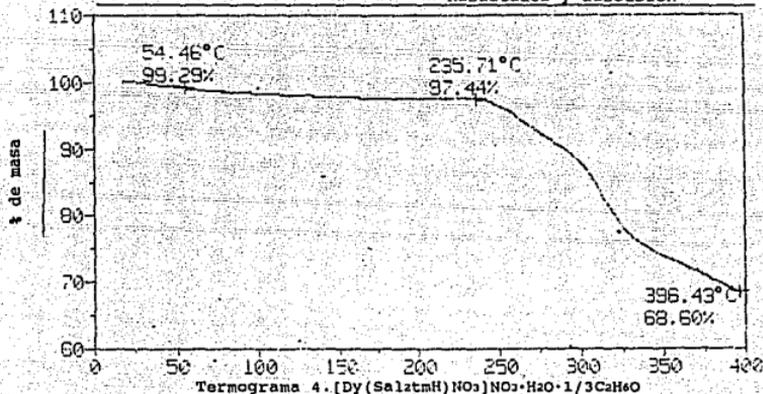
Termograma 1. $[Ce(SalzenH)](NO_3)_2 \cdot 2H_2O$

El termograma de Ce muestra una pérdida de masa, atribuible a agua en la muestra a 110.09°C, se considera que a 182.07°C perdió otra molécula de agua, a partir de ese punto se sugiere la descomposición de la muestra.

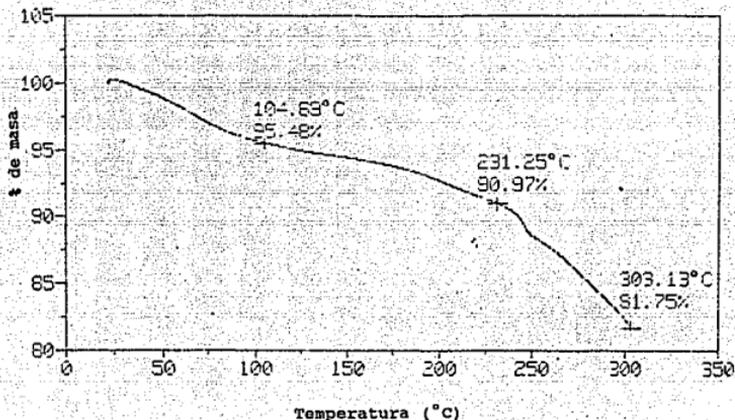
Resultados y discusión



Resultados y discusión



Resultados y discusión



Termograma 6. $[\text{Yb}(\text{SalatmH})\text{NO}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$

El termograma 2 de Sm muestra una pérdida de masa paulatina de 29.51°C a 62.33°C que se atribuye a un 1/3 de etanol, existe un salto hasta 241.77°C en donde se pierden tres moléculas de aguas (teóricamente 10.93%, observado 10.8%), dadas las temperaturas de pérdida, es factible que las aguas se encuentren coordinadas.

Para el complejo de Gd termograma 3, el comportamiento es similar que el anterior puesto que en 80.47°C se tiene la pérdida de masa de 1/3 de etanol (teóricamente 3.1%, observado 2.82%) y de ahí se sugiere una pérdida de tres moléculas de agua. A partir de 271.88°C hay descomposición de la muestra.

Resultados y discusión

En los termogramas 4 $[\text{Dy}(\text{Salz}^{\text{tm}}\text{H})\text{NO}_3]_2\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 1/3\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ y 5 $[\text{Er}(\text{Salz}^{\text{en}}\text{H})\text{NO}_3]_2\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 1/3\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ se observa la pérdida de una molécula de agua en 235.71°C y en 177.62°C respectivamente, la temperatura a la que ocurre la pérdida, permite proponer que esa agua esté coordinada, a partir de esas temperaturas hay descomposición de la muestra.

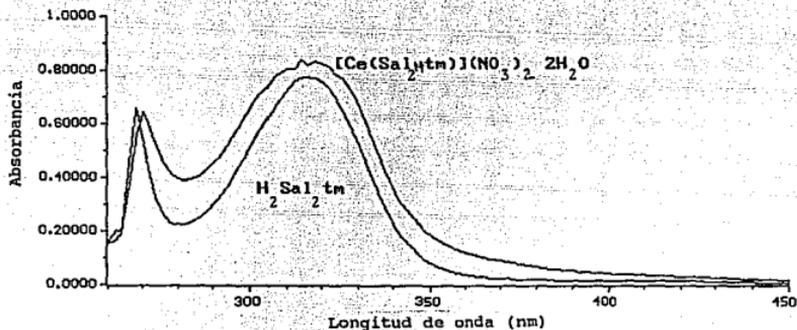
El termograma 6 $[\text{Yb}(\text{Salz}^{\text{tm}}\text{H})\text{NO}_3]_2\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ muestra que a 231.25°C se tiene una pérdida de 2 moléculas de agua y $1/3$ de etanol (teóricamente 9.98%, observado 9.93%), de esto se puede deducir que las moléculas de agua están coordinadas.

Todos los espectros UV-V. (23-26) de los complejos se determinaron en disolución de DMF de 190-450nm. a temperatura ambiente. En los complejos se presentan dos bandas una alrededor de 270nm. y la otra en 318nm. ésto es indicativo de que en la disolución se forma una nueva especie ya que existe un pequeño corrimiento de las bandas, aunque no muy significativo.

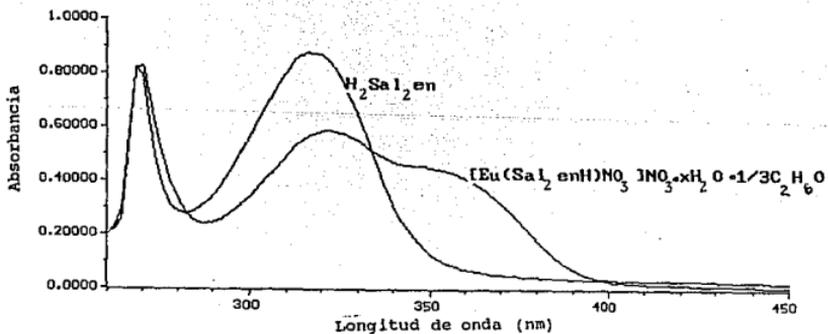
Se esperaba que los picos en los espectros UV-V. de los complejos fueran diferentes a los de su ligante, ésto no sucede, ya que se tiene como ión central a un lantánido y los electrones f de los iones lantánidos (III) participan muy precariamente en el enlace con el ligante ($\text{H}_2\text{Salz}^{\text{en}}$ y $\text{H}_2\text{Salz}^{\text{tm}}$).

La señal que cambia es la forma del ligante ésta se atribuye a las transiciones del tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ (34,7) las señales disminuyen en una manera similar a las señales del ligante, se observa que la señal de los complejos es más ancha y baja con respecto a la del ligante lo que indica que se tiene una nueva especie.

Resultados y discusión

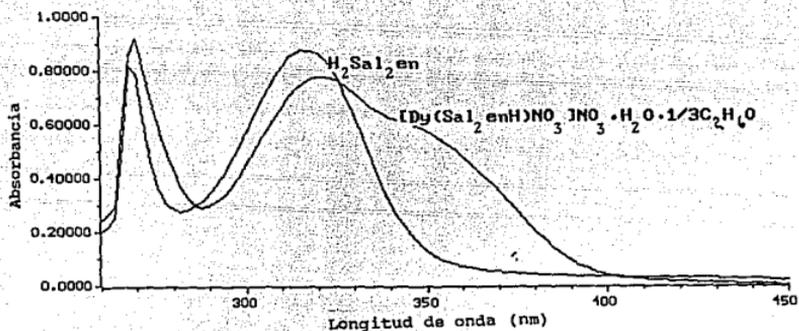


Espectro 23. UV-V. $[Ce(Sal_2tm)](NO_3)_2 \cdot 2H_2O$

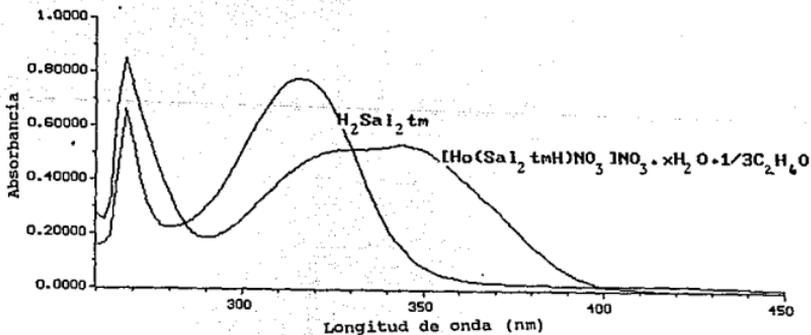


Espectro 24. UV-V. $[Eu(Sal_2enH)NO_3]NO_3 \cdot xH_2O \cdot 1/3C_2H_6O$

Resultados y discusión



Espectro 25. UV-V. $[Dy(Sal_2enH)NO_3]NO_3 \cdot H_2O \cdot 1/3C_2H_6O$



Espectro 26. UV-V. $[Ho(Sal_2tm)NO_3]NO_3 \cdot xH_2O \cdot 1/3C_2H_6O$

Resultados y discusión

En los espectros 23-26 se superpusieron aquellos de el ligante y el complejo, para hacer una comparación de que tanto cambio el ligante agregándole el $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$. En el complejo de $[\text{Eu}(\text{SalzenH})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 1/3\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ se observa que es diferente al de su ligante, se tiene las señales de 268 y 318nm el cambio está dado en la segunda señal pues para el ligante está en 316nm. (véase la tabla 8)

El espectro 25 $[\text{Dy}(\text{SalzenH})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 1/3\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ sigue la misma tendencia que el anterior, el ligante tiene cierto corrimiento en la primera señal. La señal que se ve modificada es el segundo pico es mas amplio y se dan 4 señales cercanas una de otra (272, 314, 320, 326nm).

Para el espectro 23 $[\text{Ce}(\text{SalztmH})](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ el primer pico es similar al de ligante 268nm, la diferencia está en que el segundo es mas ancho y bajo.

Se da por hecho que la participación de los electrones f en muy pobre en los espectro de UV-V., ya que aunque se sobrepusieron los espectros no aparece la señal de los nitratos de lantánido que se da en 216nm.

Solo se ve modifica de la señal del ligante es decir la curva se vuelve más amplia y baja la curva está se ve afectada por el nitrato de lantánido que entra a el ligante, además se tiene que tomar en cuenta las formas del equilibrio entre las formas fenol-imina y ceto-enamina de el ligante, dependiendo de la forma que predomina se mostraran las bandas del ligante.

Resultados y discusión

TABLA 8. SEÑALES UV-V. PARA LAS BS Y LOS COMPLEJOS

BS y COMPLEJOS	λ_1	ν_2	ν_3	ν_4
	c_1	c_2	c_3	c_4
H ₂ Salzen	268	316		
	4674	5012		
H ₂ Sal ₂ tm	268	316		
	3930	4652		
[La(SalzenH)NO ₃]NO ₃ ·xH ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	268	320		
	2492	1936		
[La(Sal ₂ tmH)NO ₃]NO ₃ ·xH ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	268	316		
	2843	3573		
[Ce(SalzenH)](NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	270	318		
	1942	2179		
[Ce(Sal ₂ tmH)](NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	270	314		
	1293	1895		
[Pr(SalzenH)NO ₃]NO ₃ ·xH ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	270	320		
	2461	2281		
[Pr(Sal ₂ tmH)NO ₃]NO ₃ ·xH ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	272	302	316	324
	875	1018	1064	1101
[Nd(SalzenH)NO ₃]NO ₃ ·xH ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	270	320		
	1586	2222		
[Nd(Sal ₂ tmH)NO ₃]NO ₃ ·xH ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	270	316		
	916	1276		
[Sm(SalzenH)NO ₃]NO ₃ ·3H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	270	318		
	1839	2186		
[Sm(Sal ₂ tmH)NO ₃]NO ₃ ·3H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	268	318		
	4407	4097		
[Eu(SalzenH)NO ₃]NO ₃ ·xH ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	270	322		
	3961	2125		
[Eu(Sal ₂ tmH)NO ₃]NO ₃ ·xH ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	268	318		
	3167	2985		
[Gd(SalzenH)NO ₃]NO ₃ ·3H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	270	314		
	2245	2556		
[Gd(Sal ₂ tmH)NO ₃]NO ₃ ·3H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	268	318		
	3125	3250		
[Dy(SalzenH)NO ₃]HO ₃ ·H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	272	314	320	326
	1114	1328	1359	1348
[Dy(Sal ₂ tmH)NO ₃]NO ₃ ·H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	242	322		
	3295	3267		
[Ho(SalzenH)NO ₃]NO ₃ ·xH ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	270	320		
	5043	4048		
[Ho(Sal ₂ tmH)NO ₃]NO ₃ ·xH ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	268	320		
	6126	3856		
[Er(SalzenH)NO ₃]NO ₃ ·2H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	270	322		
	3003	3156		354
[Er(Sal ₂ tmH)NO ₃]HO ₃ ·2H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	270	322		4079
	3597	3848		352
[Yb(SalzenH)NO ₃]NO ₃ ·2H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	270	354		4959
	4222	3539		
[Yb(Sal ₂ tmH)NO ₃]HO ₃ ·2H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	270	346		
	4277	3722		

Conc. 10^{-4} M, T=25°C, λ =nm, c =M·cm⁻¹ long. de la celda=1cm.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Instrumentos empleados en la caracterización

Los puntos de fusión se determinaron mediante un aparato Melting Point Buchi 535.*

Los espectros de I R. fueron obtenidos, en pastillas de bromuro de potasio (KBr) a temperatura ambiente, con un espectrofotómetro de IR. de transformada de Fourier Nicolet 5-MX.*

Las conductividades fueron medidas con un puente de conductividad modelo 31 YSI.*

Los espectros de UV-VIS. se obtuvieron en un espectrofotómetro con arreglo de diodos Hewlett Packard 8452A.*

La susceptibilidad magnética de los productos fue medida mediante el método de Faraday en una balanza Johnson Matthey, a temperatura ambiente en estado sólido.*

Las determinaciones termogravimétricas se realizaron en un termoanalizador Dupont 2000 computarizado con base de celda módulo DTA modelo 951.*

Parte Experimental

Los espectros de R.M.N.¹H fueron obtenidos en un espectrofotómetro Varian EM-390 (90MHz)* y un espectrofotómetro Applab UNITY 500-1H (500MHz).

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

3.2 Reactivos y disolventes



Ce(NO₃)₃ · 6H₂O Aldrich 99% de pureza

Eu(NO₃)₃ · 5H₂O Aldrich 99% de pureza

Pr₂O₃ Strem Fine Chemicals 99% de pureza

Nd₂O₃ Strem Fine Chemicals 99% de pureza

Sm₂O₃ Strem Fine Chemicals 99% de pureza

Gd₂O₃ Strem Fine Chemicals 99% de pureza

Dy₂O₃ Strem Fine Chemicals 99% de pureza

Ho₂O₃ Strem Fine Chemicals 99% de pureza

Er₂O₃ Strem Fine Chemicals 99% de pureza

Yb₂O₃ Strem Fine Chemicals 99% de pureza

* Facultad de Química.
Div. de Est. de Pg. U.N.A.M.

Parte Experimental

Etanol absoluto Merk
Metanol Baker Analyzed
Acetona Baker Analyzed
Hexano Mallinckrodt
Acetonitrilo Aldrich
Eter Baker Analyzed
Nitrometano Técnica Química
Benceno Baker Analyzed
Cloroformo Mallinckrodt
Dimetilsulfóxido Baker Analyzed
Dimetilformamida Mallinckrodt
Dimetilsulfóxido deuterado Aldrich
Salicilaldehído Merk
Etilendiamina Merk
Trimetildiamina Aldrich
Ac. Nítrico Baker Analyzed

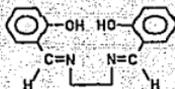
+ Reactivo donado por LANFI.

Parte Experimental

3.3 Síntesis de los ligantes: Bases de Schiff

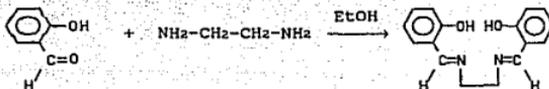
3.3.1. N,N'-etilen-bis(salicilidenimina)

Se preparó de acuerdo al método informado en la literatura por Hoty⁽³³⁾ y Holm.⁽⁵²⁾



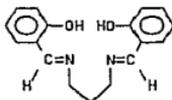
H₂Salzen P.F. 128°C

Reacción:



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

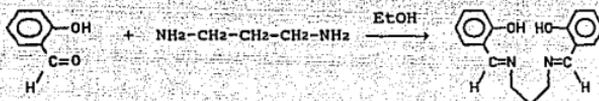
Para la síntesis de este ligante se llevó a cabo por el método que uso Vargas.⁽⁷⁾



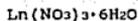
H₂Salatm P.F. 57°C

Parte Experimental

Reacción:



3.4 Síntesis de los nitratos de lantánidos. ^(6, 53, 54)



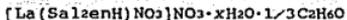
El método para la preparación de los nitratos de lantánido consiste en disolver cantidades estequiométricas de óxido de lantánido con ácido nítrico concentrado; se agrega un pequeño exceso del óxido, se calienta la mezcla para disolver todo el óxido de lantánido y evaporar ac. nítrico. La mezcla se enfría en hielo y lentamente van cristalizando los nitratos de los lantánidos. Ya cristalizado el producto ($\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), se dejó en reposo varios días a temperatura ambiente, con el propósito de obtener cristales más grandes. El producto ($\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) se filtró y se lavó con alcohol.

Tabla 9 . Puntos de fusión y color de los $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	P.F. ($^{\circ}\text{C}$)	COLOR DE LOS CRISTALES
$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	73	verde
$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	77	amarillo
$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	92	incoloro
$\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	86	amarillo
$\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	86	rosa-amarillo
$\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	68	incoloro
$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	60	incoloro

Parte Experimental

3.5 Síntesis de los complejos



Nitrato de [N,N'-etilen-bis(salicilaldeminato nitrato) La(III)]

Aspecto: polvo amarillo paja. (descompone en 163°C)

Disolvente: etanol

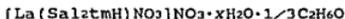
Reactivos: H₂Sal2en 0.1383g (0.05mmol)

(NH₄)La(NO₃)₃·6H₂O 0.2547g (0.05mmol)

3.5.1. Procedimiento: Síntesis general

Los reactivos se disolvieron en etanol; el ligante en 20ml y calentando suavemente, la sal metálica en 15ml ambas soluciones se mezclan y se forma un polvo amarillo inmediatamente. Se dejó reposar por un o dos días el producto obtenido, después se filtró y se lavó con etanol y agua.

Rendimiento: 84%



Nitrato de [N,N'-trimetilen-bis(salicilaldeminato nitrato) La(III)]

Aspecto: polvo amarillo canario. (descompone 218°C)

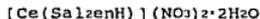
Disolvente: etanol

Reactivos: H₂Sal2tm 0.1444g (0.05mmol)

(NH₄)La(NO₃)₃·6H₂O 0.2540g (0.05mmol)

Procedimiento: véase síntesis general

Rendimiento: 79%



Dinitrato de [N,N'-etilen-bis(salicilaldeminato) Ce(III)]

Aspecto: polvo amarillo canario. (descompone en 190°C)

Disolvente: etanol

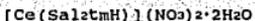
Reactivos: H₂Sal2en 0.1360g (0.05mmol)

Ce(NO₃)₂·6H₂O 0.2175g (0.05mmol)

Procedimiento: véase síntesis general.

Rendimiento: 82%

Parte Experimental



Dinitrato de [N,N'-trimetilen-bis(salicilaldeminato) Ce(III)]

Aspecto: polvo amarillo rojizo. (descompone en 217°C)

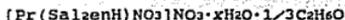
Disolvente: etanol

Reactivos: H₂Sal2tm 0.1360g (0.05mmol)

Ce(NO₃)₂ · 6H₂O 0.2175g (0.05mmol)

Procedimiento: véase síntesis general

Rendimiento: 78%



Nitrato de [N,N'-etilen-bis(salicilaldeminato nitrato) Pr(III)]

Aspecto: polvo amarillo pálido. (descompone en 196°C)

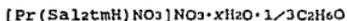
Disolvente: etanol

Reactivos: H₂Sal2en 0.1358g (0.05mmol)

Pr(NO₃)₃ · 6H₂O 0.1657g (0.05mmol)

Procedimiento: véase síntesis general

Rendimiento: 82%



Nitrato de [N,N'-trimetilen-bis(salicilaldeminato nitrato) Pr(III)]

Aspecto: polvo amarillo canario. (descompone en 195°C)

Disolvente: etanol

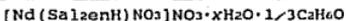
Reactivos: H₂Sal2tm 0.1435g (0.05mmol)

Pr(NO₃)₃ · 6H₂O 0.1667g (0.05mmol)

Procedimiento: véase síntesis general

Rendimiento: 88%

Parte Experimental



Nitrato de [N,N'-etilen-bis(salicilaldeminato nitrato) Nd(III)]

Aspecto: polvo amarillo limon. (descompone en 190°C)

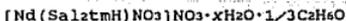
Disolvente: etanol

Reactivos: H₂Sal2en 0.1431g (0.05mmol)

 Nd(NO₃)₃ · xH₂O 0.2186g (0.05mmol)

Procedimiento: véase síntesis general

Rendimiento: 85%



Nitrato de [N,N'-trimetilen-bis(salicilaldeminato nitrato) Nd(III)]

Aspecto: polvo amarillo nacarado. (descompone en 193°C)

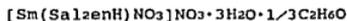
Disolvente: etanol

Reactivos: H₂Sal2tm 0.1431g (0.05mmol)

 Nd(NO₃)₃ · xH₂O 0.2106g (0.05mmol)

Procedimiento: véase síntesis general

Rendimiento: 82%



Nitrato de [N,N'-etilen-bis(salicilaldeminato nitrato) Sm(III)]

Aspecto: polvo amarillo tenue. (descompone en 195°C)

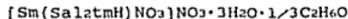
Disolvente: etanol

Reactivos: H₂Sal2en 0.1418g (0.05mmol)

 Sm(NO₃)₃ · 6H₂O 0.2230g (0.05mmol)

Procedimiento: véase síntesis general

Rendimiento: 86%



Nitrato de [N,N'-trimetilen-bis(salicilaldeminato nitrato) Sm(III)]

Aspecto: polvo amarillo palido. P.F. 189°C (descompone)

Disolvente: etanol

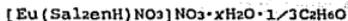
Reactivos: H₂Sal2tm 0.1429g (0.05mmol)

 Sm(NO₃)₃ · 6H₂O 0.2279g (0.05mmol)

Procedimiento: véase síntesis general

Rendimiento: 81%

Parte Experimental



Nitrato de [N,N'-etilen-bis(salicilaldeminato nitrato) Eu(III)]

Aspecto: polvo amarillo tenue. (descompone en 210°C)

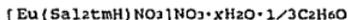
Disolvente: etanol

Reactivos: H₂Salzen 0.1367g (0.05mmol)

Eu(NO₃)₃ 5H₂O 0.2173g (0.05mmol)

Procedimiento: véase síntesis general

Rendimiento: 87%



Nitrato de [N,N'-trimetilen-bis(salicilaldeminato nitrato) Eu(III)]

Aspecto: polvo amarillo fuerte. (descompone en 190°C)

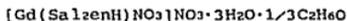
Disolvente: etanol

Reactivos: H₂Salatm 0.1425g (0.05mmol)

Eu(NO₃)₃ 5H₂O 0.2165g (0.05mmol)

Procedimiento: véase síntesis general

Rendimiento: 80%



Nitrato de [N,N'-etilen-bis(salicilaldeminato nitrato) Gd(III)]

Aspecto: polvo amarillo. (descompone en 187°C)

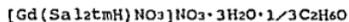
Disolvente: etanol

Reactivos: H₂Salzen 0.1393g (0.05mmol)

Gd(NO₃)₃ 6H₂O 0.2435g (0.05mmol)

Procedimiento: véase síntesis general

Rendimiento: 81%



Nitrato de [N,N'-trimetilen-bis(salicilaldeminato nitrato) Gd(III)]

Aspecto: Polvo amarillo claro. (descompone en 197°C)

Disolvente: etanol

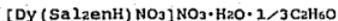
Reactivos: H₂Salatm 0.1428g (0.05mmol)

Gd(NO₃)₃ 6H₂O 0.2174g (0.05mmol)

Procedimiento: véase síntesis general

Rendimiento: 83%

Parte Experimental



Nitrato de [N,N'-etilen-bis(salicilaldeminato nitrato) Dy(III)]

Aspecto: polvo amarillo tenue. (descompone en 193°C)

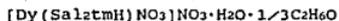
Disolvente: etanol

Reactivos: H₂Sal2en 0.1360g (0.05mmol)

Dy(NO₃)₃ 6H₂O 0.2152g (0.05mmol)

Procedimiento: véase síntesis general

Rendimiento: 78%



Nitrato de [N,N'-trimetilen-bis(salicilaldeminato nitrato) Dy(III)]

Aspecto: polvo amarillo fuerte. (descompone en 189°C)

Disolvente: etanol

Reactivos: H₂Sal2tm 0.1448g (0.05mmol)

Dy(NO₃)₃ 6H₂O 0.2167g (0.05mmol)

Procedimiento: véase síntesis general

Rendimiento: 83%



Nitrato de [N,N'-etilen-bis(salicilaldeminato nitrato) Ho(III)]

Aspecto: polvo amarillo brillante. (descompone en 175°C)

Disolvente: etanol

Reactivos: H₂Sal2en 0.1341g (0.05mmol)

Ho(NO₃)₃ 6H₂O 0.2183g (0,05mmol)

Procedimiento: véase síntesis general

Rendimiento: 79%



Nitrato de [N,N'-trimetilen-bis(salicilaldeminato nitrato) Ho(III)]

Aspecto: polvo amarillo opalescente. (descompone en 188°C)

Disolvente: etanol

Reactivos: H₂Sal2tm 0.1496g (0.05mmol)

Ho(NO₃)₃ 6H₂O 0.2238g (0.05mmol)

Procedimiento: véase síntesis general

Rendimiento: 85%

Parte Experimental



Nitrato de [N,N'-etilen-bis(salicilaldeminato nitrato) Er(III)]

Aspecto: polvo amarillo brillante. (descompone en 199°C)

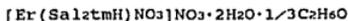
Disolvente: etanol

Reactivos: H_2Salzen 0.1342g (0.05mmol)

$\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.1469g (0.05mmol)

Procedimiento: véase síntesis general

Rendimiento: 81%



Nitrato de [N,N'-trimetilen-bis(salicilaldeminato nitrato) Er(III)]

Aspecto: polvo amarillo fuerte. (descompone en 170°C)

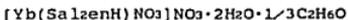
Disolvente: etanol

Reactivos: $\text{H}_2\text{Sal2tm}$ 0.1446g (0.05mmol)

$\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.1534g (0.05mmol)

Procedimiento: véase síntesis general

Rendimiento: 80%



Nitrato de [N,N'-etilen-bis(salicilaldeminato nitrato) Yb(III)]

Aspecto: polvo amarillo tenue. (descompone en 195°C)

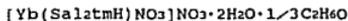
Disolvente: etanol

Reactivos: H_2Salzen 0.1381g (0.05mmol)

$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.2322g (0.05mmol)

Procedimiento: véase síntesis general

Rendimiento: 84%



Nitrato de [N,N'-trimetilen-bis(salicilaldeminato nitrato) Yb(III)]

Aspecto: polvo amarillo canario. (descompone en 225°C)

Disolvente: etanol

Reactivos: $\text{H}_2\text{Sal2tm}$ 0.1414g (0.05mmol)

$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.2350g (0.05mmol)

Procedimiento: véase síntesis general

Rendimiento: 76%

TABLA 10.

SOLUBILIDAD DE LOS COMPLEJOS

DISOLVENTE	EtOH	MeOH	H ₂ O	HEXANO
COMPLEJO				
[La(Sal2enH)NO ₃]NO ₃ ·xH ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	ins.	ms.	sol.	ins.
[La(Sal2tmH)NO ₃]NO ₃ ·xH ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	ins.	sol.	sol.	ins.
[Ce(Sal2enH)](NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	ins.	ins.	sol.	ins.
[Ce(Sal2tmH)](NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	ins.	ins.	sol.	ins.
[Pr(Sal2enH)NO ₃]NO ₃ ·xH ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	ins.	ins.	sol.	ins.
[Pr(Sal2tmH)NO ₃]NO ₃ ·xH ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	ins.	sol.	sol.	ins.
[Nd(Sal2enH)NO ₃]NO ₃ ·xH ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	ins.	ms.	sol.	ins.
[Nd(Sal2tmH)NO ₃]NO ₃ ·xH ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	ins.	ms.	sol.	ins.
[Eu(Sal2enH)NO ₃]NO ₃ ·xH ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	ins.	ins.	sol.	ins.
[Eu(Sal2tmH)NO ₃]NO ₃ ·xH ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	ins.	ins.	sol.	ins.
[Sm(Sal2enH)NO ₃]NO ₃ ·3H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	ins.	ins.	sol.	ins.
[Sm(Sal2tmH)NO ₃]NO ₃ ·3H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	ins.	ins.	sol.	ins.
[Gd(Sal2enH)NO ₃]NO ₃ ·3H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	ins.	ins.	sol.	ins.
[Gd(Sal2tmH)NO ₃]NO ₃ ·3H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	ins.	ms.	sol.	ins.
[Dy(Sal2enH)NO ₃]NO ₃ ·H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	ins.	ins.	sol.	ins.
[Dy(Sal2tmH)NO ₃]NO ₃ ·H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	ins.	ins.	sol.	ins.
[Ho(Sal2enH)NO ₃]NO ₃ ·xH ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	ins.	sol.	sol.	ins.
[Ho(Sal2tmH)NO ₃]NO ₃ ·xH ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	ins.	sol.	sol.	ins.
[Er(Sal2enH)NO ₃]NO ₃ ·2H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	ins.	ins.	sol.	ins.
[Er(Sal2tmH)NO ₃]NO ₃ ·2H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	ins.	sol.	sol.	ins.
[Yb(Sal2enH)NO ₃]NO ₃ ·2H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	ins.	ins.	sol.	ins.
[Yb(Sal2tmH)NO ₃]NO ₃ ·2H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	ins.	ins.	sol.	ins.

Continuación TABLA 10.

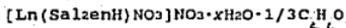
DISOLVENTE	DMSO	DMF	ACETONA	CHCl ₃
COMPLEJO				
[La(Sal ₂ enH)NO ₃]NO ₃ ·xH ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	ms.	ms.	ms.	ins.
[La(Sal ₂ tmH)NO ₃]NO ₃ ·xH ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	ms.	ms.	ins.	ins.
[Ce(Sal ₂ enH)](NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	ms.	ms.	ins.	ins.
[Ce(Sal ₂ tmH)](NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	ms.	ms.	ins.	ins.
[Pr(Sal ₂ enH)NO ₃]NO ₃ ·xH ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	ms.	ms.	sol.	ins.
[Pr(Sal ₂ tmH)NO ₃]NO ₃ ·xH ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	ms.	ms.	sol.	ins.
[Nd(Sal ₂ enH)NO ₃]NO ₃ ·xH ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	ms.	ms.	ins.	ins.
[Nd(Sal ₂ tmH)NO ₃]NO ₃ ·xH ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	ms.	ms.	ms.	ins.
[Eu(Sal ₂ enH)NO ₃]NO ₃ ·xH ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	ms.	ms.	ins.	ins.
[Eu(Sal ₂ tmH)NO ₃]NO ₃ ·xH ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	ms.	ms.	ms.	ins.
[Sm(Sal ₂ enH)NO ₃]NO ₃ ·3H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	ms.	ms.	ins.	ins.
[Sm(Sal ₂ tmH)NO ₃]NO ₃ ·3H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	ms.	ms.	ins.	ins.
[Gd(Sal ₂ enH)NO ₃]NO ₃ ·3H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	ms.	ms.	ins.	ins.
[Gd(Sal ₂ tmH)NO ₃]NO ₃ ·3H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	ms.	ms.	sol.	ins.
[Dy(Sal ₂ enH)NO ₃]NO ₃ ·H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	ms.	ms.	ins.	ins.
[Dy(Sal ₂ tmH)NO ₃]NO ₃ ·H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	ms.	ms.	sol.	ins.
[Ho(Sal ₂ enH)NO ₃]NO ₃ ·xH ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	ms.	ms.	ins.	ins.
[Ho(Sal ₂ tmH)NO ₃]NO ₃ ·xH ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	ms.	ms.	ms.	ins.
[Er(Sal ₂ enH)NO ₃]NO ₃ ·2H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	ms.	ms.	ins.	ins.
[Er(Sal ₂ tmH)NO ₃]NO ₃ ·2H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	ms.	ms.	ins.	ins.
[Yb(Sal ₂ enH)NO ₃]NO ₃ ·2H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	ms.	ms.	ins.	ins.
[Yb(Sal ₂ tmH)NO ₃]NO ₃ ·2H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	ms.	ms.	ins.	ins.

Continuación TABLA 10.

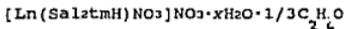
DISOLVENTE	C ₆ H ₆	C ₂ H ₅ N	ETER	CH ₃ NO ₂
COMPLEJO				
[La(Sal ₂ enH)NO ₃]NO ₃ ·xH ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	ins.	ins.	ins.	sol.
[La(Sal ₂ tmH)NO ₃]NO ₃ ·xH ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	ins.	ins.	ins.	sol.
[Ce(Sal ₂ enH)](NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	ins.	ins.	ins.	sol.
[Ce(Sal ₂ tmH)](NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	ins.	sol.	ins.	sol.
[Pr(Sal ₂ enH)NO ₃]NO ₃ ·xH ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	ins.	ins.	ins.	ms.
[Pr(Sal ₂ tmH)NO ₃]NO ₃ ·xH ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	ins.	ins.	ins.	sol.
[Nd(Sal ₂ enH)NO ₃]NO ₃ ·xH ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	ins.	ins.	ins.	sol.
[Nd(Sal ₂ tmH)NO ₃]NO ₃ ·xH ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	ins.	sol.	ins.	sol.
[Eu(Sal ₂ enH)NO ₃]NO ₃ ·xH ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	ins.	ins.	ins.	ins.
[Eu(Sal ₂ tmH)NO ₃]NO ₃ ·xH ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	ins.	sol.	ins.	sol.
[Sm(Sal ₂ enH)NO ₃]NO ₃ ·3H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	ins.	ms.	ins.	sol.
[Sm(Sal ₂ tmH)NO ₃]NO ₃ ·3H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	ins.	ins.	ins.	sol.
[Gd(Sal ₂ enH)NO ₃]NO ₃ ·3H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	ins.	ins.	ins.	sol.
[Gd(Sal ₂ tmH)NO ₃]NO ₃ ·3H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	ins.	ms.	ins.	ms.
[Dy(Sal ₂ enH)NO ₃]NO ₃ ·H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	ins.	ins.	ins.	ins.
[Dy(Sal ₂ tmH)NO ₃]NO ₃ ·H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	ins.	ins.	ins.	sol.
[Ho(Sal ₂ enH)NO ₃]NO ₃ ·xH ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	ins.	ins.	ins.	sol.
[Ho(Sal ₂ tmH)NO ₃]NO ₃ ·xH ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	ins.	sol.	ins.	sol.
[Er(Sal ₂ enH)NO ₃]NO ₃ ·2H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	ins.	ins.	ins.	sol.
[Er(Sal ₂ tmH)NO ₃]NO ₃ ·2H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	ins.	sol.	ins.	ms.
[Yb(Sal ₂ enH)NO ₃]NO ₃ ·2H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	ins.	ins.	ins.	sol.
[Yb(Sal ₂ tmH)NO ₃]NO ₃ ·2H ₂ O·1/3C ₂ H ₆ O	ins.	ins.	ins.	sol.

4 CONCLUSIONES

Se puede deducir con base en los resultados obtenidos que la fórmulas generales de los complejos son:



Ln=La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb.



Ln=La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb.

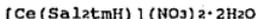
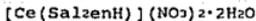
$x=2\text{H}_2\text{O}$ para Yb y Er, mientras que para Gd y Sm $x=3\text{H}_2\text{O}$, el Dy solo presenta una molécula de agua. No se puede realizar una extrapolación para el resto de los iones lantánido, de ahí el hecho de ponerles x moléculas de agua. No se tiene la certeza de cuantas moléculas de agua están coordinadas, pues los compuestos se hidratan fácilmente, pero dadas las temperaturas de pérdida, es muy probable que se encuentren coordinadas.

La presencia de 1/3 de molécula de etanol que muestran los complejos se observó en los complejos de lantano a los cuales se les realizó la R.M.N.¹H, además se confirma con el análisis elemental de los complejos. (véase la tabla 4).

Para ambos derivados de Ce se encontró que la conductividad eléctrica en disolución corresponde a un electrolito 1:2, indicando que los iones nitrato son iónicos. Así mismo para los dos complejos de Ce se obtuvieron los espectros de R.M.N.¹H en los cuales aparecen las señales a desplazamientos similares a los complejos de

Conclusiones

lantano. Sin embargo los complejos de Ce dan valores de momento magnético correspondientes a sistemas paramagnéticos Ce(III). Es posible que los compuestos de Ce(III) tengan una contaminación de Ce(IV), la oxidación parcial del metal puede ser favorecida por la capacidad que tienen estas bases de Schiff de estabilizar altos estados de oxidación.



Un análisis detallado de los espectros de I. R. muestran que para los derivados de H_2salzen con Sm(III) , Ho(III) , Er(III) , la banda de nitrato coordinado $\approx 1500\text{cm}^{-1}$ es predominante, mientras que para el ligante H_2Salztm predomina la banda de nitrato iónico $\approx 1400\text{cm}^{-1}$.

La relación de intensidades relativas entre la bandas de nitrato situadas en $\nu_1 = (1450-1500\text{cm}^{-1})$ nitrato coordinado y la de $\nu_2 = (1390-1400\text{cm}^{-1})$ iónico indican que, para los complejos de $[\text{Ce}(\text{SalzenH})](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Pr}(\text{SalztmH})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot 1/3\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, $[\text{Ho}(\text{SalztmH})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot 1/3\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ la relación de las bandas es:

$$\nu_1 > \nu_2$$

Los complejos; $[\text{Pr}(\text{SalzenH})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot 1/3\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$,
 $[\text{Sm}(\text{SalzenH})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 1/3\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$,
 $[\text{Gd}(\text{SalzenH})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 1/3\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$,
 $[\text{Dy}(\text{SalzenH})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 1/3\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$,
 $[\text{Yb}(\text{SalzenH})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 1/3\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$,
 $[\text{Yb}(\text{SalztmH})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 1/3\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$,

$$\nu_2 > \nu_1$$

que indican que predomina el nitrato coordinado.

Conclusiones

Para el resto de los complejos la intensidad relativa de bandas entre nitrato coordinado y nitrato iónico es mas parecida entre sí, de lo que se puede concluir que se tiene nitrato iónico por un nitrato coordinado.

El hecho de que los compuestos presenten una estequiometría 1:1 y la base de Schiff retenga un protón fenólico, se propone que se debe a las condiciones de síntesis.

La presencia del grupo O-H fenólico no se puede confirmar por el análisis de I R. en la región que se encuentra 3200cm^{-1} ya que se sobrepone con el agua de coordinación e hidratación que presentan los complejos. La presencia del grupo O-H se confirma por el análisis de R.M.N.¹H del complejo $[\text{La}(\text{SalzenH})\text{NO}_2]\text{NO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot 1/3\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ donde el protón fenólico puenteado aparece en 13.47ppm. Este protón puenteado se ajusta a los cálculos de análisis elemental de los complejos, de ahí el hecho que se sugiere que los complejos presenten el protón fenólico.

Los resultados de la R.M.N.¹H de los complejos $[\text{La}(\text{SalzenH})\text{NO}_2]\text{NO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot 1/3\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ y $[\text{La}(\text{SalatmH})\text{NO}_2]\text{NO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot 1/3\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ muestran las señales no se desplazan con respecto a las de los ligantes a excepción de la señal del grupo azometino por lo que se puede deducir que existe una interacción entre ión lantánido-ligante.

Las bandas de grupos funcionales $\nu\text{C}=\text{N}$, $\nu\text{C}-\text{N}$, $\nu\text{C}-\text{O}$, $\nu\text{C}-\text{H}_{\text{arom}}$, son congruentes con las publicadas en la literatura. La banda $\nu\text{C}-\text{O}$, Bullock⁽²²⁾ la reporta como banda para nitratos, sin embargo en la región de 1300cm^{-1} la banda de $\nu\text{C}-\text{O}$ corresponde a la banda del ligante y no a la del nitrato.

Conclusiones

Solo los complejos de La(III) son diamagnéticos, los restantes iones lantánido son paramagnéticos.

Una conclusión general de este trabajo conduce a que no se puede realizar una separación de los iones lantánidos por medio de éstas bases de Schiff ($H_2Salzen$ y $H_2Salztm$) puesto que no existe una marcada diferencia entre los productos de los iones lantánidos, ya que éstos presentan un comportamiento muy similar entre ellos mismos.

Se propone un estudio más exhaustivo de los complejos de Ce para analizar las condiciones y factores que provocan la oxidación.

5 BIBLIOGRAFIA

- 1 Cotton, F. A. y Wilkinson, G. *Química Inorgánica Avanzada*. Cap.23. 4^o ed. Limusa, México (1988).
- 2 Gilreath, E. S. *Fundamental Concepts of Inorganic Chemistry*. McGraw-Hill, USA (1958) pag 160.
- 3 Moller, T. *Inorganic Chemistry*. John Wiley and Sons, New York (1982) pags 152, 335 y 378.
- 4 Gutiérrez Fuentes Jose A., *Efecto estérico y carácter anhidro de beta, delta-Tricetonatos de Lantánidos (III)*. Tesis de Maestría. Fac. Química. División de estudios de posgrado. UNAM, México (1985).
- 5 Heslop, R. B. and Jones, K. *Inorganic Chemistry*. Cap.30. Elsevier. Scientific Publishing Company, Amsterdam (1976).
- 6 Rochow, E. G. *Química Inorgánica Descriptiva*. Cap.8. Reverté, España (1981).
- 7 Vargas Baca I., *Estudio de la interacción del Ni(II) con el ligante tetradentado N,N'-Trimetilen-Bis (salicidenimina)*. Tesis de Licenciatura. Fac. de Química. UNAM, México (1989).
- 8 Sacconi, L., *Comprehensive Coordination Chemistry*. 5, 188, (1987).
- 9 Olszewski, E. J. and Martin, D, F. J. *Inorg. Nucl. Chem.* 26, 1577, (1964).
- 10 Huheey, J. E. *Química Inorgánica. Principios de Estructura y Reactividad*. 2^a ed. Harla, México (1981).
- 11 Sacconi, L., *Transition Metal Chemistry.*, 4, 199, (1968).
- 12 Thornback., J. R. and Wilkinson., G. J. *Chem. Soc. Dalton*. 110, (1977).
- 13 Das Sarma, E. and Bailar, J. C. Jr. *J. Am. Chem. Soc.* 77, 151, (1968).
- 14 Holm, R. H., Everett, G. W. Jr. and Chakravarty, A. *Prog. Inorg. Chem.* 7, 83, (1962).
- 15 Stites, J. G., McCarty, C. N. and Qill L. L. *J. Am. Chem. Soc.* 70, 3142, (1948).
- 16 Dietrich, H. and Martell, A. E. *J. Am. Chem. Soc.* 84, 183, (1963).

Bibliografia

- 17 Melby, L. R., Abramson, R. E., and Caris, J. C. J. *Am. Chem. Soc.* 86, 5117, (1964).
- 18 Dutt, N. K. and Nag, K. J. *Inorg. Nucl. Chem.*, 30, 2779, (1968).
- 19 Yamada, S., Takeuchi, A., and Yamakita H. *Inorg. Chim. Acta*, 2, 425, (1968).
- 20 Yamada, S., Yamanouchi, K., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 44, 1448, (1971).
- 21 Condorelli, G., Fragalá I., Giuffrida, S., and Cassol, A. Z *Anorg. Allg. Chem.* 412, 251, (1975).
- 22 Bullock, J. I. and Tajmir-Riahi, H. A. *Inorg. Chim. Acta*, 38, 141, (1980).
- 23 Seminara, A. and Musumeci, A. *Inorg. Chim. Acta*, 39, 9, (1980).
- 24 Chisari, A., Musumeci, A., Vidali, M., and Seminara, A. *Inorg. Chim. Acta*, 81, L19, (1984).
- 25 Yang, X. and Brittain, H. G. *Inorg. Chim. Acta*, 59, 261, (1982).
- 26 Musumeci, A., Bonomo, R. P., Cucinotta, V. and Seminara, A. *Inorg. Chim Acta*, 59, 133, (1982).
- 27 Seminara, A., Musumeci, A. and Chisari, A. *Inorg. Chim. Acta*, 82, 173, (1984).
- 28 Calienni, J. J. and Brittain, H. G. *Inorg. Chim Acta*, 116, 163, (1986).
- 29 Bullita, E., Casellato, U., Guerriero, P. and Vigato, P.A. *Inorg. Chim Acta*, 139, 59, (1987).
- 30 Cacheris, W. P., Nickle, S. K. and Sherry, A. D. *Inorg. Chem.* 26, 958, (1987).
- 31 Siddiqi, K. S., Kureshy, R. I., Khan, N. H., Tabassum, and Zaidi, A. A. *Inorg. Chim Acta*. 151, 95, (1988).
- 32 Vigato, P. P. *Inorg. Chim Acta*. 139, 39, (1987).
- 33 Hoty, W. C. and Everett, G. W. Jr. *Ind. Chem.* 8, 2013, (1969).
- 34 Brown, J. C., Morris, J. H., Oates, G. and Smith. W. E. *Spectrochim. Acta*. 38A, 333, (1982).

Bibliografía

- 35 Seminara, A. and Musumeci, A. *Inorg. Chim. Acta.* 95, 201, (1987).
- 36 Handa, M., Honda, A., JinZhong, Z., Okawa, H. and Kida, S. *Inorg. Chim. Acta.* 101, 39, (1985).
- 37 Hobday, M. D. and Smith, T. D. *Coord. Chem. Rev.* 9, 311, (1972-73).
- 38 Hobday, M. D. and Smith, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* A, 3424, (1971).
- 39 Hobday, M. D. and Smith, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* A, 1453, (1971).
- 40 Bresciani-Pahor, N., Calligaris, M., Delise, P., Nardin, G., Randacio, L., Zotti, E., Fachinetti, G. and Floriani, C. *J. Chem. Soc.* 2310, (1976).
- 41 Siddiqui Z. U. and Gogan, N. J. *Inorg. Chim. Acta.* 120, 119, (1987).
- 42 Ruiz Ramírez, L., Vargas Baca, I., Moreno Esparza, R. Trabajo presentado en el XXII Congreso de Química Pura y Aplicada de la Sociedad Química de México, Veracruz (1987).
- 43 Ruiz Ramírez, L., Vargas Baca, I., Díaz, D. y Marín Becerra, A. Trabajo presentado en el XXIV Congreso de Química Pura y Aplicada de la Sociedad Química de México, Querétaro (1988).
- 44 Ruiz Ramírez, L., Vargas Baca, I., Moreno Esparza, R., Baeza Reyes, J. A., Solans, X. y Contreras Zarete, R. Trabajo presentado en el III Congreso de Química de América del Norte, Toronto (1988).
- 45 Ruiz Ramírez, L., Vargas Baca, I., Moreno Esparza, R. Resultados no publicados.
- 46 Ruiz Ramírez, L., Vargas Baca, I., Moreno Esparza, R. and Solans, X. *Inorg. Chim. Acta.* (en prensa)
- 47 Teyssie, P. and Charette, J. J. *Spectrochim. Acta.* 19, 1407, (1963).
- 48 Zanello, P. and Cinquantini, A. *Trans. Met. Chem.* 10, 370, (1985).
- 49 Gilbert, W. C., Taylor, L. T. and Dillard, J. G. *J. Am. Chem. Soc.* 95, 2477, (1973).

Bibliografía

- 50 Rohly, K. E., Heffren, J. S., Douglas, B. E. *Org. Mass. Spectrom.* 19, 398, (1984).
- 51 Chamizo Guerrero José A. *Suceptibilidad Magnética*. Tesis de Licenciatura. Fac. de Química. UNAM. México (1976).
- 52 Holm, R.H. *J. Am. Chem. Soc.* 82, 5632, (1960).
- 53 Topp, N.E. *The Chemistry of Rare-Earth Elements*. Elsevier, Amsterdam (1965) pag. 42.
- 54 Brauer, G. *Química Inorgánica Preparativa*. Reverté, Barcelona (1958) pag 686.
- 55 Birnbaum, E. R. and Forsberg, J. F. *Gmelin L. Hand Book of Inorganic Chemistry. Sc, Y, La-Lu. Coordination compounds*. D3. 8th ed. Springer-Verlag, New York (1981).
- 56 Birnbaum, E. R. and Forsberg, J. F. *Gmelin L. Hand Book of Inorganic Chemistry. Sc, Y, La-Lu. Coordination compounds*. D2. 8th ed. Springer-Verlag, New York (1982).
- 57 Dillart, C. R. *Química. Reacciones, Estructuras, Propiedades*. Fondo Educativo Interamericano, S. A., Nueva York (1977).
- 58 Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 4^o ed. John Wiley and Sons, New York (1986).
- 59 Boguslawa, J., Stanslaw, K., Teofil, M. *The Rare Elements Occurrence and Thechnology*. Vol.23. Elsevier, Amsterdam (1990).
- 60 Duffy J.A. *Química Inorgánica General*. 3^o ed. Cia. Editorial Continental, S.A. de C.V., México (1983) pag. 361-67
- 61 Angelici, Robert J. *Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry*. 2^o ed. University Science Books, California (1990).
- 62 Lever, A. B. P., Mantovani, E., and Ramaswasmy, B.S. *Cand. J. Chem.*, 49, 1957, (1971).
- 63 Charles J. Pouchert. *The Aldrich Chemical of N R M Spectra*. 2^oed. Aldrich Chemical Company, inc. Milwaukee, Wisconsin 1983. pag. 101b
- 64 Bhacca, N. S., Johnson, L. F. and Shooley J. N. of the Instrument Division of Varian Associates. *Varian high resolution NMR Spectra catalog*. Copyright Varian Associates. Palo Alto, California, (1962).

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA