



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

**“EFECTO ESTERICO Y CARACTER ANHIDRO DE
beta,delta-TRICETONATOS DE LANTANIDOS (III)”**

T E S I S

Que para obtener el Grado de:
MAESTRO EN CIENCIAS QUIMICAS
(QUIMICA INORGANICA)

P r e s e n t a :
JOSE ALFREDO GUTIERREZ FUENTES



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

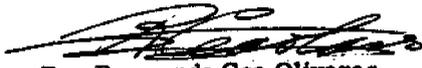
JURADO.

PRESIDENTE : Dr. Jacobo Gómez Lara
1er. VOCAL : Dra. Lena Ruiz Azuara
SECRETARIO : M.C. Diana Cruz Valverde
SUPLENTE : M.C. Rafael Moreno Esparza
SUPLENTE : M.C. Jesús Valdés Martínez

LUGAR DONDE SE DESARROLLO EL TEMA.

Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México,
Laboratorio de Química Inorgánica. Los análisis de metal en los complejos
se realizaron en el Instituto de Investigaciones Científicas de la Universidad
de Guanajuato.

ASESOR :

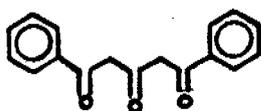

Dr. Raymundo Cea Olivares

SUSTENTANTE :

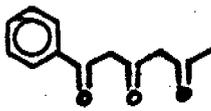

Q.F.B. José Alfredo Gutiérrez Fuentes

RESUMEN

La serie de complejos mononucleares, tris-quelatos, obtenidos de las reacciones entre los iones lantánidos: La(III), Pr(III), Nd(III) e Yb(III), y los ligantes: dibenzilacetona (complejos reportados originalmente por Cea y Real, Inorg. Chim. Acta (1984) 94 L1), DBA, benzilacetilacetona, BAA, y diacetilacetona, DAA, señala que, las dos primeras tricetonas, DBA y BAA, dan lugar a complejos anhidros, en tanto que la tercera origina complejos con agua de coordinación.



DBA = H₂dba



BAA = H₂baa



DAA = H₂daa

Se proponen las fórmulas mínimas generales para los complejos :

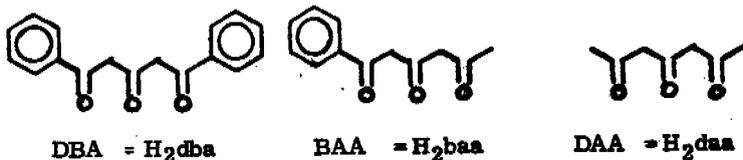


donde Ln = lantánido.

El carácter anhidro de los complejos con los ligante DBA y BAA resulta extraordinario dentro de la química de coordinación de los iones lantánidos en virtud de que, casi invariablemente, los complejos de estos iones presentan aguas de coordinación cuando fueron obtenidos de soluciones acuosas. Para el caso presente, se ha considerado que el carácter anhidro de los complejos Ln(Hdba)₃ y Ln(Hbaa)₃ es consecuencia de un efecto combinado de impedimento estérico de grupos ceto que permanecen sin coordinar en los complejos mononucleares en conjunción con los requerimientos estéricos de los grupos fenilo terminales de las tricetonas DBA y BAA.

A B S T R A C T

The set of mononuclear, tris-chelate complexes obtained from the reactions between the lanthanide ions: La(III), Pr(III), Nd(III) and Yb(III), and the ligands : dibenzoylacetone (complexes first reported by Cea and Real, *Inorg. Chim. Acta* (1984) 94 L1), DBA, benzoylacetylacetone, BAA, and diacetylacetone, DAA, shows that, the two first triketones give anhydrous complexes, and the last one gives water-coordinated complexes.



For these complexes the following minimum general formulas were proposed:



The anhydrous character of the complexes with the ligands DBA and BAA is an extraordinary case in the coordination chemistry of the lanthanide(III) ions because, almost invariably, the complexes of these ions have coordinated water when they were obtained from aqueous solutions. In the present case, it has been regarded that the anhydrous character of the complexes Ln(Hdba)_3 and Ln(Hbaa)_3 is a consequence of a combined effect of steric shielding of uncoordinated keto groups in the mononuclear complexes and the steric requirements of the terminal phenyl groups on the triketones DBA and BAA.

Mi agradecimiento a todas las personas e instituciones que me otorgaron su ayuda moral o material durante los tres últimos años. Agradezco en especial la inestimable e imprecindible ayuda de:

Josefina, mi esposa,
Doña Herminia y Don Alfredo, mis padres,
Ana María y Victor, mi hermana y mi cuñado.

También agradezco al Dr. Raymundo Cea Olivares el entusiasmo que despertó en mí por la Química Inorgánica,

el afecto y buena voluntad que me mostraron maestros y amigos en la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química y en el Instituto de Química de la UNAM,

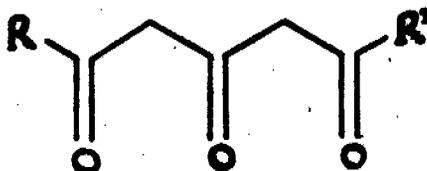
... y al pueblo de México, quien por conducto de la UNAM y otras instituciones me dió los recursos y el apoyo para satisfacer mi deseo de estudiar la maestría de Química Inorgánica.

CONTENIDO.

	Página
Glosario	1
Objetivos	3
Introducción:	
A. Química de Coordinación de los Lantánidos (III) ..	5
B. Las β, δ -Tricetonas en Química de Coordinación.	18
Parte Experimental:	
A. Síntesis de los Ligantes	27
B. Síntesis de los Complejos	29
C. Determinación de Metal en los Complejos	30
D. Determinación de C e H en los Complejos	31
E. Análisis Instrumentales de Ligantes y Complejos ...	31
Resultados y Discusión:	
A. Características de los Ligantes	32
B. Caracterización de los Complejos	40
CONCLUSIONES	59
REFERENCIAS	60

GLOSARIO.

Las β,δ -tricetonas se designarán por sus nombres triviales, los que se construyen designando los grupos terminales ceto-derivados unidos a la cetona central; los nombres se abrevian con tres letras mayúsculas.



cetona central	R	R'	nombre trivial	abreviatura
acetona	CH ₃	CH ₃	diacetilacetona	DAA
acetona	C ₆ H ₅	CH ₃	bensoilacetilacetona	BAA
acetona	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	dibensoilacetona	DBA

En ocasiones se pondrá después de la abreviatura del ligante, la abreviatura de los grupos R y R' (llamados genericamente Grupos Terminales), solo para recalcar ésto en un momento dado; así se tendrá:



donde me = metil y fe = fenil.

En reacciones químicas o en fórmulas moleculares, las tricetonas se designarán con su abreviación en letras minúsculas, precedida del número de protones enolizables que tenga (protones ácidos):



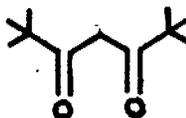
Por ejemplo, un ion diacetilacetona estará designado por:



Para el caso de las β -dicetonas se emplea un sistema análogo; por ejemplo:



acetilacetona
ACAC = Hacac



dipivaloilmetano
DPM = Hdpm

A	:	angstroms
ac.	:	acuoso
co ^t	:	ciclooctatetraenil
cp	:	ciclopentadienil
dipic	:	ácido dipicolínico
DTPA	:	ácido dietilentriamino-N,N,N',N',N"-pentaacético
EDAA	:	etilendiamino-N,N'-diacetato
g	:	constante magnetogirica
K	:	constante de formación
Ln	:	lantánidos
Ln(III)	:	iones lantánidos (III)
[M] ⁺	:	ion molecular (espectrometría de masas)
M:L	:	relación metal:ligante
NC	:	número de coordinación
m/e	:	relación masa:carga
p.eb.	:	punto de ebullición
ppm	:	partes por millón
k	:	constante de Boltzmann
δ	:	cuando aparece aislada: desplazamiento químico
ε	:	coeficiente de extinción molar
μ _B	:	momento magnético en magnetones de Bohr

Algunos conceptos usados libremente:

grupos terminales: se refiere a los sustituyentes R y R' en las β, δ -tricetonas

triapuntado : traducción del inglés de la palabra tricapred

P A R T E I

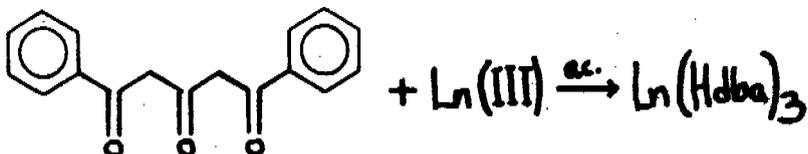
OBJETIVOS

Es bien conocido en química de coordinación el que, en la mayoría de los casos, los iones lantánidos(III) - en adelante Ln(III) - pueden ser considerados como simples esferas cargadas que atraen electrostáticamente a los ligantes, no habiendo direccionalidad en los enlaces hacia éstos, y como consecuencia, tanto la geometría como el número de coordinación de sus complejos están regidos por el volumen y características estéricas de los ligantes. (1-3). Dado que al disminuir el tamaño de Ln(III) la repulsión entre los ligantes coordinados debe ir en aumento y en ciertos casos hasta el grado de hacer que una determinada estructura sea inestable, la contracción lantánida también juega en esto un papel importante.

Para la mayoría de los complejos de lantánidos(III) conocidos, el comportamiento más comúnmente observado, aunque no el único, es que ingresen 3 ligantes aniónicos monocargados (los ligantes ácidos desprotonados) a la esfera de coordinación del ión central, y posteriormente se unen ligantes neutros y pequeños que por lo general son moléculas de agua. El hecho de que sean moléculas de agua las que con más frecuencia terminan de saturar la esfera de coordinación de Ln(III) es consecuencia de que esta especie es una de las que con mayor fuerza se unen a estos iones hasta el grado de muchas veces impedir la coordinación de otros ligantes (1-5). Sin embargo, es posible "forzar" la obtención de complejos sin agua coordinada empleando medios anhídros, y en algunos casos desalojando el agua posteriormente, pero una vez que son expuestos al ambiente estos compuestos anhídros así obtenidos, saturan rápidamente su esfera de coordinación con las moléculas necesarias de agua (6-8). De aquí que sea extraordinariamente raro que se obtengan complejos de Ln(III) cuando el medio de síntesis no es anhídrido.

sin agua de coordinación

Cuando se llega al caso en que un complejo de Ln(III) no tiene agua coordinada en un medio no-anhídrido, se concluye que son los requerimientos estéricos de los ligantes quienes impiden el acceso de moléculas de agua a la esfera de coordinación del ión central (9,10). Se encuentran en este caso los complejos reportados recientemente por Cea y Real (11) obtenidos por medio de la reacción entre Ln(III) y la 1,5-difenil, 1,3,5-pentanotrión o dibenzoilacetona - DBA(Fe-Fe), ver glosario de abreviaturas - y que, bajo las condiciones de su experimentación encontraron que eran mononucleares, tris-quelatos y anhídros:

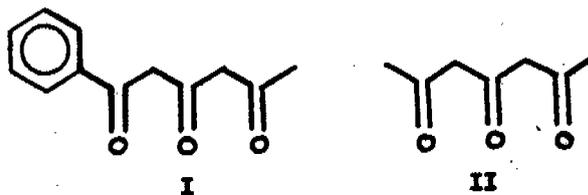


En este caso se consideró que los dos grupos fenilo terminales en cada β, δ-tricetona coordinada impiden estéricamente el ingreso de moléculas de agua a la esfera de coordinación de Ln(III). Baker y colaboradores (12) propusieron el mismo argumento al encontrar que el complejo mononuclear de cobre(II) con dibenzoylacetona, DBA(fe-fe), es anhidro al igual que el complejo análogo con benzoylacetilacetona, BAA(fe-me), pero no así el de diacetilacetona, DAA(me-me), el cual presenta dos moléculas de agua coordinadas.

De acuerdo a lo anterior, se propone la siguiente hipótesis y cuya comprobación constituye el tema de la presente tesis:

la disminución de los requerimientos estéricos en los grupos terminales (al compararse con grupos fenilo) en β, δ-tricetonas, puede permitir la obtención de complejos de Ln(III) con moléculas de agua coordinadas, tris-quelatos y mononucleares, análogos a los complejos anhidros Ln(Hdba)₃.

La comprobación de esta hipótesis se hace mediante la preparación (en medios no-anhidros) y caracterización de los complejos mononucleares de Ln(III) - donde Ln = La, Pr, Nd e Yb - con los ligandos benzoylacetilacetona (estructura I) y diacetilacetona (estructura II).



Estos ligandos se han seleccionado al considerar que los grupos fenilo tienen mayores requerimientos estéricos que los grupos metilo.

P A R T E II

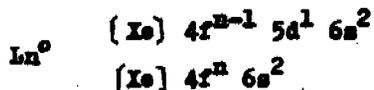
INTRODUCCIONA. QUIMICA DE COORDINACION DE LOS LANTANIDOS(III).

Esta parte A ha sido elaborada fundamentalmente con la información obtenida de las referencias 1-5 y 13-15, y que obedece a los criterios más generales sobre este tema. Las referencias adicionales se citan convenientemente, al igual que los puntos de vista y comentarios particulares de algunas de las 8 referencias arriba citadas.

Estructura Electrónica de los Lantánidos y Algunas Consecuencias.

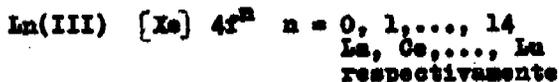
Los elementos llamados lantánidos estrictamente son los 14 que se encuentran después del lantano en la Tabla Periódica (cerio a lutecio) con números atómicos que van del 58 al 71. El término lantánidos hace referencia a la gran similitud en comportamiento químico que presentan entre sí esos catorce elementos, y éstos a su vez con el lantano, por lo que se acostumbra incluir también a este elemento dentro de la serie. Por lo anterior, sería más adecuado designar a este conjunto de elementos: lantanoides.

La característica distintiva de los lantánidos es la presencia de orbitales 4f en proceso gradual de llenado; sin embargo, para los elementos en el estado basal, este llenado no es progresivo regular, de tal manera que hay dos tipos de configuración general:



La variación en la diferencia de energía entre estos dos tipos de configuración es tal, que se ven favorecidas las de subcapas llena ($4f^n$) y semillena ($4f^7$), en virtud de la relativa estabilidad termodinámica de éstas.

Para el caso de los iones Ln(III) sí se observa un llenado regular progresivo de los orbitales 4f, de tal manera que se tiene la configuración única general:



Una característica relevante de los orbitales f es que son muy difusos (poco "apantallantes"), razón por la que los

electrones en éstos protegen muy poco la carga nuclear para subsecuentes electrones f . Esto origina la llamada *contracción lantánida*, y que para el caso de Lu(III) es casi constante, de tal modo que el radio cristalino de éstos varía desde 1.061 Å para La(III) , hasta 0.848 Å para Lu(III) .

Existe una ligera discontinuidad en el orden de disminución del radio cristalino de Lu(III) , y ésta se encuentra en el gadolinio, $4f^7$, atribuyéndose a la condición especial de configuración de capa semillena con simetría esférica que tiene este ion, y entonces, los iones Lu(III) que carecen de tal simetría tienden a orientar sus electrones de alguna manera preferencial, lo que conduce a una menor protección entre el catión metálico y el anión, que a su vez se refleja en una menor longitud de enlace. De hecho, en lugar de originarse una línea recta al graficar el número atómico de Lu(III) contra el radio iónico correspondiente, se observa una curva con la forma de dos semiondas unidas, y cuyos extremos y punto medio corresponden a La(III) , Gd(III) y Lu(III) , todos los cuales muestran configuración con simetría esférica (ver figura 1).

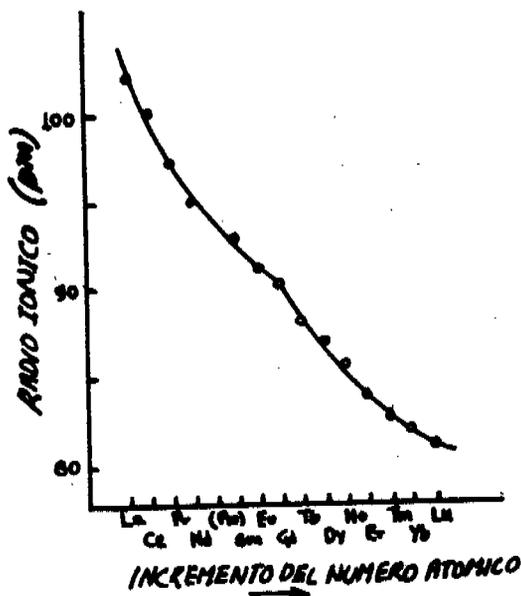


Figura 1. Radio Iónico de Ln(III) .
Tomado de la referencia 5, página 193 .

La contracción lantánida incluye tanto a la contracción del propio nivel 4f así como a la de los niveles superiores 5s y 5p (llenos), y que en conjunto determinan las dimensiones cristalográficas de los iones Ln(III). Sin embargo, la disminución del tamaño del nivel 4f es más rápida que la disminución de las distancias interatómicas; éste conduce a un relativo incremento en la "profundidad" del nivel 4f con una concomitante disminución en el grado en el cual participaría en el enlace a lo largo de la serie (degeneración f) (16).

Por otro lado, el incremento en la profundidad del nivel 4f, y de aquí su influencia en las propiedades de los lantánidos, es irregular: es más rápida antes del gadolinio, y más lenta después de este elemento. La razón de este comportamiento, en apariencia, estriba en el número de las interacciones de intercambio, y cuyo número se incrementa antes del gadolinio y disminuye después de éste. Esto provoca la "inflexión" en ese elemento para varias de las propiedades de los lantánidos y sus compuestos, o simplemente un cambio anómalo en propiedades a la altura de tal elemento. A esta discontinuidad se le designa algunas veces como "interrupción en el gadolinio".

En cuanto al comportamiento químico, uno de los casos en donde con más frecuencia se manifiesta la "interrupción" es en el de las constantes de formación de un buen número de complejos de Ln(III) y que muestra tendencias como las que muestra la figura 2.

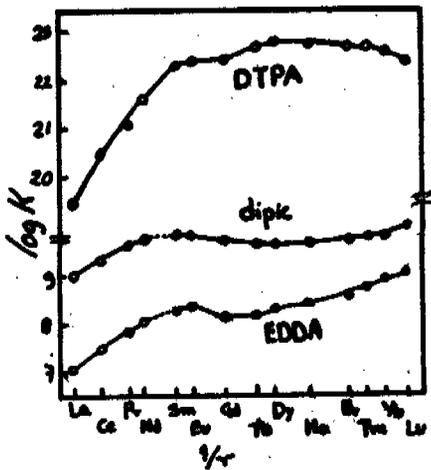


Figura 2. Tendencias típicas de las constantes de formación, K, de complejos de Ln(III), contra el recíproco del radio iónico del lantánido correspondiente. Tomado de la referencia 13, página 20.

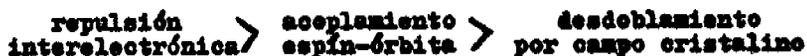
Espectro Electrónico.

Los orbitales 4f de los iones Ln(III) presentan muy poca participación orbital en los enlaces de sus compuestos, debiéndose esto en buena medida a lo inmerso que se encuentran dentro del kernel de xenón, de tal manera que el octeto formado por las capas llenas 5s y 5p se encuentra por encima de éstos, y actuando como una coraza electrónica que impide la interacción de los electrones de valencia 4f con los orbitales de otros iones o moléculas del exterior.

Una clara evidencia de la pobre participación de los electrones 4f de los iones Ln(III) en el enlace químico la constituyen los espectros electrónicos tan peculiares tan complejos, caracterizados por una serie de finas señales, poco intensas, y que prácticamente no cambian de un compuesto a otro. Al encontrarse los orbitales 4f profundamente inmersos dentro del ión, el efecto de "ensanchamiento" en las señales del espectro proveniente de las vibraciones de los ligantes es mínimo, y de allí que sus señales sean típicamente agudas, en contraposición a las absorciones anchas de los metales transicionales d (17). Otro factor que tiene repercusiones sobre las características de estos espectros electrónicos le es el débil desdoblamiento por efecto del campo cristalino en los complejos de coordinación; así, mientras que para los electrones de valencia de los metales transicionales d el orden de energía varía en la forma:

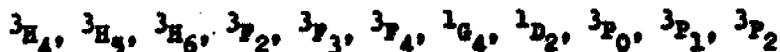


para los lantánidos(III) se tiene:

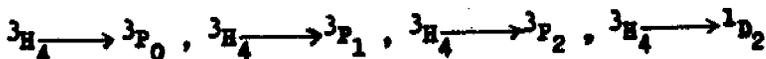


Esto se discute a continuación.

Los iones Ln(III) pueden tratarse, en primera aproximación, de acuerdo al esquema de Russell-Saunders. Así, por ejemplo, Pr(III) tiene la configuración 4f³ a la que corresponden los términos:



Los términos anteriores están en orden ascendente de energía, determinado experimentalmente. Una solución acuosa de Pr(III), por ejemplo como cloruro, es capaz de absorber luz de la energía apropiada para inducir excitación desde su estado basal, 3H_4 , a estados de mayor energía; de este modo se observan 4 transiciones:



que son las que dan a Pr(III) su característico color verde.

Para los complejos de Ln(III) el desdoblamiento por efecto del campo cristalino es del orden de 10 a 100 cm^{-1} , en tanto que el acoplamiento espín-órbita va de 600 a 2500 cm^{-1} . De este modo, puede considerarse al campo cristalino como perturbación después de haber considerado el fuerte acoplamiento espín-órbita. A su vez, el efecto del campo cristalino sobre Ln(III) es el de remover una degeneración adicional existente sobre cada uno de los diferentes estados J (degeneración = $2J + 1$), de tal manera que, en caso de ocurrir transiciones entre estos nuevos estados, se originará una estructura hiperfina en el espectro electrónico. Todos los efectos expuestos se sintetizan, a manera de ejemplo, en el siguiente diagrama de niveles de energía (figura 3) :

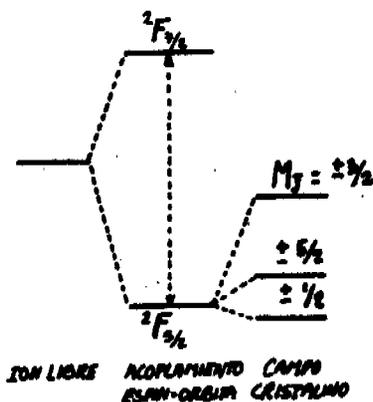


Figura 3. Diagrama aproximado de niveles de energía para Ce(III) ($4f^1$). El desdoblamiento por campo cristalino corresponde al de un ambiente de coordinación de un prisma trigonal tri-apuntado (D_{3h}). Tomado de la referencia 15, página 56.

Esta situación difiere de aquella encontrada en los complejos de los iones transicionales d para los cuales, según se señaló antes, hay débiles acoplamientos espín-órbita y fuertes desdoblamientos por campo cristalino; en estos casos se aplica la perturbación por campo cristalino a una situación caracterizada por el número cuántico L y así

obtener un determinado desdoblamiento, y después se considera el débil acoplamiento espín-órbita, aunque en la mayor parte de los casos esto es innecesario dada la magnitud tan pequeña de tal perturbación.

Según se mencionó antes, el espectro electrónico de absorción de Ln(III) (donde Ln = La, Ce, Yb, Lu) se caracteriza por una serie de finas señales, poco intensas; su baja intensidad se debe a que son señales debidas a transiciones $f \rightarrow f$ prohibidas por la regla de selección de LaPorte para un ion libre y que vienen a ser sólo débilmente permitidas por el campo cristalino que afecta muy poco a la simetría. Lo débil del campo cristalino tiene también como consecuencia la casi-linealidad de las señales, según se ha venido discutiendo, estando soportada esta explicación por la ausencia de señales agudas en los espectros de los iones Ce(III) e Yb(III). Las configuraciones $4f^1$ y $4f^{15}$, respectivamente, de estas especies solamente permiten un valor de L para cada uno, excluyéndose así la existencia en ellos de un estado energético superior (dentro del nivel $4f$) y por lo tanto, la existencia de cualquier transición $f \rightarrow f$. Por lo tanto, las bandas anchas que se observan para los iones Ce(III) e Yb(III) son consecuencia de transiciones configuracionales, por ejemplo del tipo: $4f^n \rightarrow 4f^{n-1} 5d^1$. Por supuesto que en los casos de los iones La(III) y Lu(III) no se observan bandas de absorción ya que éstos presentan configuración de capa llena: $4f^0$ y $4f^{14}$, respectivamente.

Como punto final, debe mencionarse que la protección del octeto $5s^2 5p^6$ sobre los orbitales $4f$ es tan efectiva, que los estados energéticos de éstos son esencialmente los mismos para un ion dado en todos sus compuestos, tanto en el estado cristalino como en solución.

Propiedades Magnéticas.

La(III) y Lu(III) tienen configuraciones de capa llena y por lo tanto no presentan posibilidad de tener electrones desapareados por lo que son diamagnéticos. El resto de los Ln(III) presentan electrones desapareados y en consecuencia son paramagnéticos e imparten paramagnetismo a sus compuestos, tanto en el estado sólido como en solución.

Para cálculos aproximados de los momentos magnéticos de Ln(III) a temperatura ambiente, se obtienen buenos resultados mediante el empleo de la ecuación 1:

$$\mu_0 = g \sqrt{J(J+1)} \quad \text{ecuación 1}$$

donde g = constante magnética que se calcula de acuerdo a:

$$g = \frac{3J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad \text{ecuación 2}$$

Sin embargo, las ecuaciones 1 y 2 implican que el estado:

$$2S + 1 \lfloor J$$

es el único poblado por electrones lo cual, por lo general, es cierto; así por ejemplo, para Pr(III) el estado $3H_5$ está a casi 320 cm^{-1} por encima del estado basal $3H_4$, y está relativamente poco poblado por electrones a temperatura ambiente (ver figura 4):

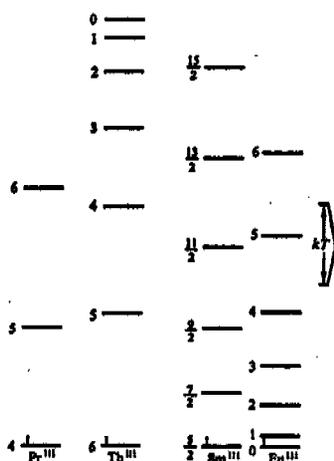


Figura 4. Separación relativa de diferentes estados J para algunos iones Ln(III) . Tomado de la referencia 14, página 9.

Sin embargo, en el caso de Eu(III) , y en menor grado en el de Sm(III) este no se cumple, y esto se debe a que, si bien, para casi todos los iones Ln(III) entre el estado basal (caracterizado por un valor del momento total angular J) y el primer estado excitado (caracterizado por el siguiente valor de J para el mismo valor de L) se da una diferencia de energía que es mayor que el valor de kT , en cambio para el caso de Eu(III) y Sm(III) es menor que kT , de tal modo que aún a la temperatura ambiente el primer estado excitado está muy poblado por electrones.

De esta manera, para Eu(III) se tiene que la separación entre el estado basal 7F_0 (que es diamagnético puesto que $J = 0$) y el primer estado excitado 7F_1 (paramagnético puesto que

$J = 1$) es de aproximadamente 30 cm^{-1} (ver figura 4). Entonces, la fracción de electrones que pueblan este nivel está dada por la relación de Boltzman :

$$e^{-\frac{30 \text{ cm}^{-1}}{kT}} \approx 0.86$$

Por lo anterior, puede entenderse el porqué los compuestos de Eu(III) son paramagnéticos, con $\mu_B = 3.4$ (5).

La tercera ^{regla} de Hund que señala: $J = L + S$ para capas mayores a la capa semillena ($4f^8$ a $4f^{14}$), y $J = L - S$ para capas menores que la capa semillena ($4f^1$ a $4f^7$) tiene un efecto relevante en el paramagnetismo de Ln(III) , ya que de acuerdo a la relación que describe la ecuación 1, éstos iones deberán tener momentos magnéticos más pequeños en la primera mitad de la serie lantánida con respecto a los de la segunda, que serán mayores (el efecto de la relación de la ecuación 2 es pequeño).

La figura 5 nos muestra el comportamiento descrito en el párrafo anterior, en donde se observan los valores teóricos (para supuestos iones libres) y valores experimentales (prácticamente observados en cualesquier complejo); en esta figura también se aprecia el comportamiento anómalo del samario y el europio debido a las causas ya comentadas.

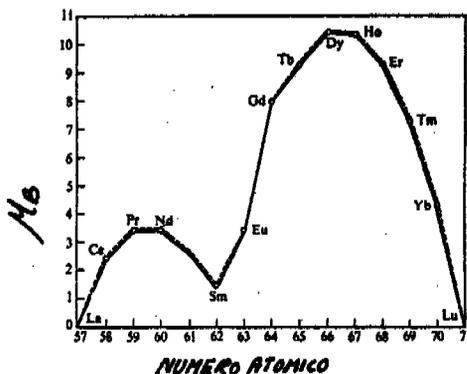


Figura 5. Momentos magnéticos efectivos para Ln(III) a temperatura ambiente. La línea interrumpida muestra valores teóricos. Tomado de la referencia 14, página 12.

Las determinaciones del momento magnético que se han realizado en complejos de Ln(III) a temperatura ambiente muestran muy poca variación con respecto a los valores encontrados mediante cálculos mecánico-cuánticos (ver figura 5), lo que nuevamente viene a poner de manifiesto la ya mencionada mínima ó nula participación de los electrones 4f en el enlace.

Un Examen más Detallado del Enlace Ln(III)-Ligante.

En los compuestos de coordinación de Ln(III): reactividad, estereocímica y número de coordinación son, por supuesto, consecuencia directa de la naturaleza del enlace metal-ligante (al igual que en el caso de los complejos con elementos d); sin embargo, debido a la imposibilidad de interacción directa entre los orbitales 4f de Ln(III) y los del ligante, lo que llevaría al establecimiento de una cierta covalencia (desde el punto de vista de la formación de orbitales moleculares), la química de coordinación de estos iones resulta tener características muy diferentes a la de los metales transicionales d.

En la generalidad de los casos, puede asegurarse que el enlace en los complejos de Ln(III) es esencialmente electrostático, de tal modo que no hay mucha, si es que la hay, interacción covalente entre los orbitales del metal y de los ligantes. Como se discutirá en la siguiente sección, esto tiene dos consecuencias para la estructura de los complejos: en primer lugar, no hay direccionalidad en los enlaces metal-ligante, por lo que la geometría será aquella en donde las interacciones entre los ligantes sean mínimas; en segundo lugar, el número de coordinación depende del tamaño de Ln(III) y de los requerimientos estéricos de los ligantes, de tal modo que a lo largo de la serie puede disminuir el número de coordinación conforme se va reduciendo el radio iónico (en un mismo tipo de complejo), y para ligantes pequeños habrá números de coordinación altos y para ligantes voluminosos habrá números de coordinación bajos.

Sin embargo, no puede descartarse la posibilidad de cierto grado de covalencia en, al menos, ciertos casos (18-21) por lo que se han sugerido criterios que permitieran establecer el carácter del enlace Ln(III)-ligante (22). Se ha planteado que algunos cambios que se observan en el acomplejamiento de estos iones pueden ser consecuencia de un cierto grado de interacción covalente. Por ejemplo, el desplazamiento hacia mayores longitudes de onda (corrimiento al rojo) de ciertas bandas de absorción que son características de los acuo-cationes en soluciones acuosas muy diluidas, o simples sales hidratadas, es función del anión presente, y se incrementa de acuerdo con la capacidad acomplejante de éste. Este fenómeno conocido como "efecto nefelauxético", puede explicarse en términos del desarrollo de parámetros de repulsión interelectrónica, que a su vez resultan de una expansión de la función radial de la capa parcialmente llena 4f, y que podría ser consecuencia de interacción covalente.

Moeller sugiere (13) que para propósitos descriptivos puede asumirse que existe una cierta covalencia, cuando un compuesto no muestre en solución las reacciones químicas del ión que contiene cuando éste se disuelve en disolventes no polares, o cuando, en caso de existir potencialmente asimetría estereoquímica, el complejo puede resolverse en enantiómeros ópticamente activos. Señala que, aunque ninguno de estos dos criterios es un rasgo absoluto de covalencia, ambos son satisfechos al menos por los acetilacetonatos de Ln(III).

Es importante considerar que, al hablar de covalencia en los complejos de Ln(III), no necesariamente se implica que sería por participación de los orbitales 4f, por lo que cabe aquí discutir que otros orbitales podrían estar participando en caso de presentarse.

Los electrones 4f de Ln(III) son comparables, en sentido formal, a los electrones nd de los iones transicionales d. Aunque los orbitales 4f están orientados espacialmente de manera apropiada y son potencialmente capaces de formar híbridos dirigidos convenientemente para los altos números de coordinación observados, la coraza electrónica formada por el octeto $5s^2 5p^6$ simplemente protege de manera efectiva a estos orbitales de la interacción con los orbitales de los ligantes. Las evidencias de participación de los orbitales 4f en los enlaces son muy limitadas. Según quedó establecido en las dos secciones anteriores, las alteraciones del espectro electrónico por el acomplejamiento se consideran una consecuencia de perturbaciones en la simetría por efecto del campo cristalino, pero que no implican interacciones covalentes; por el otro lado, los valores de momento magnético (que dependen directamente de los electrones 4f) para complejos, difieren muy poco de aquellos valores calculados para los iones Ln(III) libres, lo cual nos lleva nuevamente a suponer una mínima participación de los orbitales 4f en el enlace. También los valores magnéticos de las especies Ln(Cp)₃ y Ln(Cet)₃ indican que no hay participación de los electrones 4f, ni interacción covalente con estos ligantes potencialmente π -enlazantes (3).

Se infiere, entonces, que cualquier contribución covalente a un enlace debe implicar orbitales 5d o superiores, los que normalmente están desocupados, pero que potencialmente están disponibles desde el punto de vista energético (3). Por ejemplo, en base a estudios de desplazamiento en señales de espectros ¹⁰RMN de iones Ln(III) en soluciones acuosas (acuocomplejos) se ha llegado a suponer que el orbital 6s (vacío) de estos iones participa en la formación de enlaces covalentes con moléculas de agua (23).

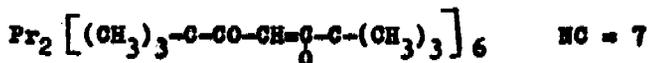
Estereoquímica y Números de Coordinación de los Complejos de Ln(III).

En vista de la carencia de direccionalidad en los enlaces Ln(III)-ligante, ocurre una flexibilidad en el arreglo de los ligantes alrededor del ion central lo que finalmente lleva a

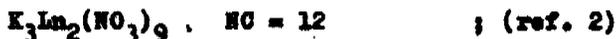
que se tengan patrones no rígidos (distorsionados) para las estructuras de sus complejos. Indudablemente que solo puede tenerse certeza acerca de la geometría y número de coordinación de los complejos de estos iones cuando el cristal de uno de ellos ha sido analizado mediante difracción de rayos X. Las conclusiones que se obtengan en este sentido para soluciones de complejos, e incluso para éstos en estado sólido no cristalino, tan solo serán sugestivas, más no definitivas.

Durante algún tiempo se consideró que el número de coordinación 6 para los complejos de Ln(III) era más o menos común; sin embargo, había ciertas sospechas de que tal número de coordinación debería ser considerado con muchas reservas (3,13). El número creciente de reportes acerca de estructuras cristalinas de complejos de Ln(III) vino a dar solución a esta duda. Anteriormente se consideraba que varios complejos tenían un NC = 6, con una geometría octaédrica "preferencial", al hacer tan solo el recuento de los principales átomos donadores de los ligandos, pero ignorando otros factores que potencialmente podrían aumentar el número de coordinación como:

- a) coordinación adicional por formación de aductos con moléculas de disolvente como agua, benceno, etc.,
- b) coordinación intermolecular para dar lugar, por ejemplo, a dímeros, como en el caso de:



o el de:



No obstante, en algunos pocos casos se ha llegado a establecer definitivamente el NC = 6, y un sorprendente NC = 3 para el caso de los complejos monoméricos tris-N-bis(trimetilsilil)lantánido(III), $\text{Ln} [\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ (24,25). Se conocen también casos de números de coordinación de 4 y 5 (5).

Se considera que los números de coordinación típicos para los iones Ln(III) son 7, 8 y 9, y esto; claro está, en base a los resultados conocidos de difracción de rayos X de este tipo de complejos. En el otro extremo, se conocen números de coordinación tan altos como 12, los cuales se dan para ligandos quelatantes que tienen muy cerca entre sí sus átomos donadores y a la vez que no son muy altos sus requerimientos estéricos, como es el caso del ión NO_3^- cuando actúa como ligante bidentado. El número de coordinación es también dependiente del tamaño del ion Ln(III), por lo que la contracción lantánida juega un papel importante en ello.

La geometría que adopten los complejos es también dependiente de los requerimientos estéricos de los ligandos, de manera que la estructura será aquella que resulte más "cómoda" para el

total de los ligantes. En este sentido, como guía inicial puede adoptarse el modelo predictivo para la estructura de complejos de coordinación conocido como teoría de repulsión de pares electrónicos en la capa de valencia, TRPECV (26), al considerar exclusivamente el número de coordinación del complejo y que sugerirá una o varias posibilidades geométricas de alta simetría, y posteriormente analizando las distorsiones que sufrirán esas formas geométricas al considerar el resto del "cuerpo" de los ligantes.

En general puede decirse que los poliedros de coordinación de los complejos de Ln(III) son irregulares debido a los diferentes requerimientos estéricos de los diferentes ligantes presentes. Sin embargo, en aquellos pocos casos en que los ligantes sean idénticos, y descartando aquellos factores que potencialmente podrían aumentar la coordinación, es muy probable que se tengan poliedros de alta simetría.

Los Principales Átomos Donadores.

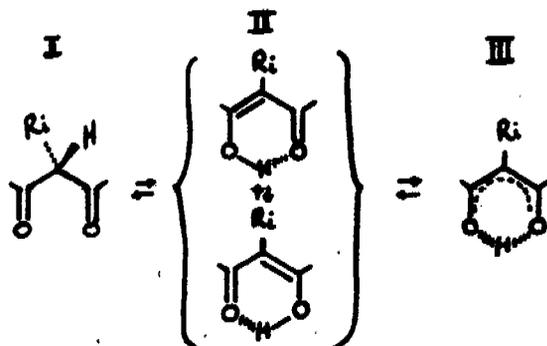
Una característica típica de los complejos de Ln(III) es la invariabilidad casi total de la inclusión de moléculas de agua en la esfera de coordinación cuando el medio no es anhidro. Esta característica pronto llevó a reconocer a H₂O como uno de los ligantes más importantes de estos iones (desde el punto de vista de la capacidad de coordinación), y al oxígeno como el principal átomo donador.

Estos iones, altamente cargados, son muy grandes pero a la vez compactos, sobre todo al avanzar en la serie como consecuencia de la contracción lantánida, estando clasificados como ácidos duros desde el punto de vista del modelo de Pearson (27). Con respecto al esquema de Chatt Ahrlend y Davies se les clasifica dentro del grupo A en virtud del comportamiento típico que muestran en química de coordinación: los principales átomos donadores son O y N, en lugar de los más pesados S y P. En este mismo sentido, el ion F⁻ resulta ser el que se asocia con más fuerza a Ln(III) que el resto de los iones halógenos.

Por otro lado, entre O y N, el primero resulta ser el mejor átomo donador hacia Ln(III), al grado que es prácticamente imposible preparar complejos con ligantes que solo tienen nitrógeno como átomos donadores cuando el medio de síntesis no es anhidro, lo cual, no obstante, a veces es posible cuando existe combinación de átomos de nitrógeno y oxígeno, como en el caso de los iones poliaminocarboxilato. Sin embargo, a pesar de la inestabilidad hidrolítica de los complejos con ligantes solo N-donadores, muchos de ellos tienen una alta estabilidad térmica, al grado que aún NH₃ forma aductos volátiles con Ln(III) en condiciones anhidras. En realidad, lo que sucede es que varios de los ligantes N-donadores tienden a ser muy básicos y por lo tanto, al haber agua en el medio dan lugar a la formación de OH⁻, el cual es un ligante aún más fuerte que el agua hacia Ln(III), lo que ocasiona la precipitación de estos cationes.

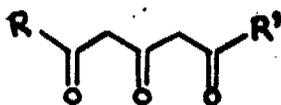
En soluciones ácidas o casi neutras, H_2O solamente permite la coordinación de ligantes muy fuertes, y los únicos que compiten con ella son los O-donadores capaces de formar quelatos, como son los β -dicetonatos, β -ceto fenoles, β -cetoésteres, carboxilatos y compuestos similares. Sin embargo, como se mencionó antes, en condiciones alcalinas el ión OH^- es más fuerte ligante que el agua, y a ésto aunado el hecho de que los hidróxidos (al igual que los óxidos) de Ln(III) son muy insolubles, imposibilita la formación de complejos bajo tales condiciones.

De esta manera, los iones Ln(III) no forman complejos con ligantes tan comunes en la química de coordinación de los metales d como son: CO , PPh_3 (Ph = fenilo) o Me_2S ; en su lugar, los ligantes típicos para Ln(III) son: H_2O , $CH_3COCHCOCH_3$, Ph_3PO , Me_2SO , EDTA, 2,2'-bipyridil, y aniones tales como Cl^- , CH_3COO^- , Br^- , NCS^- , NO_3^- , SO_4^{2-} (5).

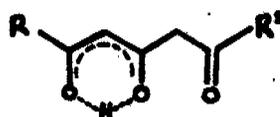


La forma III resume las dos formas resonantes que genera el tautómero enólico II; en adelante se empleará esta forma para describir a los tautómeros enólicos.

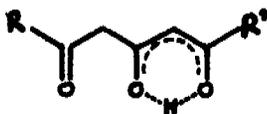
Las β, δ -tricetonas tienen 3 grupos cetónicos, y que originan las 4 formas tautoméricas que se muestran a continuación (por simplicidad se considera que los sustituyentes sobre los carbonos intermedios son todos hidrógenos):



IV



V



VI



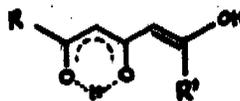
VII

Claro que en el caso en que R y R' son iguales, las formas tautoméricas V y VI son equivalentes, y entonces solo habrá 3 tautómeros. Cuando existen sustituyentes diferentes a hidrógeno sobre los carbonos intermedios de tal modo que disminuya la simetría relativa de la molécula, puede incrementarse el número de formas tautoméricas. Es posible que también se presentara isomería del tipo cis,cis-bisenol - cis,trans-bisenol:



cis,cis-bisenol

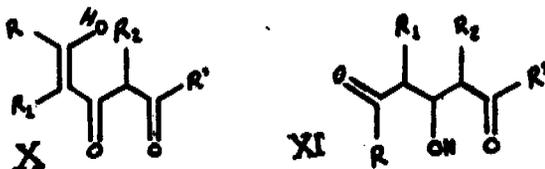
VIII



cis,trans-bisenol

IX

aunque, sin embargo, los isómeros cis,trans-bisenoil son importantes en algunos pocos casos y en fase cristalina, al igual que las formas isoméricas del tipo:



que, por ejemplo, son observables en solución para los derivados metilados de la diacetilacetona, DAA(me-me) (29). Para los casos hasta ahora más comunes de β, δ -tricetonas en química de coordinación, no hay substituyentes sobre los carbonos intermedios y entonces, las únicas formas isoméricas importantes en solución son: la tricetónica, (la(s) monocetónica(s) y la biénolica (estructuras IV a VII). Puede visualizarse en las estructuras IV a VII que son las formas enólicas las que, al desprotonarse, permiten la formación de quelatos metálicos.

En virtud del interés que surgió por estas sustancias como ligantes, se hicieron estudios mediante 1H RMN y espectroscopía IR y así poder determinar que factores favorecerían el predominio en solución de los diferentes tautómeros, en particular de los enólicos, y de esta manera establecer las mejores condiciones para la formación de complejos (29,30). Se observó que las formas enólicas predominan en los disolventes de baja constante dieléctrica, y la forma tricetónica aumenta su porcentaje, aunque sin llegar a predominar, en los disolventes de alta constante dieléctrica. El efecto de la temperatura es mínimo sobre la proporción relativa de los tautómeros, aunque las temperaturas altas aumentan el porcentaje de la forma tricete.

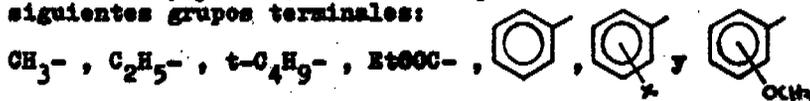
Debe considerarse que un factor importante de estos ligantes, que hablaré más propiamente de la facilidad de acomplejamiento, es el referente a las constantes de disociación ácida. En este sentido, no hay muchos estudios en las β, δ -tricetonas, y sólo para la diacetilacetona, DAA(me-me), se ha reportado que el $pK_{a1} = 7.4$ y el $pK_{a2} = 13.5$ (31).

Los Complejos con β, δ -Tricetonas.

En la familia de las β -poliicetonas, el grupo constituido por los miembros más sencillos de ésta, el de las β -dicetonas, es quizás el tipo de ligante más importante en química de coordinación, desde el punto de vista de que existen complejos representativos de estas sustancias con todos los metales y metaloides conocidos (28), dando incluso lugar a la formación de algunos complejos organometálicos (12,30). Sin embargo, a pesar de que las β, δ -tricetonas son tan sólo el siguiente homólogo superior de las β -dicetonas prácticamente no fueron utilizadas en la química

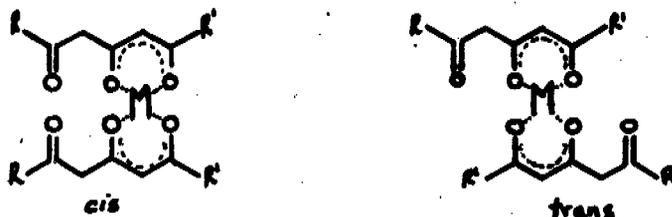
de coordinación sino hasta casi principios de los setentas, y aún en la actualidad queda un campo de estudio muy amplio con estos ligantes en esa área de la química.

Se han reportado complejos mononucleares y binucleares (tanto homo como heterobinucleares) de las β, δ -tricotomas con todos los metales transicionales d de la primera serie, con paladio(II), uranio(VI), lantánidos(III), berilio(II), con algunos metaloides como estaño(II) y (IV), talio(III) e incluso un complejo organometálico de Pt(II) con diacetilacetona (12,28,31-59). Con respecto a los ligantes, los más empleados han sido: diacetilacetona, benzoilacetilacetona y dibenzoilacetona; también se han usado algunos derivados de la diacetilacetona y de la dibenzoilacetona (con substituyentes sobre los carbonos intermedios) y otras tricotomas que tienen combinaciones de los siguientes grupos terminales:



También se han reportado complejos con ligantes tipo di- $(\beta, \delta$ -tricotómicos) (58) y con un tio-derivado de la diacetilacetona. (35). Existe igualmente un buen número de reportes de complejos con las bases de Schiff derivadas de estos compuestos y aminas como la etilendiamina (ver por ejemplo las referencias 60, 61 y las citadas en 28 y 43).

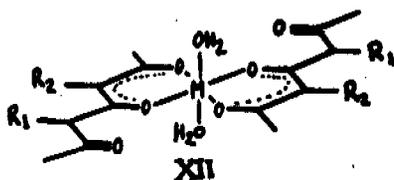
Los complejos mononucleares de β, δ -tricotomas con metales transicionales d y con CO_2 , presentan la relación estequiométrica 1:2, M:L, y presentan dos formas estructurales:



Algunos de los complejos mononucleares reportados muestran características interesantes que vale la pena señalar.

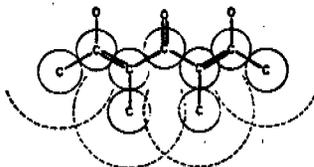
En primer lugar, los complejos mononucleares de cobre(II) con diacetilacetona, y con sus derivados metilados, presentan las siguientes fórmulas y estructuras (31,37):

	R_1	R_2
$\text{Cu}(\text{Hdaa})_2(\text{OH}_2)_2$	H	H
$\text{Cu}(\text{Hmda})_2$	CH_3	H
$\text{Cu}(\text{Hmda})_2$	CH_3	CH_3



donde H_2mmd o HMD se refiere al nombre trivial monometil-diacetilacetona, y H_2dmad o HMD a dimetildiacetilacetona. En la estructura general propuesta, los ligandos H_2O sólo deben considerarse para el caso del complejo de diacetil-acetona.

Al intentar desalojar el agua de $Cu(H_2daa)_2(OH_2)_2$ o al disolverlo o simplemente al calentarlo por encima de $0^\circ C$, éste se convierte en el complejo binuclear anhidro $Cu_2(daa)_2$ con una liberación de ligante (se ha observado un comportamiento similar en los complejos mononucleares análogos de $Ni(II)$ y $Co(II)$, ref. 38). Sin embargo, $Cu(H_2md)_2$ pasa al binuclear correspondiente sólo cuando se le calienta por arriba de $30^\circ C$ y puede disolverse sin pasar a $Cu_2(mmd)_2$; en cambio, $Cu(Hdmad)_2$ es mucho más estable al calentamiento y a la disolución al grado de que ni siquiera ha sido posible obtener el complejo binuclear $Cu_2(dmd)_2$. La causa de la imposibilidad de obtención del complejo binuclear de HMD , así como la fácil conversión de complejos mononucleares a binucleares con DAA y HMD , radican en la posibilidad de enolización del carbonilo libre en los complejos mononucleares según fué determinado mediante $^1H\ NMR$. De este modo, para $Cu(H_2daa)_2(OH_2)_2$ esta enolización ocurre aún a bajas temperaturas, pero para $Cu(H_2md)_2$ es necesario un ligero calentamiento para que éste ocurra, y en el caso de $Cu(Hdmad)_2$ esto no sucede e incluso en el ligante puro también se ha podido demostrar mediante $^1H\ NMR$ que no puede adoptar la forma cis,cis-dienólica (ver estructura VIII, página 19), que es la que conduce a los quelatos binucleares (29). La imposibilidad de la no-enolización necesaria para la binucleación puede visualizarse en la estructura XIII, donde puede apreciarse que las interacciones estéricas entre los grupos metilo de la molécula de HMD impiden que ésta adopte la geometría adecuada:

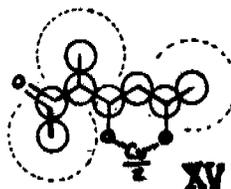
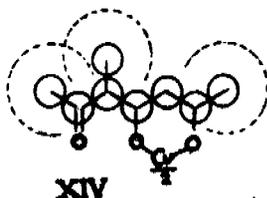


XIII

La molécula representada por la estructura XIII es coplanar, y los círculos punteados representan los radios de van der Waals de los grupos metilo.

En este mismo sentido, el complejo $Cu(H_2md)_2$ tampoco muestra una enolización apreciable del carbonilo libre, según ya se dijo antes, y puesto que se ha deducido que el cobre se coordina sobre el par cetónico más alejado del sustituyente metilo sobre el carbono 3 (ver estructura XII), entonces esta baja enolización puede explicarse en términos de la interacción estérica entre los grupos metilo terminal y metilo sustituyente sobre el carbono 3. En el caso de la forma ceto de $Cu(H_2md)_2$, el grupo acetilo terminal libre puede rotar de tal modo que se manifiesta tan sólo una

pequeña repulsión estérica entre los grupos metilo que interactúan según se señala en las estructuras XIV y XV:



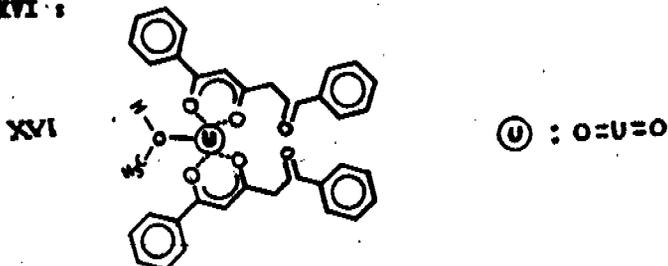
En cambio, la forma enólica del complejo evita la rotación del grupo acetilo, resultando en una configuración fija, desfavorecida por la repulsión entre los metilos, de la misma manera que con NiD y el complejo mononuclear de ésta.

El tipo de impedimento descrito más se encuentra en el caso del complejo de $\text{Cu}(\text{Hdaa})_2(\text{OH}_2)_2$, lo que permite que se presente la enolización del carbonilo libre, que a su vez facilita la coordinación de un segundo ion $\text{Cu}(\text{II})$ cuando la molécula se desestabiliza por la pérdida de sus aguas de coordinación, o por disolución o calentamiento.

En general, parece ocurrir que, a la vez que haya una cierta enolización del carbonilo libre en los complejos mononucleares *trans*, se requiere adicionalmente que éstos tengan alguna posibilidad de pasar a la forma *cis* y así poder incluirse un segundo núcleo metálico para llegar a complejos binucleares. Estos 2 requisitos obviamente los cumplen los complejos mononucleares $\text{Cu}(\text{Hdaa})_2(\text{OH}_2)_2$ y $\text{Cu}(\text{Hama})_2$, sin embargo, hay un caso donde se da la enolización del complejo mononuclear, pero aparentemente no se forma el intermediario *cis*, por lo que no se forma complejo binuclear. Esto se discute en los dos párrafos siguientes.

Se han sintetizado complejos mononucleares de paladio(II) con diacetilacetona, análogos a los mononucleares de cobre, níquel y cobalto mencionados, pero con $\text{Pd}(\text{II})$ se obtiene el complejo $\text{Pd}(\text{Hdaa})_2(\text{OH}_2)_2$ equivalente y el correspondiente anhídrido $\text{Pd}(\text{Hdaa})_2$, pero, además, no ha sido posible obtener el complejo binuclear análogo $\text{Pd}_2(\text{daa})_2$. Estas dos diferencias entre los complejos mononucleares de $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ y $\text{Co}(\text{II})$ con el similar de $\text{Pd}(\text{II})$ pueden ser consecuencia de lo mismo: aparentemente los complejos de paladio no pueden adoptar la configuración *cis*, necesaria para la binucleación, aunque presentan enolización del carbonilo libre. La no-formación del complejo binuclear no necesariamente es consecuencia del "gran tamaño" del ion $\text{Pd}(\text{II})$, según se planteó originalmente (38) ya que, según se muestra en el párrafo siguiente, es posible la obtención de un complejo heterobinuclear del mismo tipo con $\text{Pd}(\text{II})$ y $\text{U}(\text{VI})$ (uranilo) que es aún más grande. La obtención del complejo anhídrido podría explicarse al considerar que, al no poder adoptar la forma *cis* el complejo hidratado mononuclear, puede perder las 2 moléculas de agua coordinadas sin tener que recurrir a un rearrreglo que facilitaría su conversión al complejo binuclear correspondiente, como sucede en los casos de cobre(II), níquel(II) y cobalto(II).

Por otro lado, se han obtenido los complejos mononucleares de paladio(II) y del ion UO_2^{2+} con la dibenzoilacetona, DBA(fe-fe), (51,52). El complejo de uranilo tiene una configuración cis, según se ha demostrado por cristalografía de rayes X, y tal configuración se ha explicado en términos del requerimiento de pentacoordinación del uranio(VI), en el plano perpendicular al eje $O=U=O$, de tal modo que esto se logra mediante la coordinación de una molécula de disolvente de la manera que describe la estructura XVI:

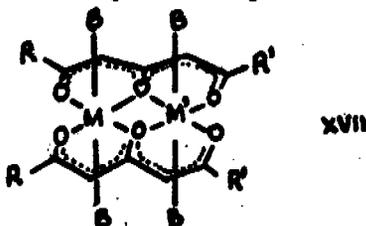


Una configuración trans para el complejo dificultaría la inclusión de la molécula de CH_3OH para lograr la pentacoordinación en el plano ecuatorial del ion uranilo. Este complejo mononuclear permite la inclusión de un segundo núcleo metálico de Pd(II), obteniéndose así un complejo heterobinuclear. Sin embargo, el complejo mononuclear de Pd(II) con el mismo ligante no acepta el ingreso de un ion uranilo para dar el mismo complejo heterobinuclear anterior (nótese que el ligante tiene sus dos sitios coordinantes idénticos). Esto pone de manifiesto que el complejo $Pd(Hdba)_2$, mononuclear, es trans, y en solución es incapaz de pasar a la forma cis para dar con UO_2^{2+} un complejo heterobinuclear que sí es obtenible por una ruta diferente. Además, U(VI) es ligeramente más grande que Pd(II), lo que también sugiere que los complejos binucleares de DAA(me-me) y DBA(fe-fe) no se obtienen por la imposibilidad de los complejos mononucleares de adoptar un estado transitorio cis, y no debido al tamaño del ion Pd(II).

Otro caso interesante con respecto a los complejos mononucleares de β, δ -tricetonas es el de la serie de complejos entre cobre(II) y los ligantes DAA(me-me), BAA(fe-me) y DBA(fe-fe) (12). Se esperaría que los complejos con benzoilacetona y dibenzoilacetona presentaran dos moléculas de agua coordinada al igual que el complejo con diacetilacetona, $Cu(Hdma)_2(OH_2)_2$ (ver estructura XII), con número de coordinación 6. Sin embargo, se encontró, casi sorprendentemente, que estos complejos son anhidros con fórmulas moleculares: $Cu(Hbma)_2$ y $Cu(Hdba)_2$; se sugirió que el carácter anhidro de estos complejos se debía a los requerimientos estéricos de los grupos fenilo terminales, de tal modo que éstos impedían el ingreso de moléculas de agua a la esfera de coordinación del ion Cu(II).

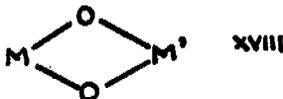
En otro tipo de complejos mononucleares, se tiene el reciente caso de los complejos entre la dibenzilacetona, DBA(Fe-Fe), y los iones lantánidos: La(III), Pr(III), Nd(III) e Yb(III). La reacción entre cada uno de estos iones y el ligante condujo a la obtención de complejos mononucleares, tris-quelatos y que sorprendentemente, en virtud del comportamiento típico de los iones Ln(III), no mostraban agua coordinada a pesar de que se trabajó en medios que no eran anhídros (11). A estos complejos se les asignó la fórmula mínima general $Ln(H_3DBA)_3$. En este caso se consideró que el carácter anhídrido de los complejos se debía a los requerimientos estéricos de los grupos fenilo terminales, y que eran quienes impedían el ingreso de agua a la esfera de coordinación del ión Ln(III), de una manera similar a como se describió para el caso de los complejos de Cu(II) del párrafo anterior. Cabe aquí señalar que en los intentos de síntesis de complejos binucleares entre Ln(III) y el mismo ligante siempre se llegó al mismo tipo de complejos binucleares.

Con respecto a los complejos binucleares conocidos de β, δ -trioetonas, se tiene que estos presentan la estructura general:



donde B se refiere, por lo general, a ligandos aductos del tipo H_2O , piridina y otros disolventes, y que pueden estar ausentes o presentes, dependiendo del ión metálico (28). En estos complejos puede haber también sustituyentes sobre los carbonos intermedios de los ligandos, y M y M' pueden ser iguales e diferentes, al igual que R y R'.

Como resultado de este tipo de coordinación, se tiene la formación de un anillo de 4 miembros formado por dos oxígenos donadores y los dos iones metálicos:



Algunas características del ciclo tales como su planaridad, la magnitud de los ángulos M-O-M y O-M-O, la distancia metal-metal, etc., pueden correlacionarse con algunas propiedades magnéticas de los complejos (28). Precisamente desde los inicios del empleo de estas trioetonas en química de coordinación se apreció que estas eran potencialmente útiles para el estudio de intercambio magnético entre metales de transición debido a la facilidad

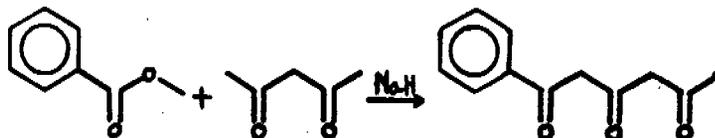
que podrían presentar para coordinar a dos metales y así generar complejos binucleares con los núcleos metálicos adyacentes entre sí (39).

Hasta la fecha, se han reportado varios complejos binucleares, tanto homo como heterobinucleares, y la tendencia es efectuar diferentes combinaciones de iones metálicos en los complejos heterobinucleares, así como obtener complejos de éstos con bases de Schiff derivadas de las diferentes $\beta,5$ -triketonas. Resulta que, para prácticamente todas las triketonas reportadas hasta ahora, ya se han preparado los complejos homobinucleares de Cu(II), ocupando el Ni(II) el segundo lugar a este respecto (28,43).

P A R T E III

PARTE EXPERIMENTALA. SINTESIS DE LOS LIGANTES.Benzoilacetilacetona o 1-fenil,1,3,5-hexanotrióna.

Se emplea el método de síntesis de β, δ -triketonas de Harris, Hauser y Miles (62), y que consiste en la acilación del grupo metilo terminal en una β -dicetona con el éster metílico del ácido benzoico o derivados o análogos de éste, mediante la acción del hidruro de sodio en un medio disolvente de 1,2-dimetoxietano (monoglina). Para el caso presente, la β -dicetona empleada es la acetilacetona, y el éster es precisamente el benzoato de metilo, de tal manera que la reacción a efectuar es:



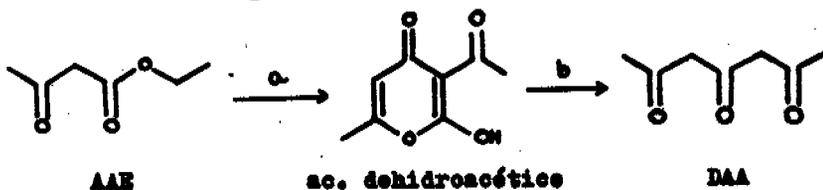
Los reactivos empleados deben estar perfectamente anhidros. La monoglina se deshidrata poniéndola a reflujo con alambres de sodio metálico en una atmósfera de nitrógeno, tantas veces como sea necesario hasta que no haya reacción con el sodio, para luego destilar el disolvente y guardarlo en un recipiente hermético.

Método. 0.15 moles de NaH se agitan en unos 100 ml de monoglina y se mantienen en reflujo en una atmósfera de nitrógeno seco. Se agregan 0.05 moles de acetilacetona disueltos en 50 ml de monoglina y después de 45 minutos de mantener el reflujo se agrega una solución de 0.05 moles de benzoato de metilo en 50 ml de monoglina. La mezcla de reacción se mantiene en reflujo con agitación durante 2 horas. Al cabo del tiempo, se separa el disolvente en un retavapor y el residuo pastoso se enfría a 0°C en un baño de hielo. Se agregan 150 ml de agua, inicialmente gota a gota hasta destruir el exceso de NaH, manteniendo agitación todo el tiempo. Se permite que se separen las dos capas; la capa etérea se extrae con dos porciones de agua fría y después con una solución acuosa al 1% de NaOH. Todos los extractos se combinan con la capa acuosa original, y después se colocan sobre una mezcla de HCl 12N (40-50 ml) y 200 g de hielo. Se forma un sólido pastoso el cual se lava con agua fría y se cristaliza en etanol al 95%, para así obtener el producto final.

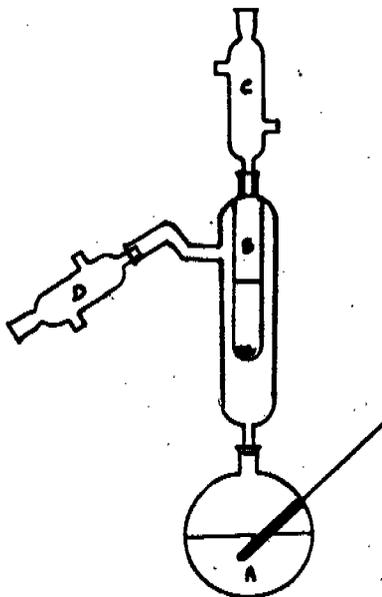
Diacetilacetona o 2,4,6-heptanotrióna.

Esta triketona se obtiene en dos pasos de reacción: inicialmente, a partir del acetoacetato de etilo, AAE, se llega a la

3-acetil,2-hidroxi,6-metil,piran,4-ona o ácido dehidroacético (63) (paso a); posteriormente, a partir del ácido dehidroacético se llega a la diacetilacetona, DAA, (paso b) (64). El esquema de reacciones es el siguiente:



Método. (Paso a). La reacción se lleva a cabo en el aparato que se muestra en el siguiente dibujo:



En el matraz A se colocan 100 g de acetoacetato de etilo recién destilado y 0.05 g de NaHCO_3 ; en el contenedor interno B del condensador parcial se coloca tolueno hasta la mitad y se ponen algunas piedras de ebullición. Se calienta el matraz A hasta la ebullición de acetoacetato de etilo (alrededor de 200 a 210° C) con lo que, a su vez, el tolueno hervirá y se mantendrá en reflujo gracias al refrigerante C. La reacción se efectúa durante 7 u 8 horas; las sustancias producidas y de un punto de ebullición menor que el del tolueno estarán destilándose a través del refrigerante D, y de esta manera el etanol, subproducto de la reacción, (p.eb. 72° C), estará destilándose durante el transcurso

del tiempo mencionado, acumulándose unos 27 g, y el color de la mezcla de reacción se tornará café oscuro. El producto de la reacción, aún caliente, se transfiere a un matraz de destilación de 200 ml y se destila bajo presión reducida. Inicialmente se destila una "cabeza" a 128°C, 12 mm de Hg de presión, que consiste principalmente de acetato de etilo; después se cambia el recipiente y se destila a 140°C, a la misma presión anterior, siendo el producto el ácido dehidroacético. Este producto se cristaliza en etanol empleando 2 ml de disolvente por cada gramo de material, y a partir de los cristales se obtiene la diacetilacetona.

Método. (paso b). En un matraz de bola de 1000 ml se colocan 25 g de ácido dehidroacético y unos 125 ml de HCl concentrado; se adapta un refrigerante para reflujo al matraz y se calienta la mezcla hasta ebullición manteniendo fuerte agitación hasta que cese el desprendimiento de CO₂ y entonces se suspende el calentamiento. A continuación se evaporan los líquidos de la mezcla de reacción bajo presión reducida, hasta dejar tan sólo un residuo semisólido el cual se disuelve en NaOH acuoso al 10% hasta alcanzar la neutralidad o ligera alcalinidad de la solución. Enseguida se agregan unos 20 g de Ba(OH)₂. Se agita fuertemente la mezcla mientras se calienta hasta ebullición, con lo que se tornará muy espesa y será necesario continuar la agitación con una varilla de vidrio. Se colecta el residuo sólido filtrándolo con vacío y a continuación se disuelve con solución de HCl al 15%, empleando sólo el suficiente para la disolución, quedando el pH entre 3 y 5. Esta solución acuosa se extrae con éter hasta que la fase orgánica sea incolora. Los extractos etéreos se lavan con 5 ml de solución al 1% de NaHCO₃. Posteriormente se destila el éter, y el residuo aceitoso que queda se destila a presión reducida a 7-8 mm de Hg y se colecta la fracción que destila a 96-97°C, y que es precisamente la diacetilacetona. El producto de la destilación puede recristalizarse de metanol dando unas placas delgadas, transparentes e incoloras que se guardan en refrigeración.

B. SINTESIS DE LOS COMPLEJOS.

Para los complejos aquí sintetizados, Ln se refiere exclusivamente a lantano, praseodimio, neodimio e iterbio. En los dos casos que se describirán, como fuente de los metales se usaron los nitratos Ln(NO₃)₃·nH₂O, los cuales fueron preparados a partir de los óxidos correspondientes de una pureza de 99.9% (Alfa Reagents).

Tris-Benzoilacetilacetato de Lantánido(III), Ln(Hbaa)₃.

Método. En un vaso de precipitados de 25 ml se pesan 0.1 g de benzoilacetilacetona (4.9×10^{-4} moles) los que se disuelven en 3.5 ml de solución de NaOH 0.14M en etanol-agua 1:1. Manteniendo agitación, se agrega gota a gota 1.6×10^{-7} moles de nitrato de lantánido disueltos en 3 ml de agua y ajustados a pH 5-6. Se deja la solución en agitación durante 5 minutos, al cabo de los cuales se agregan 15 ml de agua, formándose de inmediato un precipitado amarillo el cual se filtra y lava, primero con

solución de etanol en agua al 5% (v/v), y luego con agua, para después secarlo a vacío. Se termina de secar sobre pentóxido de fósforo con vacío durante, al menos, 48 horas.

Tris-Diacetilacetato Monocaco de Lantánido(III). $\text{Ln}(\text{HAc})_3 \cdot 3\text{CH}_2$.

Método. En un vaso de precipitados de 10 ml se colocan 0.2 g de diacetilacetona (1.4×10^{-3} moles), y se disuelven en 1 ml de solución 1.4M de NaOH en agua. Manteniendo agitación se agrega gota a gota 0.9×10^{-3} moles de nitrato de lantánido disueltos en 2 ml de agua ajustado a pH 5-6. La solución amarilla que resulta se mantiene en agitación durante 2 minutos y enseguida se extrae con 3 porciones de CH_2Cl_2 de 5 ml cada una. La fase orgánica se filtra y luego se elimina el disolvente del filtrado mediante presión reducida. El residuo sólido se redissuelve en CH_2Cl_2 , se filtra y vuelve a eliminar el disolvente mediante presión reducida. El residuo seco se raspa de las paredes del matraz y se pulveriza, para luego guardar sobre pentóxido de fósforo bajo vacío durante, al menos, 48 horas.

G. DETERMINACION DE CONTENIDO METALICO EN LOS COMPLEJOS.

Los análisis de contenido metálico en los complejos se hicieron mediante titulación de disoluciones de éstos, previa destrucción de la materia orgánica, empleando solución valorada de EDTA con naranja de xilenol como indicador (65).

La digestión de los complejos para eliminar totalmente la materia orgánica en los complejos se hizo de la siguiente manera:

Método. Se pesan 40 a 50 mg del complejo directamente sobre un matraz volumétrico de 25 ml, Pyrex, y a continuación se añaden 2 ml de peróxido de hidrógeno al 30% y 3 gotas de ácido sulfúrico concentrado. Se agita el matraz manualmente y se deja en reposo unos 15 minutos para a continuación colocarlo sobre una parrilla de calentamiento, y se deja en ebullición suave durante 30 minutos y luego se eleva la temperatura para que se evaporen los líquidos. Si la destrucción de la materia orgánica es total, el color del residuo debe corresponder al del sulfato de lantánido correspondiente (lantano: blanco, praseodimio: verde, neodimio: lila, iterbio: blanco). Una vez frío el matraz, se agrega agua para disolver la sal, y luego para aforar a 25 ml. De esta solución se toman alícuotas para la determinación complejométrica la cual se lleva a cabo de la manera que se describe a continuación.

Método. Una alícuota de 5 ó 10 ml de la solución de $\text{Ln}(\text{III})$ se colocan en un matraz erlenmeyer de 250 ml, y se le agregan 5 ml de solución reguladora de hexametilentetramina al 10% y unas 5 gotas de solución indicadora de naranja de xilenol. A continuación se procede a titular con solución valorada de EDTA 0.005M, hasta el vire del color de la solución de rojo a amarillo.

D. DETERMINACION DEL CONTENIDO DE CARBON E HIDROGENO EN LOS COMPLEJOS.

Estas determinaciones se encargaron a los laboratorios Microanalytisches Labor E. Pascher, en Bonn, R.F.A.

E. ANALISIS INSTRUMENTALES DE LOS LIGANTES Y LOS COMPLEJOS.

Los aparatos empleados para los diferentes análisis instrumentales y las condiciones de análisis, fueron las siguientes:

Espectroscopía Infrarroja.

Se emplearon dos aparatos: Perkin Elmer 283-B y Nicolet FT-5X . Los espectros se obtuvieron en pastilla de KBr, en suspensión de nujol y en suspensión de hexaclorobutadieno. En los espectros que se presentan más adelante se señala la región y el medio en el que se obtuvo el espectro en cada caso.

Espectroscopía ¹H RMN.

Se empleó el aparato Perkin Elmer FT-80A, de 80 megahercios. En todos los casos que se describen más adelante, los espectros fueron obtenidos en solución de CDCl₃, y en algunos casos que se señalan se agregó D₂O a las soluciones.

Espectroscopía de Masas.

Se usó el aparato Hewlett Packard 598 SB a 70 eV, por introducción directa e impacto electrónico.

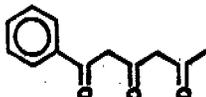
Análisis Termogravimétrico.

Termobalanza Perkin Elmer TGS 2, con flujo de nitrógeno de 40 ml/minuto. La velocidad de calentamiento fué de 5° C/minuto en un caso, y de 10° C/minuto en otro.

Punto de Fusión.

Se usó un aparato tipo Fisher-Johns, marca Osyma. Los puntos de fusión (o descomposición) que se presentan no están corregidos.

P A R T E IV

RESULTADOS Y DISCUSIONA. CARACTERISTICAS DE LOS LIGANTES.Benzoilacetilacetona.

La benzoilacetilacetona obtenida con un rendimiento de 44%, se recristalizó de etanol presentándose como pequeños cristales aciculares de color amarillo y que muestran fluorescencia bajo la luz ultravioleta. Funden a 103°C.

Las características espectrométricas del producto obtenido y que analizaron para su caracterización fueron las siguientes:

Espectrometría de Masas. El espectro de masas de la benzoilacetilacetona, por impacto electrónico a 70 eV, muestra una señal a 204 m/e, con una intensidad de 18.6 en relación al pico base, y dado que el peso molecular de la sustancia es de 204 g/mol, debe corresponder al ion molecular (ver figura 1)

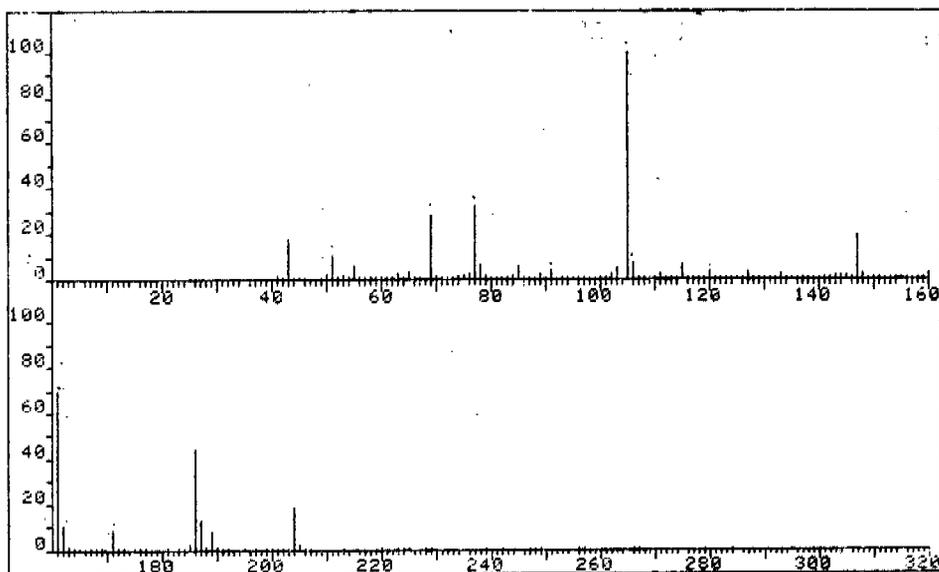


Figura 1. Espectro de masas del producto obtenido.

Resulta notable que en la región de 51 a 171 m/e el espectro de masas de la benzoinacetilacetona aquí obtenida es prácticamente idéntico al reportado para la dibenzoinacetona -DBA(fe-fe)- (66) en la misma región. Sin embargo, esto no resulta tan inesperado en virtud de que ambas β,δ -trietonas sólo difieren en un grupo terminal, de tal modo que mientras éste es metilo para la BAA, para la DBA es fenilo. Para el resto del espectro se encuentran algunas señales también idénticas en m/e y de una similar intensidad relativa. Lo anterior permite asignar algunas señales de la manera en que se muestra en la tabla 1.

Asignación	m/e	Abundancia Relativa
$[C_3HO_2]^+$	69	28.2
$[C_6H_5CO]^+$	105	100.0
$[C_6H_5COH]^+$	106	7.3
$[C_6H_5COCH_2CO]^+$	147	19.6
$[M - CH_3COH]^+$	160	2.4
$[M - CH_3CO]^+$	161	69.9
$[M - (CH_3 + H_2O)]^+$	171	9.0
$[M - CH_3]^+$	189	7.8
$[M]^+$	204	18.6

Tabla 1. Asignación probable para algunas señales en el espectro de masas de la benzoinacetilacetona.

Espectroscopía Infrarroja. El espectro IR del producto obtenido muestra una serie de fuertes absorciones en la región de 1650 a 1500 cm^{-1} y que se resuelve en dos señales muy intensas (los picos máximos del espectro) a 1590 y 1571 cm^{-1} , y un pico menos intenso a 1630 cm^{-1} , parcialmente cubierto por la señal a 1590 cm^{-1} . Estas 3 señales corresponderían a los sistemas $>C=C<$ aromático del grupo fenilo y $>C=O$ cetónicos (ver figura 2). Las señales que corresponden a las absorciones de los grupos $>C=O$ se encuentran a una frecuencia relativamente baja para este tipo de sistemas (alrededor de 1600 cm^{-1}) lo cual sugiere enlaces de hidrógeno intramoleculares con los oxígenos de los grupos ceto (67) y que sólo podrían ser debidos a la enolización del ligante en la fase cristalina. Esta posibilidad se ve reforzada por el hecho de que la dibenzoinacetona, DBA(fe-fe), en fase cristalina muestra absorciones por sus grupos $>C=O$ también alrededor de 1600 cm^{-1} , y el estudio por difracción de rayos X de un cristal de ésta revela que se encuentra en la forma dienólica en tal fase (68).

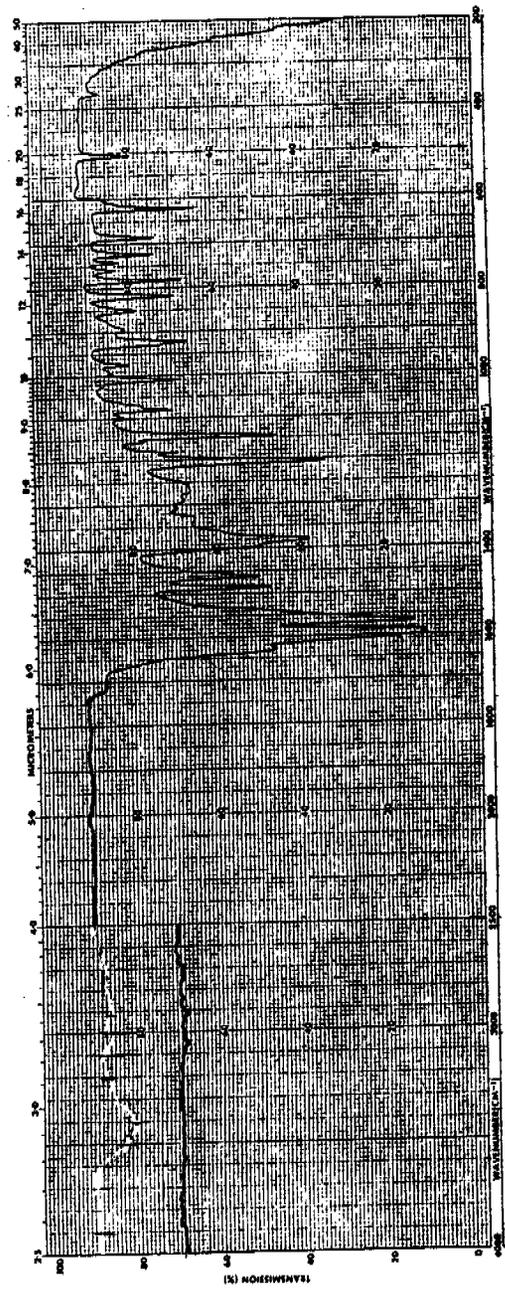
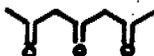


FIGURA 2. Espectro Infrarrojo de la Benzociclobuteno, obtenido en suspensión de benceno a 2500 cm^{-1} , y en pastilla de KBr de 2500 a 200 cm^{-1} .

Espectroscopía ^1H RMN. El espectro de resonancia magnética protónica de la BAA obtenido en CDCl_3 a temperatura ambiente, muestra 5 series de señales, con la característica notable que, salvo las señales en la región de protones aromáticos, todas las demás aparecen como singuletes (ver figura 3). Sin embargo, observando con detenimiento algunas de estas señales es posible apreciar acoplamiento muy pequeños, del orden de 0.5 Hz o menores (30). Tales acoplamientos son de primer orden y de largo alcance (4 enlaces de distancia) pero para fines de caracterización del ligante, en principio, no vale la pena considerarlos. Dado que la BAA es una tricetona asimétrica desde el punto de vista de que sus dos grupos terminales son diferentes, generará 4 diferentes tautómeros en solución. En el recuadro de la figura 3 se muestran los tautómeros y se hacen las asignaciones a las señales del espectro de acuerdo a como lo indican las letras (30).

Diacetilacetona.



Este ligante se obtuvo con un rendimiento de 38%. Después de recristalizar de metanol se presenta en forma de placas transparentes e incoloras, con un punto de fusión de 41°C ; descompone al paso del tiempo, tornándose amarillento en la superficie de las placas.

Las características espectrométricas del producto obtenido y que se analizaron para caracterizarlo fueron las siguientes:

Espectrometría de Masas. El espectro de masas obtenido a 70 eV por impacto electrónico, muestra una señal a 142 m/e y dado que coincide con el peso molecular de la diacetilacetona, puede entonces asignarse al ion molecular (ver figura 4).

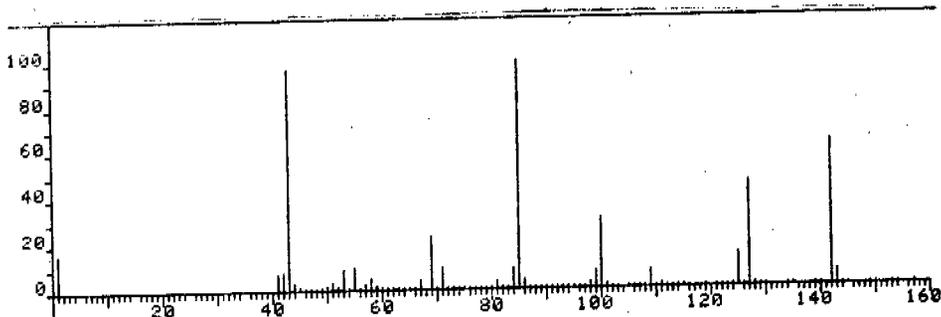


Figura 4. Espectro de Masas del producto obtenido

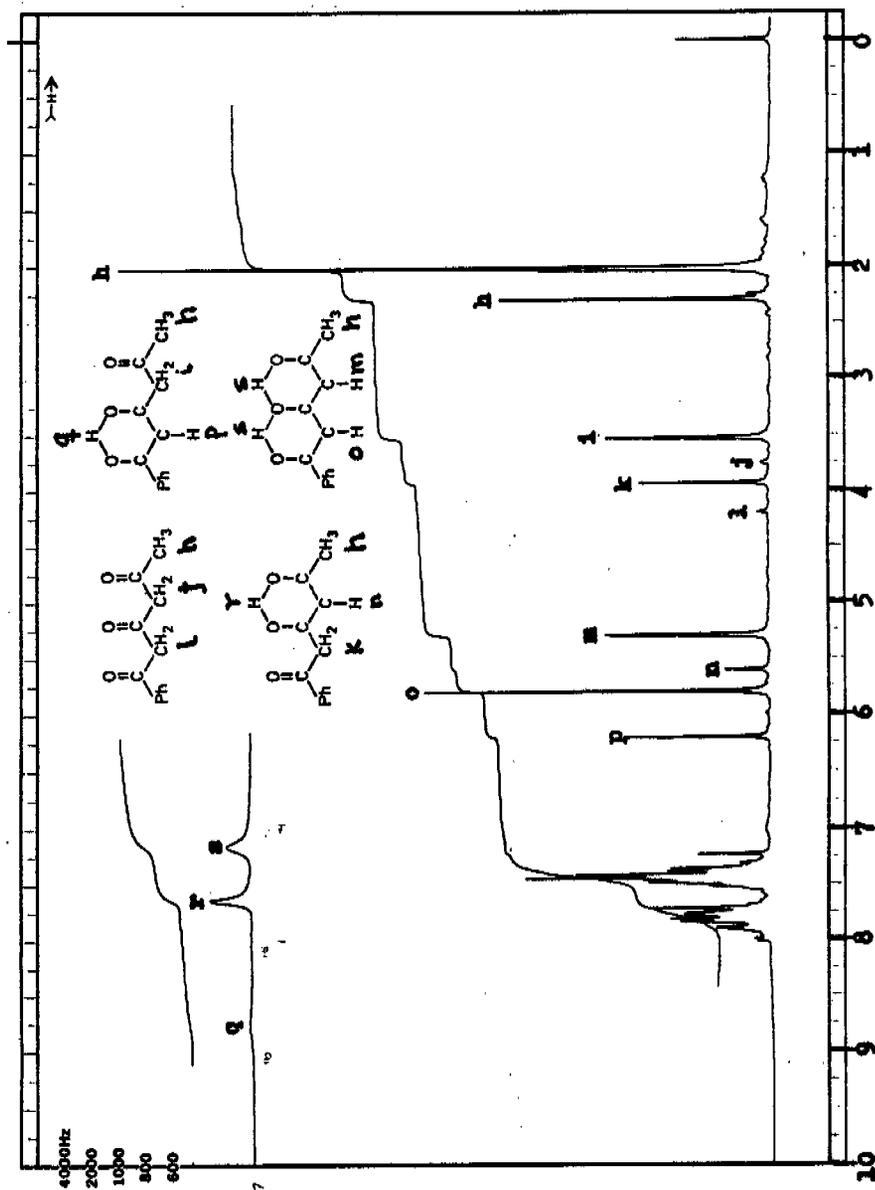


FIGURA 3. Espectro ^1H NMR de la Benzoylacetilacetona. Obtenido en CDCl_3 a temperatura ambiente.

Las señales más importantes del espectro de masas podrían asignarse de la manera en que se muestra en la tabla 2.

Asignación	m/e	Abundancia Relativa
[H] ⁺	1	16.3
[CH ₃ CO] ⁺	43	96.8
[CH ₃ COCH ₂ C] ⁺	69	23.4
[CH ₃ COCH ₂ CO] ⁺	85	100.0
[CH ₃ COCH ₂ COCH ₃] ⁺	100	30.3
[CH ₃ COCH ₂ COCH ₂ CO] ⁺	127	45.8
[M] ⁺	142	63.5

Tabla 2. Asignación probable para las señales más intensas en el espectro de masas de la diacetilacetona.

Espectroscopía Infrarroja. El espectro IR del producto obtenido muestra una fuerte absorción a 1640 cm⁻¹ y que puede asignarse a vibraciones de estiramiento de los sistemas >C=O en la diacetilacetona (ver figura 5). Esta absorción, combinada con la presencia de una banda difusa a lo largo de la región de los 3500 a 2700 cm⁻¹, señala la presencia de un sistema cis-β-cetoanfílico con un fuerte enlace de hidrógeno intramolecular en la fase cristalina (29,67). La señal a 1540 cm⁻¹, aguda y de intensidad media, correspondería al sistema >C=C< olefínico que se genera al ocurrir la enolización del ligante (35). También dentro de la región de 3100 a 2900 cm⁻¹ se observa una serie de 4 señales agudas y de intensidades medias y débiles, que corresponderían a vibraciones de estiramiento C-H sobre carbonos olefínicos y metílicos (67), presentes ambas en las formas anfílicas del ligante. La señal a 1390 cm⁻¹ podría asignarse a vibraciones de deformación de grupos metilo (67). Se ha considerado que la presencia de grupos ceto libres en la fase cristalina de la diacetilacetona es poco probable, puesto que tales grupos ceto, en caso de estar presentes, deberían mostrar una fuerte absorción cerca de 1700 cm⁻¹ y que sí se observa en el espectro IR de la diacetilacetona fundida (29).

Espectroscopía ¹H RMN. A semejanza de lo que ocurre con la benzilacetilacetona, el espectro RMN protónica de la diacetilacetona, obtenido en CDCl₃ a temperatura ambiente, muestra 4 series de picos singuletes, aunque en algunos casos hay acoplamientos del orden de 0.5 Hz o menores (30). En la figura 6 se muestra el espectro de este ligante, y en el recuadro de la misma figura se presentan los 3 tautómeros que genera, así como la asignación de cada uno de los protones a las señales del espectro (29,30).

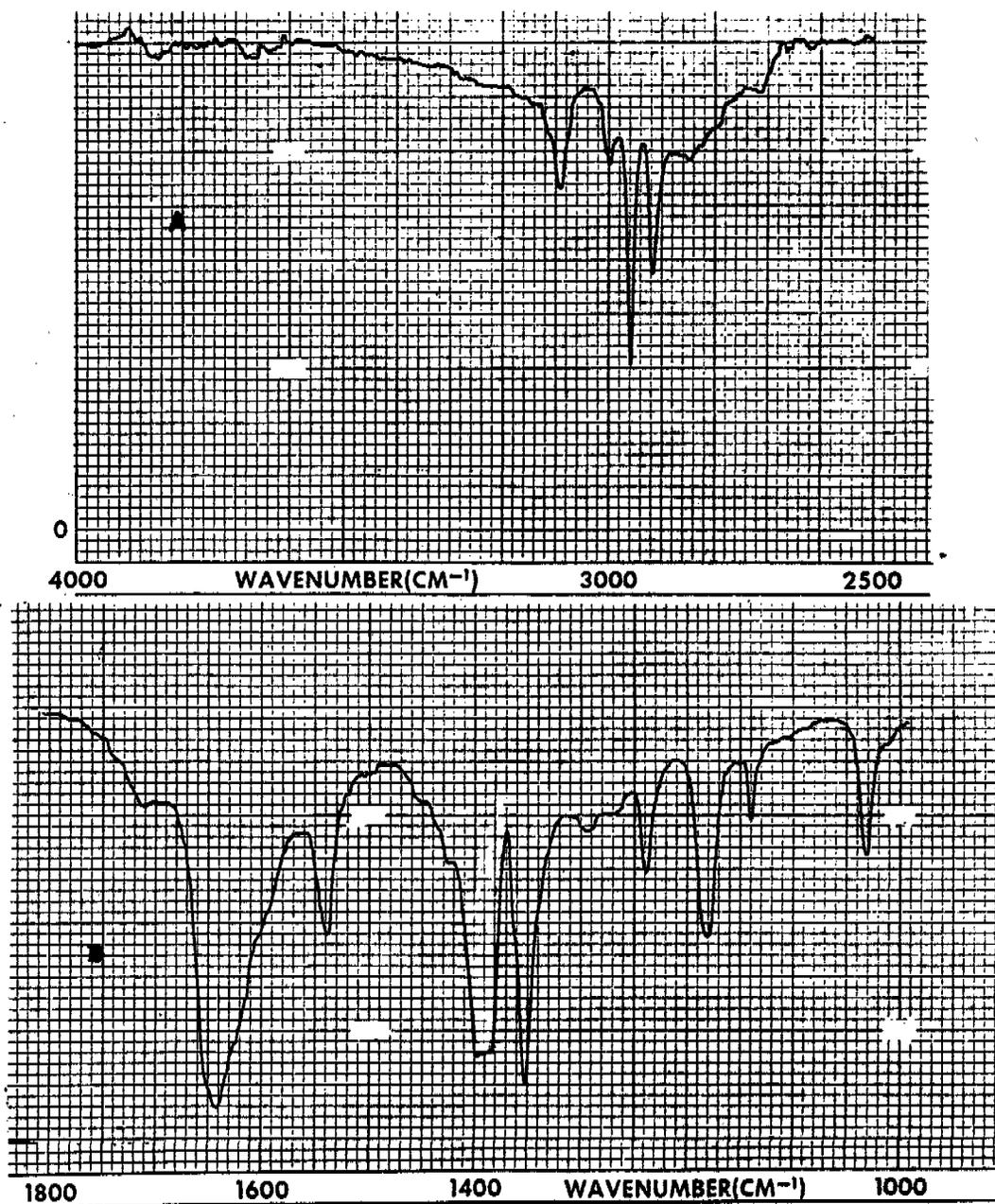


FIGURA 5. Espectro Infrarrojo de la Diacetilacetona. A) Obtenido en suspensión de hexaclorobutadieno de 4000 a 2500 cm^{-1} . B) Obtenido en pastilla de KBr de 1800 a 1000 cm^{-1} .

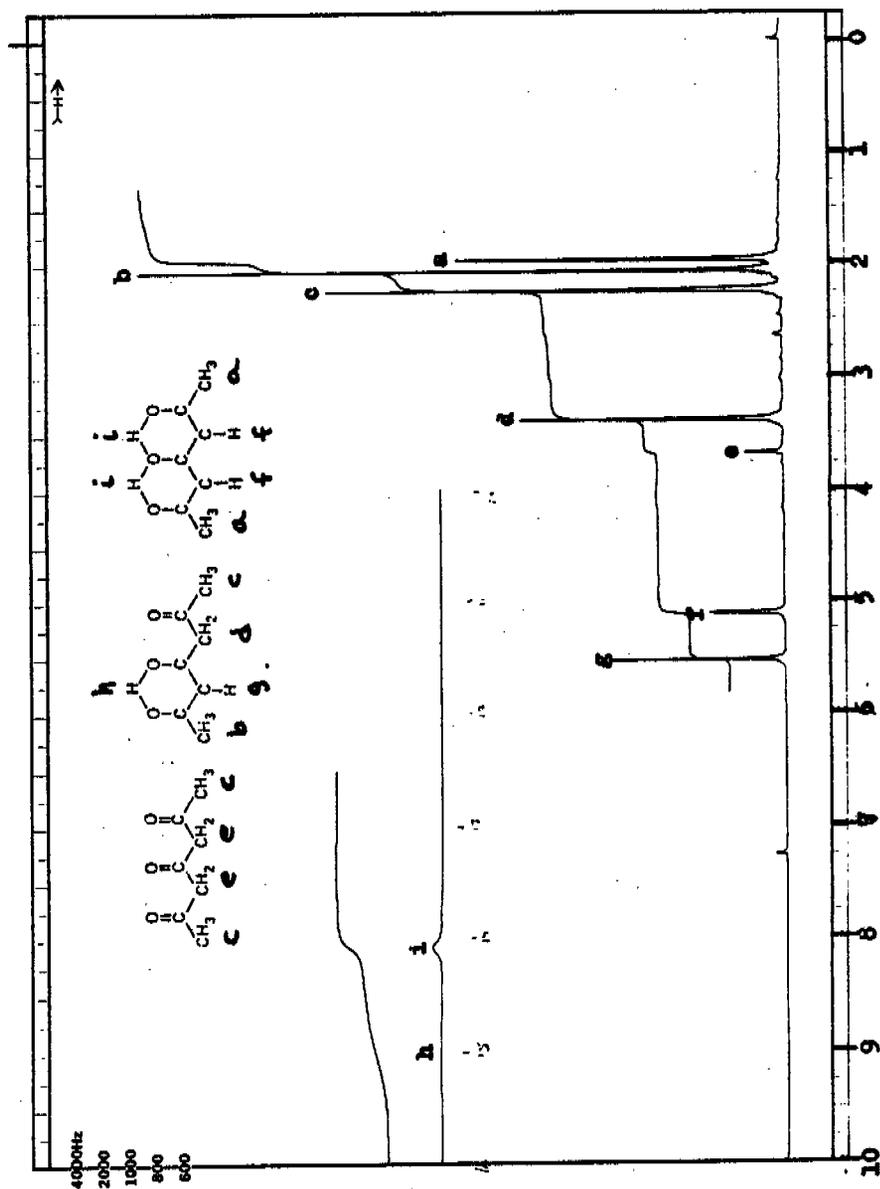


FIGURA 6. Espectro ^1H RMN de la Diacetilacetona. Obtenido en CDCl_3 a temperatura ambiente.

B. CARACTERIZACION DE LOS COMPLEJOS.**Tris-benzoilacetilacetato de lantánido(III), Ln(Hbaa)₃.**

Características. La tabla 3 resume las características físicas y solubilidad de estos complejos.

Complejo	Color	Punto de Fusión	Solubilidad
La(Hbaa) ₃	am. claro	92° - 95° C (d)	acet.(d), EtOH(d), MeOH(d), CHCl ₃ , benc.
Pr(Hbaa) ₃	am. int.	92° - 94° C (d)	igual que el anterior
Nd(Hbaa) ₃	am. claro	93° - 95° C (d)	igual que el anterior
Yb(Hbaa) ₃	am. int.	93° - 97° C (d)	igual que el anterior

abreviaturas: am. = amarillo; int. = intenso; acet. = acetona; benc. = benceno; (d) = descompone

Tabla 3. Características físicas y solubilidad de los complejos.

Espectrometría de Masas. La inestabilidad térmica de los complejos impidió la realización de este análisis.

Análisis Elemental. Los análisis de metal para los 4 complejos, así como el de carbón e hidrógeno para el de lantano se muestran en la tabla 4.

Complejo	% Metal		% C		% H	
	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.
La(Hbaa) ₃	18.57	18.67	57.76	53.44	4.41	4.25
Pr(Hbaa) ₃	18.78	18.43				
Nd(Hbaa) ₃	19.14	18.96				
Yb(Hbaa) ₃	22.12	21.68				

Tabla 4. Análisis Elementales para los complejos.

Los resultados del análisis elemental muestran buena correspondencia con la fórmula mínima general propuesta, Ln(Hbaa)₃, que a su vez es congruente con los resultados de los análisis mostrados y discutidos más adelante.

Análisis Termogravimétrico. Las muestras fueron calentadas en la termobalanza desde temperatura ambiente hasta 300°C, a una velocidad de 5°C por minuto, en un flujo de nitrógeno seco de 40 ml/minuto. Para los 4 complejos prácticamente se observa el mismo comportamiento, tratándose de un típico patrón de descomposición, según lo señala la figura 7, en la que se aprecia el termograma hasta cerca de 160°C.

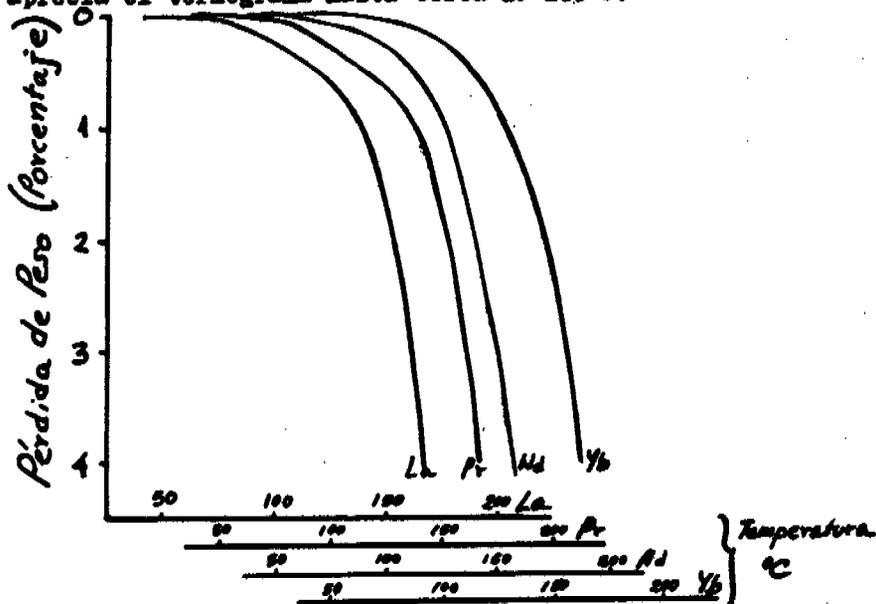


Figura 7. Análisis Termogravimétrico para los complejos $\text{Ln}(\text{H}_2\text{aa})_3$; Ln = La, Pr, Nd y Yb.

La trayectoria parabólica que se aprecia en la figura 7 para los 4 complejos, continúa hasta los 200° - 205°C en donde hay un cambio en la pendiente, para enseguida continuar con una trayectoria asintótica hasta los 300°C que se calentaron las muestras, observándose una pérdida máxima de peso de 25%. No se observan en los termogramas cambios o puntos de inflexión que sugirieran la presencia de agua en los complejos, desde el punto de vista estequiométrico.

Espectroscopía Infrarroja. Los espectros IR de los 4 complejos son muy parecidos entre sí, de tal modo que en todos aparecen las mismas señales, y con una misma intensidad relativa, pero habiendo leves variaciones en las frecuencias a las que aparecen. En la figura 8 se muestra el espectro IR del complejo de lantano, el más grande de los iones Ln(III). En estos espectros hay 4 regiones que dan indicios importantes acerca de la estructura de los complejos.

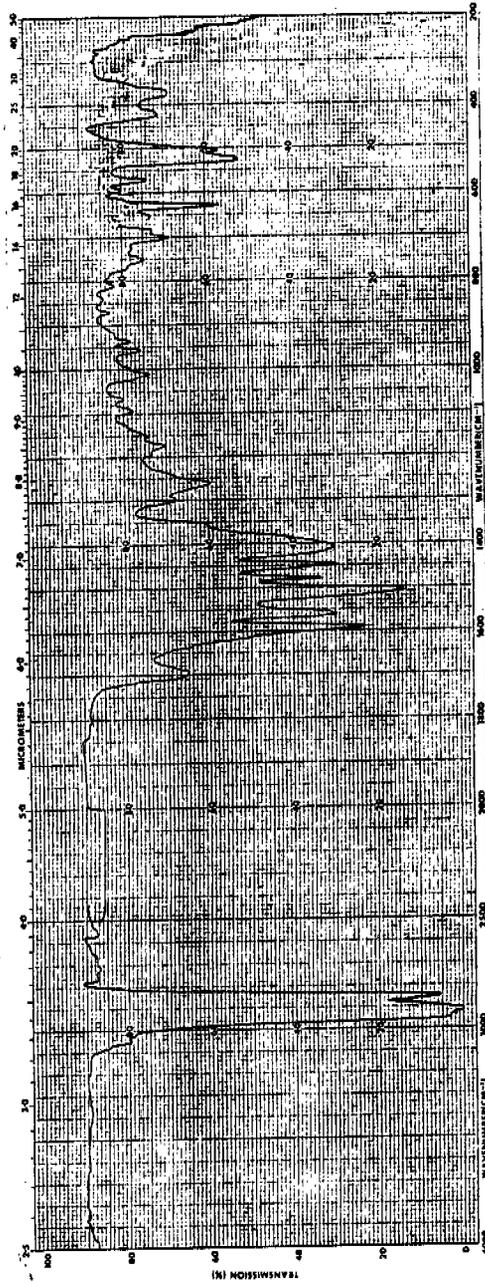


FIGURA 8. Espectro Infrarrojo del Complejo de Lantano(III) con Benzoinacetilacetona. Obtenido en suspensión de nujol de 4000 a 2500 cm^{-1} ; en pastilla de KBr de 2500 a 650 cm^{-1} ; en suspensión de nujol de 650 a 200 cm^{-1} (la señal está amplificada en el eje de las ordenadas).

a) Región de 4000 a 3100 cm^{-1} . Para ninguno de los 4 complejos se aprecia absorción relevante en esta zona; debe hacerse notar que, en particular, están ausentes los modos de vibración de estiramiento O-H que podrían corresponder a la presencia de agua en los complejos, ya fuera de hidratación, de cristalización e incluso de coordinación (69). Esta característica de los espectros IR de los 4 complejos es muy importante puesto que está señalando la ausencia de agua coordinada en ellos.

b) Región de los 1700 cm^{-1} . Para los 4 complejos se aprecia aquí una señal única, ancha y de intensidad media-fuerte, centrada a 1700 cm^{-1} . Al igual que en los casos análogos de complejos mononucleares, esta vibración puede asignarse a un grupo carbonilo libre (no coordinado) que persiste sobre los ligandos en los complejos y que precisamente es la característica más relevante que refleja el carácter mononuclear de los complejos (11,12,31,37,38,52,53,69,70). El hecho de que esta banda aparezca a 1700 cm^{-1} revela la ausencia de enlaces de hidrógeno intramoleculares que debilitarían la vibración >C=O llevándola a frecuencias más bajas (67), y por lo tanto, que los complejos se encuentran predominantemente en el estado tautomérico este.

c) Región de los 1600 a 1500 cm^{-1} . Dentro de esta zona se aprecian 3 señales muy intensas (los picos máximos del espectro), y que pueden ser asignadas a vibraciones >C=C< aromáticos de los fenilos en los ligandos, >C=C< alifáticos que se originan de los anillos quelato, y >C=O que corresponderían a los grupos >C=O que se han coordinado al metal (11,12,53,69).

d) Región de 450 a 350 cm^{-1} . En esta zona se observa una señal ancha y débil que se resuelve en dos picos anchos, los cuales muestran ligeras variaciones en sus frecuencias dependiendo del metal que se encuentre presente en el complejo, de tal modo que aumenta la frecuencia de las bandas con el aumento en el número atómico del metal (ver tabla 5 más adelante). Para los acetilacetatos de lantánidos(III) se han analizado los espectros IR y se han hecho cálculos de constantes de fuerza, concluyéndose que las vibraciones de estiramiento metal-oxígeno (Ln-O) están a 420-432 y 304-322 cm^{-1} (70); por lo tanto, en virtud de la gran similitud entre los acetilacetatos de Ln(III) y los benzilacetilacetatos que se vienen discutiendo, es posible que las bandas de esta región también correspondan a las vibraciones Ln-O .

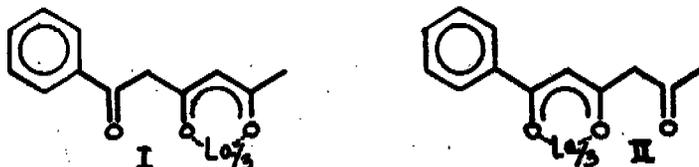
En la tabla 5 se muestran las frecuencias e intensidades relativas que presentan las diferentes absorciones en el infrarrojo, por parte de los complejos entre la benzilacetilacetato y los iones lantánidos(III): La, Pr, Nd e Yb, así como algunas posibles asignaciones basadas en sistemas análogos.

frecuencia (cm ⁻¹)				absorción	asignación	referencias
La	Pr	Nd	Yb			
3060	3055	3055	3062	D-ag	ν_{C-H} 	67,71
2915	n.o.	n.o.	2917	D-ag		
2780	n.o.	n.o.	2781	mD-an		
1700	1700	1700	1700	MF-an		
1595	1595	1595	1595	MF-ag	$\nu_{C=C}$; ν_{C-O}	11,12,53,69
1565	1565	1565	1565	MF-ag		
1510	1512	1515	1520	MF-an		
1482	1482	1482	1482	F-ag	δ_{CH_3}	35,69
1455	1455	1455	1455	F-ag		
1410	1410	1410	1410	F-an		
1300	1300	1300	1300	H-ag	ν_{C-CH_3}	7,69,72
1263	1267	1269	1270	MF-ag		
1195	1197	1197	1199	H-ag	δ_{C-H} en el plano	12,72,73
1174	1175	1175	1178	H-ag		
1152	1155	1155	1155	H-ag		
1095	1097	1096	1100	D-ag	δ_{CH_3}	72
1067	1067	1068	1068	D-ag		
1012	1014	1014	1017	H-ag		
995	997	998	998	D-ho	δ_{C-H} fuera del plano	7,12,73
958	960	960	965	H-ag		
938	940	940	945	H-ag		
870	871	873	876	D-ag		
845	845	848	850	mD-an		
812	813	813	815	D-ag		
770	772	772	775	D-ag		
751	755	755	755	D-ag		
725	728	728	730	mD-ag		
700	700	700	695M	H-ag		
685	687	685	685	H-ho		
628	630	628	635	D-ag		
570	570	570	572	mD-an		
525	525	530	535	D-ag		
503	505	505	510	D-ho		
415	420	423	430	D-an		
369	372	375	390	D-an		

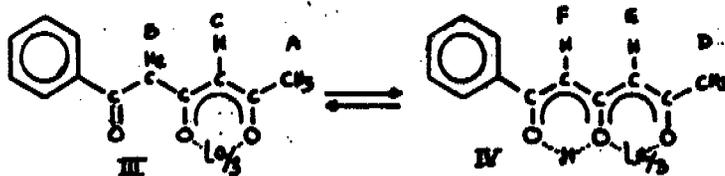
Abreviaturas: n.o. = no observado, debido a que en estos casos esta región sólo se obtuvo en mujer.
 D = débil; M = media; F = fuerte; MF = media-fuerte;
 m = muy; an = ancha; ag = aguda; ho = hombre.

Tabla 5. Absorciones en el infrarrojo por los complejos $La(H_2aa)_3$, y algunas asignaciones tentativas.

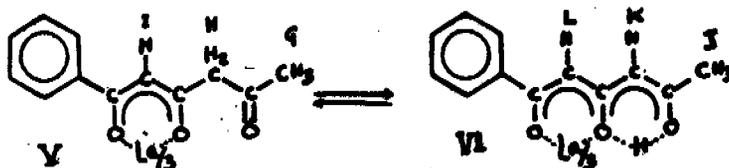
Espectroscopía ^1H RMN. El espectro de resonancia magnética protónica obtenido en CDCl_3 a temperatura ambiente para el complejo de lantano (el único diamagnético de los lantánidos aquí empleados), se muestra en la figura 9. Las señales son muy anchas como consecuencia de cierto paramagnetismo residual en los complejos por la presencia de lantánidos paramagnéticos como impurezas en el óxido de lantano de partida. Este espectro sugiere que, en la solución de CDCl_3 , están presentes los dos tipos de coordinación I y II :



Cada forma de coordinación generaría 2 tautómeros; la forma de coordinación I daría lugar a:



y la forma de coordinación II originaría:



Al estar presentes los 4 tautómeros, III a VI, en la misma solución de CDCl_3 , el espectro ^1H RMN tendría las señales que muestra la figura 10

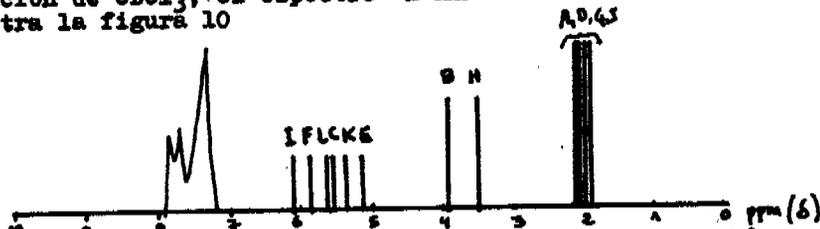


Figura 10. Espectro ^1H RMN para dos formas de coordinación entre $\text{La}(\text{III})$ y benzoylacetilacetona. Las letras en las señales se refieren a los protones de los tautómeros III a IV mostrados antes.

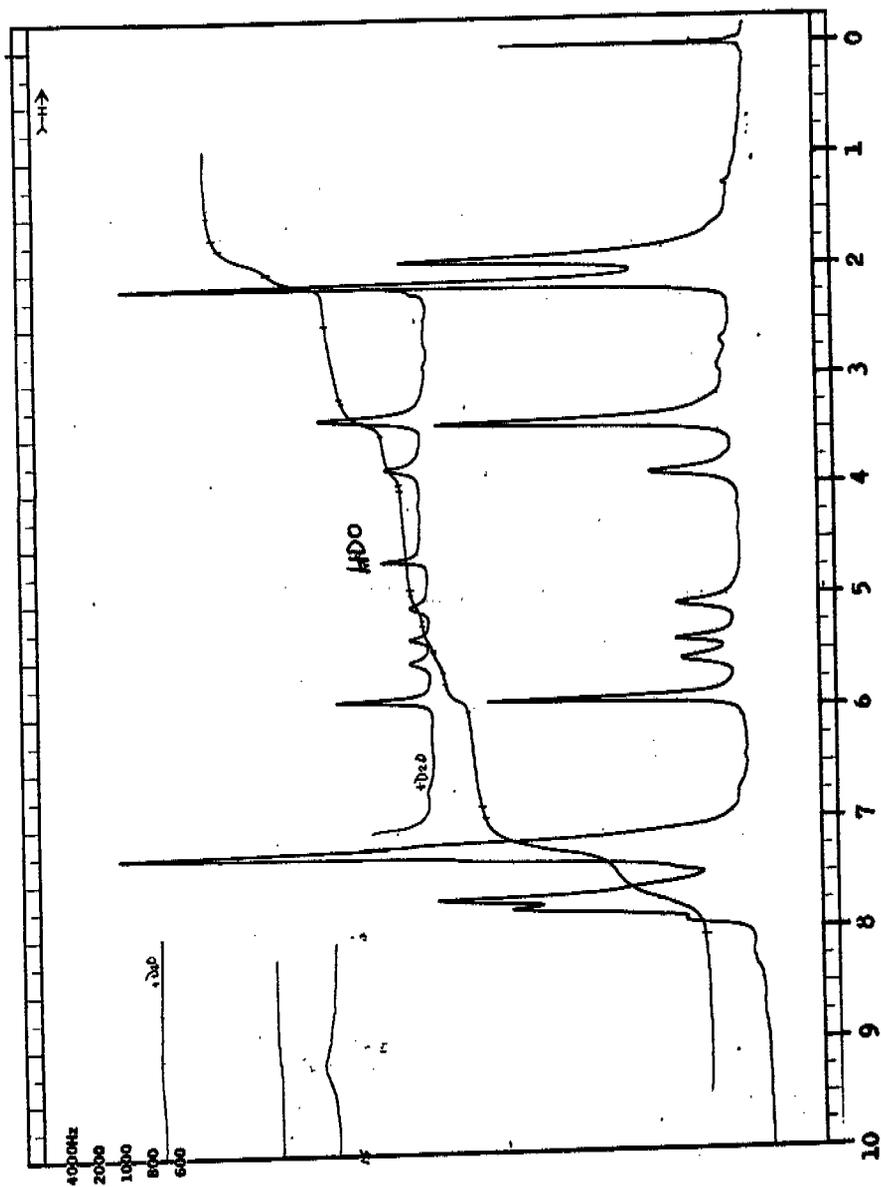


FIGURA 10. Espectro ^1H NMR del complejo de lantano(III) con Benzoinacetona. Obtenido en CDCl_3 a temperatura ambiente.

En el espectro estimado de la figura 10 se han hecho las siguientes suposiciones: a) en la solución hay 50% de cada una de las formas de coordinación, y b) en el equilibrio, hay 50% de cada uno de los tautómeros para cada forma de coordinación. Cualquier variación con respecto a estas suposiciones en un caso real, sólo dará lugar a la disminución en la intensidad de unas señales con un correspondiente aumento en otras.

El espectro estimado de la figura 10 muestra buena correspondencia con el real mostrado en la figura 9, con la salvedad que este último tiene menos señales; sin embargo, esto puede explicarse al considerar que hay un traslape de señales debido al ya mencionado ensanchamiento de éstas y por la gran similitud en desplazamiento químico que hay entre algunas absorciones, según lo muestra el espectro estimado, particularmente en las regiones que aparecen menos señales para el espectro real.

Debido a que es casi imposible hacer asignaciones en el espectro de la figura 9 (con la excepción de los protones metilénicos de los tautómeros cetónicos III y V), no puede calcularse la proporción que hay de cada uno de los diferentes tautómeros, ni tampoco de la forma de coordinación I a la forma de coordinación II. Si se llegara a la conclusión que la relación molar 1:1 en la solución es 1:2 ó 2:1, entonces muy probablemente se tendría un compuesto de coordinación mixta, en el sentido que para $\text{La}(\text{Hbaa})_3$, dos de los ligantes estarían coordinados de un modo y el tercero lo haría de la otra forma alternativa. La posibilidad de que se trate de dos isómeros de coordinación es muy baja, puesto que esto implicaría un comportamiento totalmente diferente al típico comportamiento iónico de los compuestos de coordinación de $\text{Ln}(\text{III})$, e incluso con implicaciones de covalencia, que, por el tipo de ligante que es la benzilacetilacetona, es poco factible.

Finalmente, debe mencionarse que la ^1H RMN nos permite detectar la presencia de agua, ya fuera coordinada en el complejo, o bien, libre en la solución. En el caso de que el complejo en la solución tuviera agua coordinada, debería presentar su señal alrededor de 3.28 ppm (δ), como sucede en β -dicetonatos (74,75), y la señal sería de una intensidad comparable a la de los protones olefínicos, y debería desaparecer al agregar agua deuterada a la solución. En el espectro de la figura 9 hay una señal a 3.42 ppm, asignada a los protones del metileno del tautómero ceto de la forma de coordinación II y que podría incluir a la señal del agua coordinada; sin embargo, al agregar agua deuterada, la intensidad relativa de esta señal no cambia, según puede apreciarse al comparar ésta, por ejemplo, con la de 5.92, antes y después de agregar el agua deuterada. Por otro lado, en caso de haber agua libre en la solución, para el caso del disolvente ODCl_3 , debería aparecer su señal en 1.54 ppm; esta agua libre provendría del complejo, ya fuera como de agua de hidratación, de cristalización e incluso de coordinación pero que al disolver el complejo hubiera sido movilizadada del complejo y así aparecer como agua libre. La única señal que se aprecia por esa región es una muy débil a 1.25 ppm, debida a un contaminante (grasa) y que está bien identificada.

Conclusiones de los Análisis a los Complejos. Los complejos entre la benzilacetilacetona y los iones Ln(III): La, Pr, Nd e Yb, obtenidos bajo las condiciones descritas, muestran características que permiten considerar que son mononucleares, trisquelatos y anhidros, y las evidencias que así lo señalan son:

Análisis Elemental: Buena correspondencia para la relación metal:ligante 1:3.

Análisis Termogravimétrico: No hay indicios en los termogramas que sugieran la pérdida de peso por la presencia de agua en los complejos.

Espectroscopía IR: No hay absorción alrededor de 3400 cm^{-1} que señalara la presencia de agua en los complejos. Absorción media-fuerte a 1700 cm^{-1} característica de grupos ceto libre en β, δ -tricetonatos mononucleares.

Espectroscopía $^1\text{H RMN}$: No hay señal atribuible a la presencia de agua en la disolución de CDCl_3 , ya fuera coordinada, o libre en la solución.

Estos resultados permiten proponer la fórmula mínima general para los complejos: $\text{Ln}(\text{Hdaa})_3$; sin embargo, no permiten establecer la forma de coordinación de los ligantes, ni el número de coordinación. Aunque la estequiometría sugiere un $\text{NC} = 6$, la experiencia señala que esto no es definitivo, pudiendo ser el número de coordinación mayor a 6 al formarse dímeros o trímeros como sucede en casos similares (2,76).

Tris-diacetilacetonato monoacuo de lantánido(III), $\text{Ln}(\text{Hdaa})_3 \cdot \text{OH}_2$.

Características. La tabla 6 señala algunas características físicas y solubilidad de estos complejos.

Complejo	Color	Punto de Fusión	Solubilidad
$\text{La}(\text{Hdaa})_3 \cdot \text{OH}_2$	am. claro	$89^\circ - 92^\circ\text{C}$ (d)	agua(d), EtOH(d), MeOH(d), acet(d), CH_2Cl_2 , CHCl_3
$\text{Pr}(\text{Hdaa})_3 \cdot \text{OH}_2$	verd. am.	$89^\circ - 91^\circ\text{C}$ (d)	igual que el anterior
$\text{Nd}(\text{Hdaa})_3 \cdot \text{OH}_2$	ros. am.	$90^\circ - 92^\circ\text{C}$ (d)	igual que el anterior
$\text{Yb}(\text{Hdaa})_3 \cdot \text{OH}_2$	am. int.	$89^\circ - 91^\circ\text{C}$ (d)	igual que el anterior

Abreviaturas: am. = amarillo; verd. = verde; ros. = rosado; acet. = acetona; (d) = descompone

Tabla 6. Características Físicas y Solubilidad de los Complejos.

Análisis Elemental. Los análisis de metal para los 4 complejos así como el de carbón e hidrógeno para el de lantano, se muestran en la tabla 7.

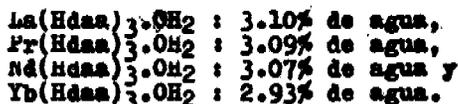
Complejo	% Metal		% C		% H	
	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.
$\text{La}(\text{Hdaa})_3 \cdot \text{OH}_2$	23.95	23.89	43.45	44.71	5.00	4.80
$\text{Pr}(\text{Hdaa})_3 \cdot \text{OH}_2$	24.21	24.12				
$\text{Nd}(\text{Hdaa})_3 \cdot \text{OH}_2$	24.64	25.09				
$\text{Yb}(\text{Hdaa})_3 \cdot \text{OH}_2$	28.19	29.30				

Tabla 7. Análisis Elemental para los Complejos.

Para la fórmula mínima general propuesta, $\text{Ln}(\text{Hdaa})_3 \cdot \text{OH}_2$, hay buena correspondencia con los resultados del análisis elemental, y tal fórmula mínima es también consistente con los análisis que se describen más adelante.

Análisis Termogravimétrico. Para este análisis, las muestras fueron calentadas desde temperatura ambiente hasta 500°C , a una velocidad de 10°C por minuto y en una corriente de nitrógeno seco con un flujo de 40 ml/minuto. Para los 4 complejos se observa un comportamiento muy similar y éste se muestra hasta cerca de 200°C , en la figura 11 (página siguiente).

Los termogramas para los complejos muestran una pérdida continua de peso desde 55°C , habiendo varios puntos de inflexión a los largo de las curvas que les da aspecto ondulado descendente. La primera inflexión, que ocurre entre 130° y 140°C , es muy tenue pero resulta interesante pues en ese momento los complejos han perdido alrededor de 4.1% de peso; este cambio en la tendencia de pérdida de peso podría corresponder al agotamiento de agua en ellos y representa cerca de 1 mol de H_2O por mol de $\text{Ln}(\text{Hdaa})_3$, según se indica en la figura 11; específicamente, se tiene:



El 1% excedente en el 4.1%, respecto al porcentaje que representa 1 mol de agua por mol de complejo puede deberse a la simultánea descomposición de los complejos, como sucede con los complejos de benzilacetilacetona descritos antes y que inician su descomposición desde unos 75°C , por lo que en el punto de inflexión están acumuladas las 2 pérdidas: de agua y productos de descomposición del complejo.

Es importante mencionar aquí que en complejos de lantánidos(III) similares a los presentes, y en los cuales se ha establecido la presencia de agua coordinada al ion central, se ha observado

mediante análisis termogravimétrico, que ésta finaliza su eliminación en temperaturas que fluctúan dentro del rango de 110° a 150° C (10,76,77), y que así se ha observado para los complejos $\text{Ln}(\text{Hdaa})_3 \cdot \text{OH}_2$.

Se mencionaba arriba que los termogramas presentan otros puntos de inflexión; sin embargo el siguiente que se observa, después del que se encuentra a 130-140° C, ocurre a 250° C con una pérdida de peso en ese momento de 15% y que, de acuerdo al análisis elemental, ya no correspondería a agua en los complejos.

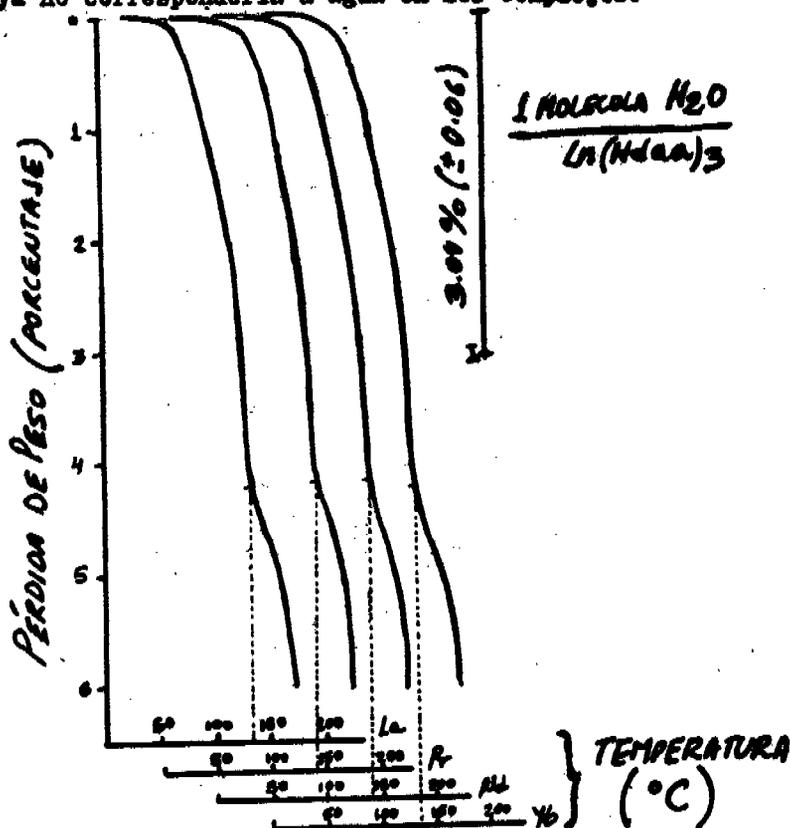


Figura 11. Análisis Termogravimétrico de los Complejos. Arriba a la derecha se indica el porcentaje que, en promedio, representaría la pérdida de una molécula de H_2O por molécula de $\text{Ln}(\text{Hdaa})_3$.

Espectrometría de Masas. La inestabilidad térmica de los complejos impidió la realización de este análisis.

Espectroscopía Infrarroja. Los espectros IR de los 4 complejos obtenidos son muy parecidos entre sí, observándose tan sólo algunas variaciones en las frecuencias de aparición de ciertas bandas. En la figura 12 se muestra el espectro de uno de los complejos.

En estos espectros hay 4 regiones que dan indicios importantes acerca de la estructura de los complejos:

a) Región de los 4000 a 3100 cm^{-1} . Aquí se observa una banda ancha, de intensidad media, centrada a 3380 cm^{-1} para los cuatro complejos; esta banda es característica de las vibraciones de estiramiento O-H y que para el caso presente correspondería a la presencia de agua en los complejos. Dado el tratamiento de secado que se dió a las muestras (48 o más horas sobre pentóxido de fósforo bajo vacío) y que incluso en otros casos es suficiente para retirar agua coordinada en complejos de Ln(III) (74,76), se infiere que el agua presente en los complejos no es simple agua de hidratación y entonces es agua de coordinación. Téngase presente que el agua coordinada en un complejo continúa presentando los 3 modos de vibración del agua libre (69) dos de los cuales se encuentran en la región 3550-3200 cm^{-1} y a los que debe corresponder la banda descrita a 3380 cm^{-1} .

b) Región de los 1700 cm^{-1} . Aquí aparece una banda ancha, de intensidad media-fuerte, análoga a aquella descrita en los complejos con benzoilacetilacetona y que invariablemente se presenta en los complejos mononucleares de β, δ -tricetonas y se asigna a los grupos ceto libres (no coordinados) que persisten en los complejos (11,12,31,37,38,52,53,69,70). La presencia de esta señal y su frecuencia sugieren dos cosas: los complejos obtenidos son mononucleares, y los ligantes en los complejos se encuentran predominantemente en el estado tautomérico ceto; la enolización del carbonilo libre provocaría que esta banda apareciera hasta unos 50 a 100 cm^{-1} , como sucede en el ligante puro que se encuentra predominantemente dienolizado (29,67).

c) Región de 1600 a 1500 cm^{-1} . Se observan 2 bandas muy anchas e intensas (los picos máximos del espectro), centradas alrededor de 1590 y 1510 cm^{-1} para los 4 complejos. Esta región es muy parecida a la de los acetilacetatos de Ln(III) (7,8) y de iones transicionales d (69) así como a la del complejo mononuclear de cobre(II) con diacetilacetona; lo anterior no es sorprendente debido a la gran similitud que hay entre todos los sistemas complejos mencionados; estas dos absorciones se han asignado a las vibraciones $\text{C}=\text{O}$ de los anillos quelato, y $\text{C}-\text{O}$ de los grupos ceto coordinados.

d) Región de los 420 a 360 cm^{-1} . Según se señaló en la discusión de los espectros IR de los complejos $\text{Ln}(\text{Hbaa})_3$, las absorciones por las vibraciones $\text{Ln}-\text{O}$ se han localizado alrededor de 400 cm^{-1} en sistemas análogos (70). Para los complejos con la diacetilacetona se observa una señal ancha y débil que se resuelve en dos picos finos alrededor de 400 y 415 cm^{-1} , y que posiblemente corresponde a tales vibraciones.

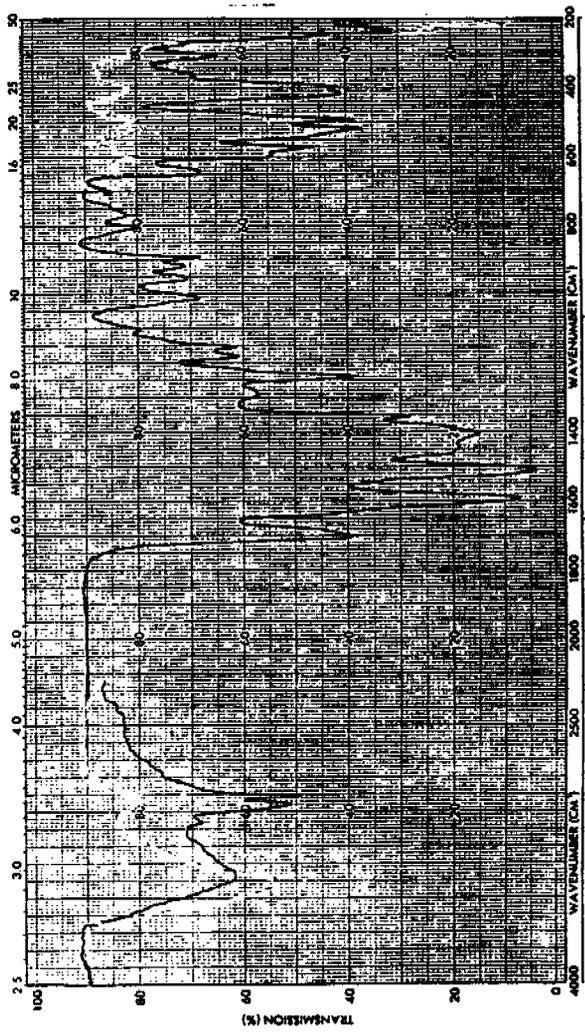


FIGURA 12. Espectro Infrarrojo del Complejo de Lantano(III) con Diacetilacetona. Obtenido en suspensión de hexaclorobutadieno de 4000 a 2200 cm^{-1} (la señal está amplificada); en pastilla de KBr de 2200 a 700 cm^{-1} ; en suspensión de nujol de 700 a 200 cm^{-1} (señal amplificada).

Los modos de vibración debidos al agua coordinada en los acetilacetatos de neodimio(III), mono y trihidratado, se encuentra a 630 y 670 cm^{-1} , respectivamente (7). Para los diacetilacetatos que se vienen describiendo, en la región de 700 a 600 cm^{-1} se encuentra una señal única, ancha y débil, alrededor de 650 cm^{-1} para los cuatro complejos. Dada la similitud entre estos complejos con los acetilacetatos de Ln(III), entonces es posible que tal absorción correspondiera a los modos de vibración del agua coordinada.

La tabla 8 describe los espectros IR de los cuatro complejos, y en ella se dan algunas asignaciones tentativas.

frecuencia (cm^{-1})				absorción	asignación	referencias
La	Pr	Nd	Yb			
3380	3380	3380	3380	N-an	ν_{OH}	69
3060	3060	3060	3060	D-an	$\nu_{OH} \text{ coord.}$	67,71
2960	2960	2960	2960	N-ag	ν_{CH_3}	67
2910	2910	2910	2910	N-ag		
1698	1700	1700	1700	NF-an	$\nu_{C=O}$	ver texto
1591	1590	1593	1593	NF-an	$\nu_{C=O} \nu_{C=O}$	7,11,12,57,69
1509	1509	1510	1512	NF-an		
1445	1445	1449	1447	NF-an	δ_{CH_3}	35,67,78
1405	1404	1408	1404	NF-an		
1353	1353	1353	1353	F-ag	$\nu_{C=CH_3}$	7,69,72
1295	1295	1295	1295	N-an		
1235	1238	1240	1247	F-ag		
1180	1180	1180	1180	N-ag	δ_{CH_3}	93
1151	1152	1153	1152	N-ag		
1100ho	1103	1104	1105	D-ag	δ_{CH_3}	93
1010	1014	1013	1012	N-an		
955	955	953	955	N-an	$\delta_{CH_3} \text{ frontal plane}$	7,12,73
914	918	918	918	N-an		
891	894	893	896	N-ag		
803	804	803	804	N-ag	$H_2O \text{ coord. ?}$	7
760	765	770	768	D-an		
642	645	647	655	D-an	ν_{N-O}	7,70,72
599	600	600	600	N-ag		
567	572	571	575	D-ag	ν_{N-O}	7,70,72
515	517	516	520	N-ag		
490ho	491	492	500	D-ag	ν_{N-O}	7,70,72
412	415	418	425	D-ag		
394	397	399	405	D-ag		

Abreviaturas: ver página 44

Tabla 8. Absorciones en el infrarrojo para los complejos $\text{Ln}(\text{HAc})_3 \cdot \text{OH}_2$, y algunas asignaciones tentativas.

Espectroscopía H RMN. El espectro de resonancia magnética protónica del complejo de lantano se muestra en la figura 13. Aquí también las señales son muy anchas como consecuencia del ya comentado paramagnetismo residual en el complejo por impurezas de otros lantánidos paramagnéticos.

Tomando como referencia los desplazamientos observados para la diacetilacetona cuando se coordina al paladio(II) para dar el complejo mononuclear $\text{Pd}(\text{Hdaa})_2$ (38) análogo del complejo de lantano que se viene discutiendo, se pueden asignar algunas señales de acuerdo a como se describe en la tabla 9.

Desplazamiento	Integral	Asignación	Desplazamiento Estimado
5.28 ppm	7.4	D y D'	5.4 y 5.2 respect.
4.91 ppm	2.2	C'	5.0 ppm
3.29 ppm	11.8	C y H ₂ O coordinada	3.4 y 3.28 respect.
2.22 ppm		A, B, A' y B'	1.9, 1.9, 2.1 y 2.2
1.92 ppm			

Tabla 9. Asignaciones para las señales del espectro ¹H RMN del complejo de lantano(III) con la diacetilacetona, obtenido en CDCl₃ a temperatura ambiente

La señal que aparece fuera del campo, a 13.54 ppm, pertenece al protón enólico de la forma tautomérica enol del complejo.

La desaparición de señales en el espectro de la figura 13 después de agregar agua deuterada a la solución, se debe a la formación de un precipitado a partir del complejo; las débiles señales que persisten en el espectro después de la adición de D₂O pueden deberse, en parte, a impurezas o a productos de disociación del complejo y que se han observado en complejos similares (8,79).

Puesto que no se observa señal a 1.54 ppm debida a agua libre, el agua debe continuar coordinada al ion central y entonces su señal debe estar alrededor de 3.28 ppm, según se indica en la tabla 9. Al igual que en el caso del estudio H RMN del complejo $\text{La}(\text{Hbaa})_3$ discutido antes, aquí también se presenta una señal singular a 1.25 ppm, y que es debida a un contaminante adquirido durante el proceso técnico de obtención del espectro (grass), y no a agua libre en la solución.

Conclusiones de los Análisis a los Complejos. Los complejos entre la diacetilacetona y los iones Ln(III): La, Pr, Nd e Yb, obtenidos bajo las condiciones que se describieron, muestran características que permiten considerar que son mononucleares, tris-quelatos y monohidratados, con la fórmula mínima general $\text{Ln}(\text{Hdaa})_3 \cdot \text{OH}_2$. Las evidencias que así lo señalan son:

Análisis Elemental: Permite establecer que la relación metal:ligante es 1:3.

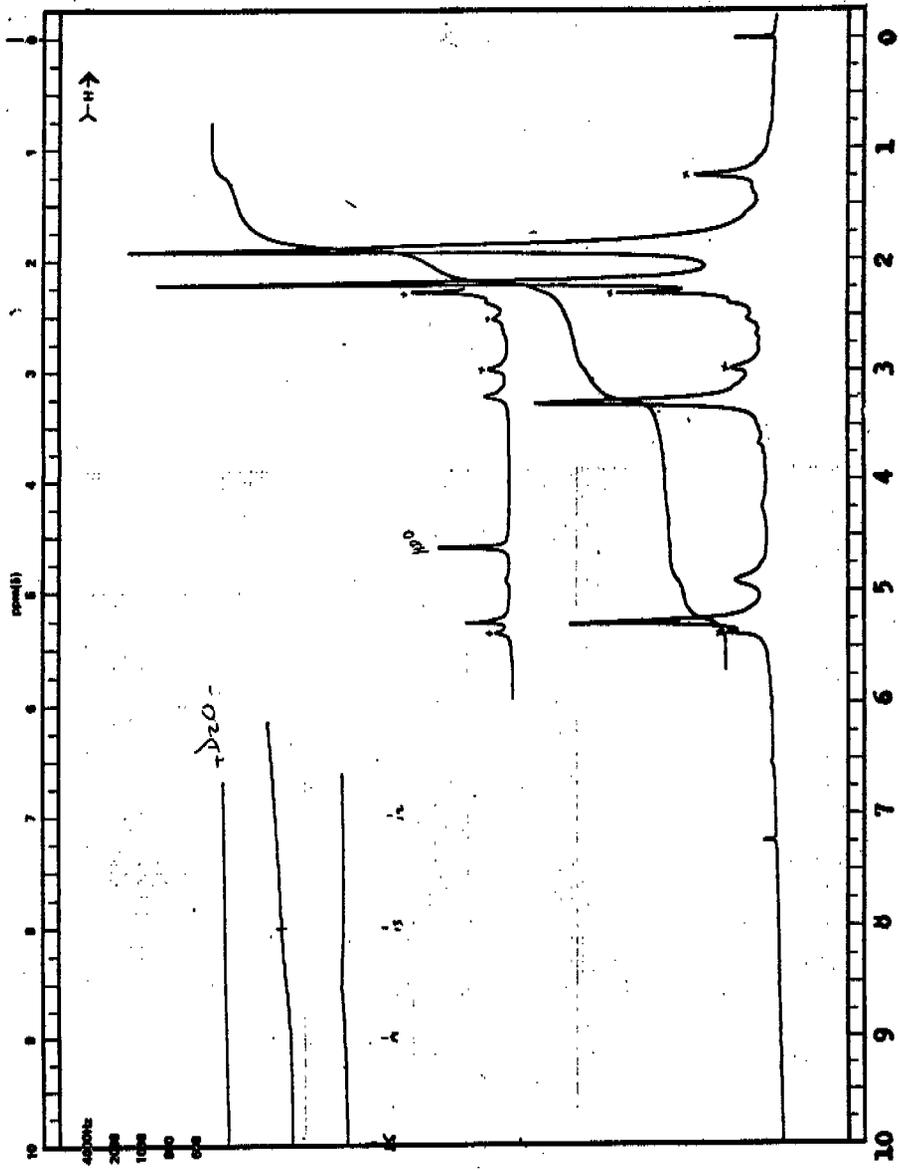


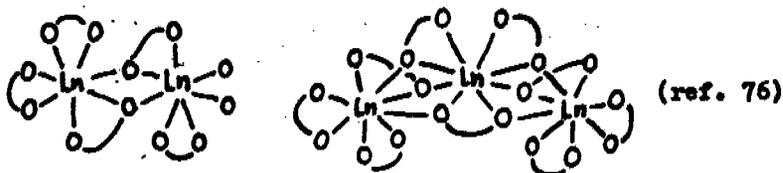
FIGURA 13. Espectro ^1H NMR del complejo de lantano(III) con diacetilacetona. Obtenido en CDCl_3 a temperatura ambiente.

Análisis Termogravimétrico: Los termogramas sugieren la presencia de 1 mol de agua coordinada por mol de $\text{Ln}(\text{Hdaa})_3$.

Espectroscopía IR: Absorción de intensidad media a 3800 cm^{-1} característica de los modos de vibración O-H del agua. Absorción de intensidad media-fuerte a 1700 cm^{-1} , típica de los grupos ceto libres en β,δ -tricetonatos mononucleares.

Espectroscopía ^1H RMN: Se observan señales que son congruentes con la forma mononuclear de coordinación de la diacetilacetona, y se infiere la presencia de una señal que correspondería a agua de coordinación.

La estequiometría de los 4 complejos sugiere un número de coordinación general de 7, y aunque éste es un típico número de coordinación para complejos de $\text{Ln}(\text{III})$, no puede descartarse que este fuera mayor al formarse dímeros o trímeros, de una manera similar a como ocurre en β -dicetonatos y otros complejos de $\text{Ln}(\text{III})$ (2,76). Por ejemplo, la dimerización y trimerización en β -dicetonatos ocurre de la manera que muestran las siguientes estructuras:

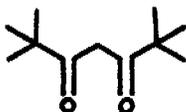


C. DISCUSION

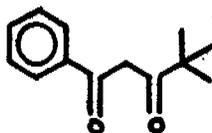
Los resultados aquí obtenidos, aunados a los previamente obtenidos por Cea y Real (11), permiten establecer que en las β,δ -tricetonas los grupos fenilo terminales tienen una influencia definitiva en el carácter anhidro de los complejos con los iones $\text{Ln}(\text{III})$, al menos con respecto a los grupos metilo terminales, de la misma manera que se encontró para los complejos de cobre(II) con la misma serie de ligantes: benzoilacetilacetona, diacetilacetona y dibenzoilmetano (12).

Los acetilacetatonatos de $\text{Ln}(\text{III})$, análogos de los complejos que aquí se vienen discutiendo, han sido ampliamente estudiados desde la década de los cincuentas, y es bien conocido su carácter hidratado y la gran dificultad de llegar a los complejos anhidros correspondientes (6-9,75,79). Se sugirió que, dado que los acetilacetatonatos forman fácilmente complejos hidratados, podría esperarse que los análogos β -dicetonatos substituidos con

grupos voluminosos (aquellos derivados de la acetilacetona donde se reemplazaran los grupos metilo terminales por otros), podrían impedir estéricamente la unión de H_2O al núcleo metálico (9). Esta hipótesis se puso a prueba, y mediante el empleo de ligantes "estéricamente apilados" del tipo:

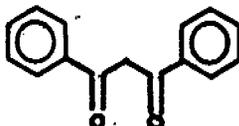


dipivaloilmetano



benzoilpivaloilmetano

se llegó, efectivamente, a la obtención de β -dicetonatos anhidros de $Ln(III)$ (80,81). Sin embargo, también se llegó a un hecho que resulta sorprendente, sobre todo al considerar los resultados obtenidos en esta tesis: a los grupos fenilo se les considera voluminosos, sin embargo, el dibenzoilmetano:

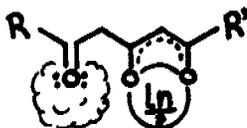


DBM = Hdbs

da lugar a complejos hidratados del tipo $Ln(dbm)_3 \cdot OH_2$ (6,77). Esto significa que los grupos fenilo, por sí solos, son insuficientes para impedir estéricamente el acceso de moléculas de agua a la esfera de coordinación de $Ln(III)$ en β -dicetonatos.

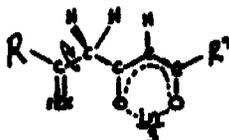
Se plantea, entonces, la pregunta: ¿de que manera influyen los grupos fenilo en los β, δ -tricetonatos de $Ln(III)$ para que estos sean anhidros? La respuesta a esta pregunta también debe explicar el porqué un solo grupo fenilo terminal es suficiente para que se llegue a un complejo anhidro, como es el caso de los benzoilacetilacetatonatos de $Ln(III)$.

La explicación de este comportamiento debe radicar en la presencia de un grupo ceto libre por cada ligante coordinado en los β, δ -tricetonatos mononucleares, y que está ausente en los β -dicetonatos análogos. Así, para el caso de los complejos con $Ln(III)$, los 3 grupos ceto libres se encuentran en la proximidad de la esfera de coordinación del núcleo metálico, y el oxígeno de cada ceto debe crear una atmósfera electrónica en esa región, y sería ésta la que impediría el ingreso de moléculas de agua:



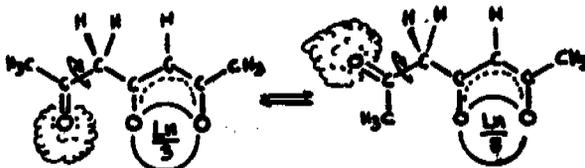
Sin embargo, hay un problema: los tres complejos mononucleares de Ln(III) que se vienen discutiendo tienen grupos ceto libres, independientemente de que los grupos terminales sean fenilo o metilo, y entonces, los tres deberían ser anhidros.

Se recordará que la espectroscopía IR señala que, en el estado sólido, los complejos $\text{Ln}(\text{Hbaa})_3$ y $\text{Ln}(\text{Hdaa})_3 \cdot \text{OH}_2$ se encuentran en el estado tautomérico ceto; este estado tautomérico permite que la parte libre del ligante en el complejo tenga posibilidad de girar libremente sobre el eje del enlace al metileno:



y entonces, existe la posibilidad de que el oxígeno de cada grupo ceto se aleje con su atmósfera electrónica lejos de la esfera de coordinación del ion Ln(III). Si, por otro lado, los complejos se encontraran en el estado tautomérico enol, el metileno de la parte libre del ligante sería entonces un metino, y como consecuencia se obligaría a que esa parte libre estuviera coplanar con el anillo quelato, impidiéndose la libre rotación.

Aunque la posibilidad de libre rotación está latente para los tres complejos de Ln(III), aquí sí, lo voluminoso de los grupos fenilo impediría tal rotación (o al menos la limitaría) y como consecuencia persistiría la atmósfera electrónica de los oxígenos de los grupos ceto libres, en la proximidad de la esfera de coordinación del ion central, que a su vez impediría el ingreso de moléculas de agua en ésta. En cambio, los grupos metilo tendrían mucho menos problema para situarse en diferentes planos de la molécula, dentro del eje de rotación, hasta quizás llegar a intercambiar su posición con la del grupo carbonilo libre:



De hecho, se planteado tal rotación del grupo acetilo terminal en el caso de un complejo mononuclear de cobre(II) con el derivado monometilado de la diacetilacetona (ref. 37; ver página 22 de esta tesis). Este razonamiento implicaría, por supuesto, que para el caso de los complejos $\text{Ln}(\text{Hbaa})_3$, la coordinación debería ser por el lado más cercano al grupo metilo terminal para que de esta manera el fenilo quede sobre el grupo ceto no coordinado.

Finalmente, debe mencionarse que, quizás aunado al posible efecto estérico que ejercieran los oxígenos de los grupos ceto libres sobre la esfera de coordinación de Ln(III) para dar lugar a complejos anhidros, no debería excluirse también un cierto efecto estérico de los fenilos terminales para contribuir a ésto, particularmente si se considera el conocido carácter hidrofóbico de tales radicales.

CONCLUSIONES

1. Los complejos entre los iones La(III), Pr(III), Nd(III) e Yb(III) y los ligantes benzilacetilacetona y diacetilacetona, tienen fórmulas mínimas generales:



respectivamente, y ésto debe ocurrir para el resto de los iones Ln(III), con la posible excepción de Lu(III).

2. Tales estequiometrías no necesariamente implican que estos complejos tuvieran los correspondientes números de coordinación 6 y 7, con las estructuras más comunes para ellos, puesto que estos complejos podrían ser diméricos o triméricos.
3. El carácter anhidro de los complejos $\text{Ln}(\text{Hdaa})_3$ (II) y $\text{Ln}(\text{Hbaa})_3$ podría depender de los requerimientos estéricos de los grupos fenilo terminales sobre los ligantes y la concomitante dificultad de movilización, por rotación, de los oxígenos de los grupos ceto no coordinados, lejos de la esfera de coordinación de Ln(III), habiendo quizás también cierta influencia del carácter hidrofóbico de tales fenilo terminales.

REFERENCIAS.

1. D.G. Karraker
J. Chem. Ed. (1970) 47 424
2. R.G. Mehrotra, P.N. Kapoor y J.M. Batwara
Coord. Chem. Rev. (1980) 31 67
3. T. Moeller
Complexes of the Lanthanides en MTP International Reviews of Science; K. W. Bagnall, ed.; Butterworths, Londres; (1972) Vol. 7, Pag. 275
4. A.D. Garnovskii, V.T. Panyushkin y T.V. Gritsenko
Soviet J. Coord. Chem. (1981) 7 223
5. F.A. Cotton y S.A. Hart
The Lanthanides en The Heavy Transition Elements; McMillan Press; Londres; Cap. 10, Pag. 188 (1975)
6. R.G. Charles y A. Perrote
J. Inorg. Nucl. Chem. (1964) 26 373
7. M.F. Richardson, W.F. Wagner y D.S. Sands
Inorg. Chem. (1968) 12 2495
8. J.K. Przystal, W.G. Bos y I.B. Liss
J. Inorg. Nucl. Chem. (1971) 33 679
9. W.B. Brown, J.F. Steinbach y W.F. Wagner
J. Inorg. Nucl. Chem. (1960) 13 119
10. C.S. Springer, D.W. Meek y R.E. Sievers
Inorg. Chem. (1967) 6 1105
11. R. Cea-Olivares y S. Real
Inorg. Chim. Acta (1984) 94 L-1
12. D. Baker, G.W. Dudley y G. Oldham
J. Chem. Soc. (A) (1970) 2608
13. T. Moeller y colab.
Chem. Rev. (1965) 65 1
14. T. Moeller
The Lanthanides en Comprehensive Inorganic Chemistry; J.C. Bailar, ed.; Pergamon Press, Oxford; (1973) Vol. 4 Pag. 98
15. T.J. Marks
Prog. Inorg. Chem. (1978) 24 31
16. B.F. Dzhurinskii
Russ. J. Inorg. Chem. (1980) 25 41
17. J.E. Huheey
Los Elementos Lantánidos, Actínidos y Transactínidos en Química Inorgánica; HARLA, México; (1981) Cap. 16 Pag 730

18. C.K. Jorgensen, R. Papplardo y H.H. Schaidtke
J. Chem. Phys. (1963) 39 1422
19. D.E. Henrie y G.R. Choppin
J. Chem. Phys. (1968) 49 477
20. M. Tsuitsui y H.G. Gysling
J. Am. Chem Soc. (1969) 91 3175
21. M. Tsuitsui y R. Dubois
Acc. Chem. Res. (1976) 9 217
22. K.N. Raymond y C.W. Eigenbrot
Acc. Chem. Res. (1980) 13 276
23. W.B. Lewis y colab.
J. Chem. Phys. (1962) 36 694
24. D.C. Bradley, J.S. Gothra y F.A. Hart
J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1973) 1021
25. J.S. Gothra, M.B. Hursthouse y A.J. Welch
J. Chem Soc. Chem. Commun. (1973) 669
26. R.J. Gillespie
J. Chem. Ed. (1970) 47 18
27. J.P. Sosa
Análisis del Modelo de Acidos y Bases, Duros y Blandos
Tesis de Licenciatura, Fac. Química, UNAM (1982)
28. M.D. Glick y R.L. Lintvedt
Prog. Inorg. Chem. (1976) 21 233
29. F. Sagara, H. Kobayashi y K. Ueno
Bull. Chem. Soc. Japan (1972) 45 900
30. C.W. Dudley, T.N. Huckerby y G. Olham
J. Chem. Soc. (A) (1970) 2605
31. S. Morris
Helv. Chim. Acta (1944) 23 1162
32. D.E. Fenton y R.L. Lintvedt
J. Am. Chem. Soc. (1978) 100 6367
33. D.P. Graddon y I.T. Townsend
Aust. J. Chem. (1969) 22 505
34. Y. Taguchi, F. Sagara, H. Kobayashi y K. Ueno
Bull. Chem. Soc. Japan (1970) 43 2470
35. A. Furuhashi
Bull. Chem. Soc. Japan (1970) 43 3604
36. D.P. Murtha y R.L. Lintvedt
Inorg. Chem. (1970) 9 1532
37. F. Sagara, H. Kobayashi y K. Ueno
Bull. Chem. Soc. Japan (1972) 45 794

38. F. Sagara, H. Kobayashi y K. Ueno
Bull. Chem Soc. Japan (1973) 46 484
39. R.L. Lintvedt y colab.
Inorg. Chem. (1973) 12 1297
40. R.L. Lintvedt y colab.
Inorg. Chem. (1974) 13 18
41. A.B. Blake y L.R. Fraser
J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1974) 2554
42. R.L. Lintvedt y colab.
Inorg. Chem. (1976) 15 1633
43. U. Casellato, P.A. Vigato y M. Vidali
Coord. Chem. Rev. (1977) 23 31
44. R.L. Lintvedt y colab.
J. Am. Chem. Soc. (1978) 100 1931
45. L.L. Borer y W. Vanderbout
Inorg. Chem. (1979) 18 526
46. Chem. Abst. 92: 6662 p
47. Chem. Abst. 94: 54938 r
48. L. Banci y colab.
Inorg. Chem. (1981) 20 1399
49. F.R. Demmin y colab.
J. Am. Chem. Soc. (1981) 103 5795
50. A. Kumar y colab.
J. Indian Chem. Soc. (1982) 59 280
51. R.L. Lintvedt y colab.
Inorg. Chem. (1982) 21 2350
52. R.L. Lintvedt y R. Ahmad
Inorg. Chem. (1982) 21 2356
53. P.A. Vigato, U. Casellato y S. Tamburini
Inorg. Chim. Acta (1982) 61 89
54. R.L. Lintvedt y L.S. Kramer
Inorg. Chem. (1983) 22 796
55. Chem. Abst. 98: 154241 q
56. Chem. Abst. 99: 38567 x
57. Chem. Abst. 99: 114883 a
58. A.K. Jena y colab.
Indian J. Chem. (1983) 22A 371
59. R.D.W. Kemmitt y P. McKenna
J. Organometallic Chem. (1983) 059 253
60. U. Casellato, P.A. Vigato, D.E. Fenton y M. Vidali
Chem. Soc. Rev. (1979) 8 199

61. D.E. Fenton, U. Casellato, P.A. Vigato y M. Vidali
Inorg. Chim. Acta (1982) 62 57
62. M.L. Miles, T.M. Harris y C.R. Hauser
J. Org. Chem. (1965) 30 1007
63. Organic Synthesis
John Wiley, Nueva York; Vol III, pag. 231 (1955)
64. J.M. Collie y A.B. Reilly
J. Chem. Soc. (A) (1922) 121
65. S.J. Lyle y M. Rahman
Talanta (1963) 10 1177
66. M. Lacan, M. Vukicevic y H. Dzanic
Org. Mass Spectrometry (1975) 10 899
67. K. Nakanishi
Infrared Absorption Spectroscopy
Holden-Day-Nankodo Co. Tokio (1962)
68. R. Cea O., I. Rodríguez, A. Toscano y M. Soriano
datos no publicados
69. K. Nakamoto
Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination
Compounds; 3a. edición; John Wiley, Nueva York (1978).
70. Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic
Compounds; Vol. I; The Chemical Society, ed.; Londres (1966).
71. A.M. Ingham y R.G. Henson
J. Chem Ed. (1984) 61 705
72. M. NgSee, H.W. Lantz y D.G. Hendricker
J. Inorg. Nucl. Chem. (1968) 30 1275
73. M.F. Richardson, W.F. Wagner y D.E. Sands
J. Inorg. Nucl. Chem. (1968) 30 1275
74. M.F. Richardson y R.E. Sievers
Inorg. Chem. (1971) 10 498
75. I.B. Liss y W.G. Bos
J. Inorg. Nucl. Chem. (1977) 39 443
76. G.S. Springer y colab.
Ln(fod)₃ complexes as NMR shift reagents en Nuclear Magnetic
Resonance Shift Reagents; R.E. Sievers, ed.; Academic Press,
Nueva York; (1973)
77. R.G. Charles y R.C. Ohlmann
J. Inorg. Nucl. Chem. (1965) 27 119
78. R.L. Pecsok y L.D. Shields
Métodos Modernos de Análisis Químicos; Limusa, México (1973)
79. G.W. Pope y J.P. Steinbach
J. Inorg. Nucl. Chem. (1961) 20 304
80. G.S. Hammond, D.C. Nonhebel y C.S. Wu
Inorg. Chem. (1963) 2 73
81. K.J. Eisentraut y R.E. SIEVERS
J. Am. Chem. Soc. (1965) 87 5254