

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO.

FACULTAD DE QUIMICA.

ESPECTROMETRIA DE MASAS EN β -DICETONATOS
FLUORADOS DE EUROPIO (III).

TESIS

Que para obtener el grado académico de

MAESTRO EN CIENCIAS
(Química Inorgánica)

PRESENTA :

RAYMUNDO CEA OLIVARES.

1976.



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.

Los estudios de maestría que culminaron con
esta tesis fueron posibles gracias a una
beca concedida por el

" Programa de formación de personal académico"

Solicitada por el Sub-comité de becas de la
División de Estudios Superiores de la Facultad
de Química.

Este trabajo se realizó en el

INSTITUTO DE QUIMICA

de la

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

bajo la dirección del

Dr. Jacobo Gómez Lara .

A MI MADRE

A MI HERMANO.

A GLORIA.

Agradezco:

Al Dr. Jacobo Gómez Lara su interés por mi formación y desarrollo académico, así como su apoyo en el desarrollo de este trabajo y de los que hemos emprendido.

Al Dr. Francisco Esparza Herrada por la gran amistad que me ha brindado, así como por haberme transmitido el cariño por la Química Inorgánica Covalente.

A la Dra. Cira Piña Pérez quien me ha dado su amistad en todo momento y a quien debo mi primer interés en la Química Inorgánica.

Al M.C. Víctor Manuel Chapela, ejemplo de maestro, amigo y de lo que un científico debe amar, así como a su esposa Nora, ejemplo de lo que la mujer de un científico debe ser.

Los espectros de masas fueron primeramente
obtenidos por Mr. Hugh L. Waldrum del
"Laboratory Division Texas Air Control Board"
A quien agradecemos su generosa y totalmente
desinteresada ayuda.

Posteriormente los espectros de masas fueron
obtenidos por el Dr. Eduardo Cortés del Ins-
tituto de Química de la U.N.A.M., quien nos
asesoró principalmente en la "lectura" de los
picos correspondientes a los iones metaestables.

I N D I C E .

1. _ Introducción.

2.- Objetivos.

3.- Parte teórica.

A.- Lantánidos, generalidades.

B. = Naturaleza y propiedades de los orbitales "f"

C.- Compuestos de coordinación en lantánidos.

D.- Evidencias de participación 4f en el enlace químico.

4.- Espectrometría de masas.

A.- Generalidades. Información obtenida de un espectro de masas.

B.- Espectrometría de masas en β dicetonatos de metales de transición "d"

C.- Espectrometría de masas en β dicetonatos de metales de transición "d" que contienen el grupo CF_3 .

D.- Espectrometría de masas en dicetonatos de Lantánido.

5.- Parte experimental.

6.- Conclusiones.

7.- Bibliografía.

I N T R O D U C I O N .

La síntesis del Uranoceno en 1968 (1) y las evidencias sobre la participación de los orbitales "f" en el enlace químico(2), han motivado un renacimiento en la química de los elementos de transición interna.

El lantano y los catorce elementos que lo suceden, forman la mayor serie química que presenta continuidad en sus propiedades físicas y químicas, todos poseen estados de oxidación estables de $3+$, todos son de bajas electronegatividades y presentan radios iónicos comparativamente grandes.

La química de los lantánidos, se ha considerado tradicionalmente como monótona, dada la aparente imposibilidad de la formación de enlaces covalentes, y su alta preferencia a la formación de compuestos iónicos. El prácticamente nulo desdoblamiento en el campo de los ligandos de los orbitales "f" ha dado motivo entre otras causas a un aletargamiento en el estudio de la química de los lantánidos.

Las fuertes evidencias químicas de covalencia en los lantánidos (3) ha reforzado el interés en la química de estos elementos,

tanto en la síntesis como en las espectroscopías tendientes a elucidar las probabilidades y porcentos de participación covalente en los compuestos.

La espectrometría de masas, ha demostrado ser de gran utilidad en el esclarecimiento de la naturaleza del enlace presente en los compuestos de coordinación a través de la determinación de los potenciales de aparición de los diferentes fragmentos, la postulación del grado de estabilidad de los varios estados de oxidación presentes en el metal central, las posibilidades de reordenamientos y la presencia de entidades poliméricas (4).

Los estudios por espectrometría de masas de los compuestos de coordinación, corresponden en su mayoría a la química de los organometálicos, fundamentalmente carbonilos y ciclopentadienilos. Esto es debido a la baja volatilidad de los otros tipos de complejos. No obstante, la técnica de la introducción directa, ha hecho posible la obtención de muchos espectros de masas de complejos no organometálicos. (5)

Los trabajos de investigación en espectrometría de masas de los compuestos de coordinación de lantánidos, corresponden fundamentalmente a sistemas organometálicos, existiendo muy pocos reportes de complejos con ligandos de oxígeno ó nitrógeno. (6).

De los complejos de lantánidos, los β -dicetonatos han si-

do los más exhaustivamente estudiados (7), no obstante, los estudios por espectrometría de masas no han sido sistemáticos, correspondiendo la mayoría de las investigaciones al campo de la química analítica (8).

Los β -dicetonatos fluorados de Eu, de gran utilidad en resonancia magnética nuclear, presentan volatilidades y propiedades físicas semejantes a las de los compuestos orgánicos, por lo cual, sus espectros de masas son relativamente fáciles de obtener, aunque las investigaciones efectuadas, se refieren o bien a β -dicetonatos aislados (9) ó a estudios analíticos(8), no existiendo a la fecha ningún estudio tendiente a la obtención de patrones de fragmentación, ni a la relación de los fragmentos obtenidos con respecto a la estabilidad de los diferentes estados de oxidación posibles, ni sobre posibilidad de reordenamientos y evidencias de covalencia.

O B J E T I V O S .

La química de los lantánidos en el medio científico latinoamericano, ha tenido un desarrollo muy raquítico, los estudios de coordinación con lantánidos, son prácticamente inexistentes. Uno de los objetivos del presente trabajo es iniciar la investigación en México de la química de coordinación lantánida. Las propiedades físicas y químicas de los compuestos, sus espectros de emisión y sus propiedades magnéticas, no son equivalentes al sistema de coordinación "d", por lo cual, las reglas de síntesis y predictibilidad no son en muchos casos aplicables indistintamente a uno u otro sistema.

Los objetivos científicos del trabajo se centran en:

- 1.- La obtención de una serie completa de β -dicetonatos de Europio, que contengan el radical trifluoro-metilo.
- 2.- La obtención de sus espectros de masas.
- 3.- La obtención de un patrón de fragmentación con ayuda de los posibles iones metaestables.

4.- Relacionar la estabilidad de Eu(II) respecto a la de Eu(III) y tratar de detectar los cambios en estado de oxidación en los espectros de masas.

5.- Comparar los espectros de masas de los β -dicetonatos fluorados de los metales de transición "d", respecto a los de los metales de transición "f".

6.- Tratar de encontrar alguna evidencia sobre la posible participación de los orbitales 4f en el enlace químico de los β -dicetonatos sintetizados.

A.- Lantánidos. Generalidades.

Los quince elementos que siguen al Bario en la clasificación periódica, se caracterizan por el llenado subsecuente de los orbitales 4f, presentan una marcada preferencia al estado de oxidación de 3+, lo cual implica, que la energía de combinación química es suficientemente grande como para exceder la tercera energía de ionización, pero insuficiente, para permitir posteriores ionizaciones. Como consecuencia de lo anterior se tiene.:

A) La energía de ionización de los electrones 4f aumenta rápidamente con la carga del metal.

B) Los orbitales 4f se encuentren contraídos en los iones 3+, no siendo capaces de traslaparse apreciablemente con los átomos ó iones cercanos.

Los lantánidos a semejanza de los actínicos y los metales de transición "d", presentan una sistemática graduación en el cambio de sus propiedades de un elemento a otro con una interrupción en la configuración semillena y completamente llena y valencias variables, propiedad fuertemente disminuida por la alta estabilidad del estado de oxidación 3+.

El número cuántico efectivo (Nota 1) para los orbitales 4f es indicativo de la ausencia de participación de esos orbitales en el enlace químico (Fíg 1). El electrón 4f¹ altamente penetrante en Ce es sensible no solo al aumento en la carga externa al

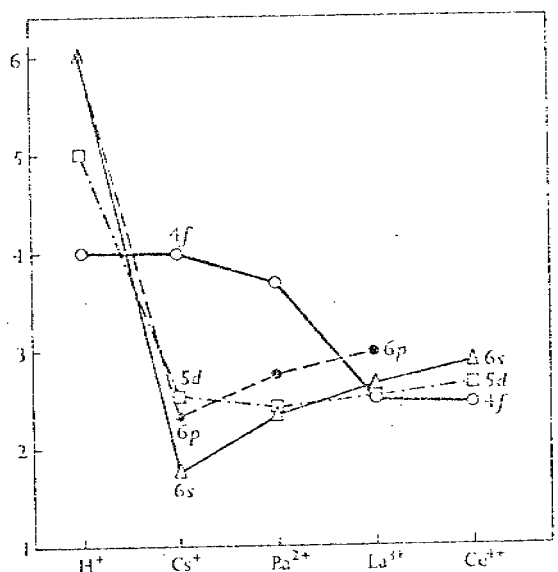


Fig. 1, Número cuántico efectivo para 4f, 5d, 6s y 6p.

Kernel de Xe, sino que es fuertemente introducido dentro del Kernel al pasar de Cs⁺ a Ce⁴⁺, así, la configuración normal de Cs y Ba⁺ es 6s¹, pero la de La²⁺ es 5d¹ y en la especie triplemente cargada Ce³⁺ es 4f¹.

El patrón de ionizaciones es preferencial a la pérdida en primer término de los electrones 6s y la tendencia general a que el cuarto electrón que se ioniza es 4f, por lo que la energía para remover este electrón es mayor que la requerida para remover otro electrón 5d, de lo cual se desprende que los estados de oxidación superiores a 3+ no sean especialmente estables.

Del tratamiento anterior se desprende, que los estados de oxidación altos sean particularmente estables en Cerio y Terbio, los cuales en estado de oxidación 4+ completan una configuración 4f⁰ y 4f⁷

y el estado de oxidación 2+ sea bastante estable en Europio y en Iterbio. El estado de oxidación 2+ es común a todos los lantánidos, en mayor ó en menor grado, , no asi los estados de oxidación superiores a 3+ (Fig 2)

| | La | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |
|---|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| 2 | | | | | | ○ | ● | | | | | ○? | ○ | ● | |
| 3 | ● | ● | ● | ● | ● | ● | ● | ● | ● | ● | ● | ● | ● | ● | ● |
| 4 | | ● | ○ | ○ | | | | | ● | ○ | ○ | | | | |

Fig.2 Estados de oxidación de Ln, más estable ◐, menos estables ◑

El tamaño de los iones lantánido es una consecuencia directa de la contracción lantánida (Fig 3) , la cual es más pronunciada al principio de la serie y presenta una discontinuidad en el caso de Gd ($4f^7$). (Fig.3). La causa de la contracción lantánida no se puede explicar exclusivamente en términos de penetración y que sea independiente del anión ya que la contracción no es idéntica en todos los casos, siendo menor en los metales ó en los boruros que en los óxidos.

El número de coordinación en los compuestos sólidos de lantánidos presentan una marcada preferencia a los altos números de coordinación, pero es curiosamente variable, asi, en iones grandes se presentan preferencialmente, para el caso de los óxidos, dos números de coordinación: 6 y 7 y en los iones pequeños se presenta preferencialmente el número de coordinación seis.

Los puntos de fusión de los haluros de lantanoides, presentan al igual que en los haluros alcalinos el mayor valor para fluoruro, pero el orden general es $F > I > Br > Cl$, lo cual es contrario

a lo esperado, esto es explicable desde el punto de vista que en un sistema estereoquímicamente impedido con una relación catión-anión de 1:3 la estabilidad de la red cristalina aumenta con aniones grandes. (Fig. 4).

La estabilidad de los complejos de lantánido sigue una tendencia regular, que en el caso de los quelatos de oxígeno aumenta con el número atómico del lantánido considerado.

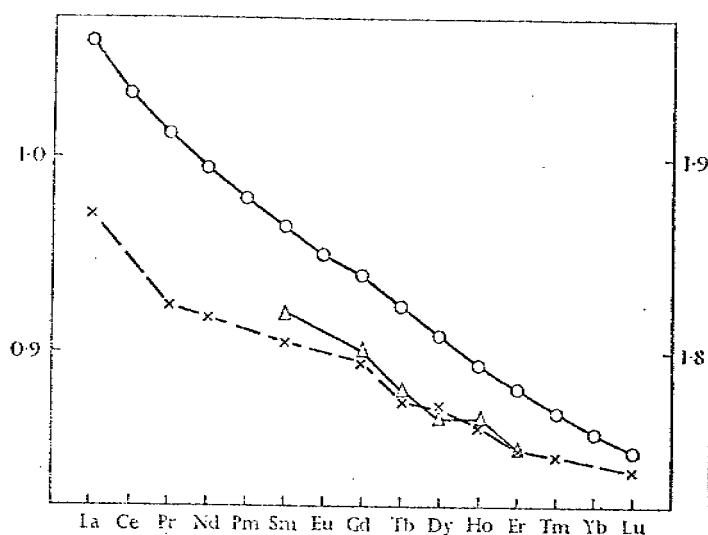


Fig.3 Radio iónico para lantánidos, óxidos(o) , radio covalente en metales (x) y en boruros (Δ).

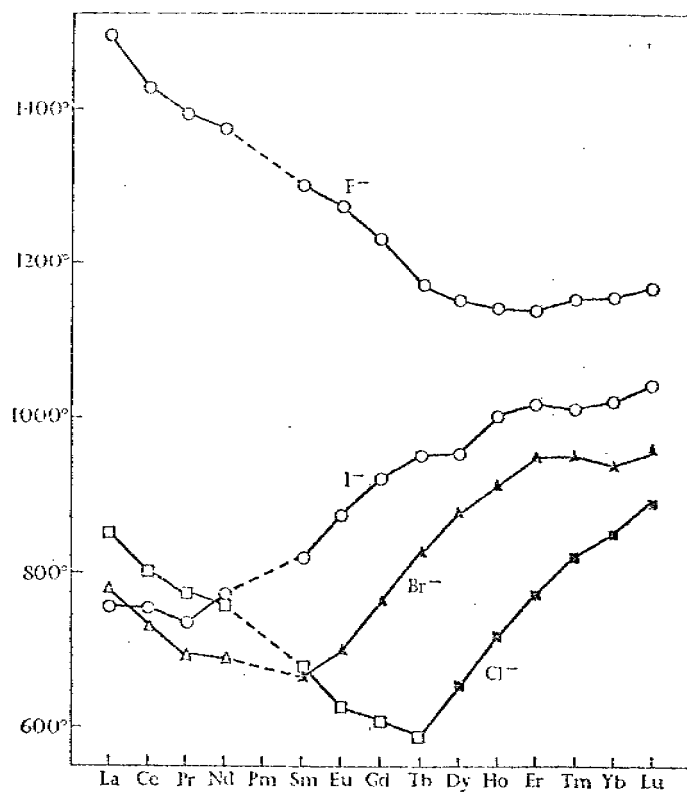


Fig 4.- Puntos de fusión para LnX_3 (Phillips*)

B. - Naturaleza y propiedades de los orbitales "f".

Los orbitales 4f, que se encuentran llenándose consecutivamente a través de la serie lantánida, no son muy diferentes en energía que los orbitales 5d y 6s, de ahí, que es esperable la variación en las configuraciones electrónicas en los lantánidos con el cambio a 5d en el caso de La, Ce, Gd y Lu.

Las semejanzas energéticas a 5d hace suponer que los orbitales 4f tengan alguna influencia en las propiedades químicas de los elementos, lo cual se puede relacionar fácilmente con la diferencia en energías de ionización y propiedades químicas de los elementos con números atómicos ligeramente menores a Lantano; los aumentos en estabilidad de los estados de oxidación altos en Sb, Te y en Iodo se pueden atribuir a la contribución de los orbitales "f" en el enlace total. (10).

En los lantánidos, la participación en el enlace químico se ha supuesto tradicionalmente como nula, esta no disponibilidad de los orbitales 4f se debe a que se encuentran externamente cubiertos por los orbitales $5s^2$ y $5p^6$ (Fig.5)

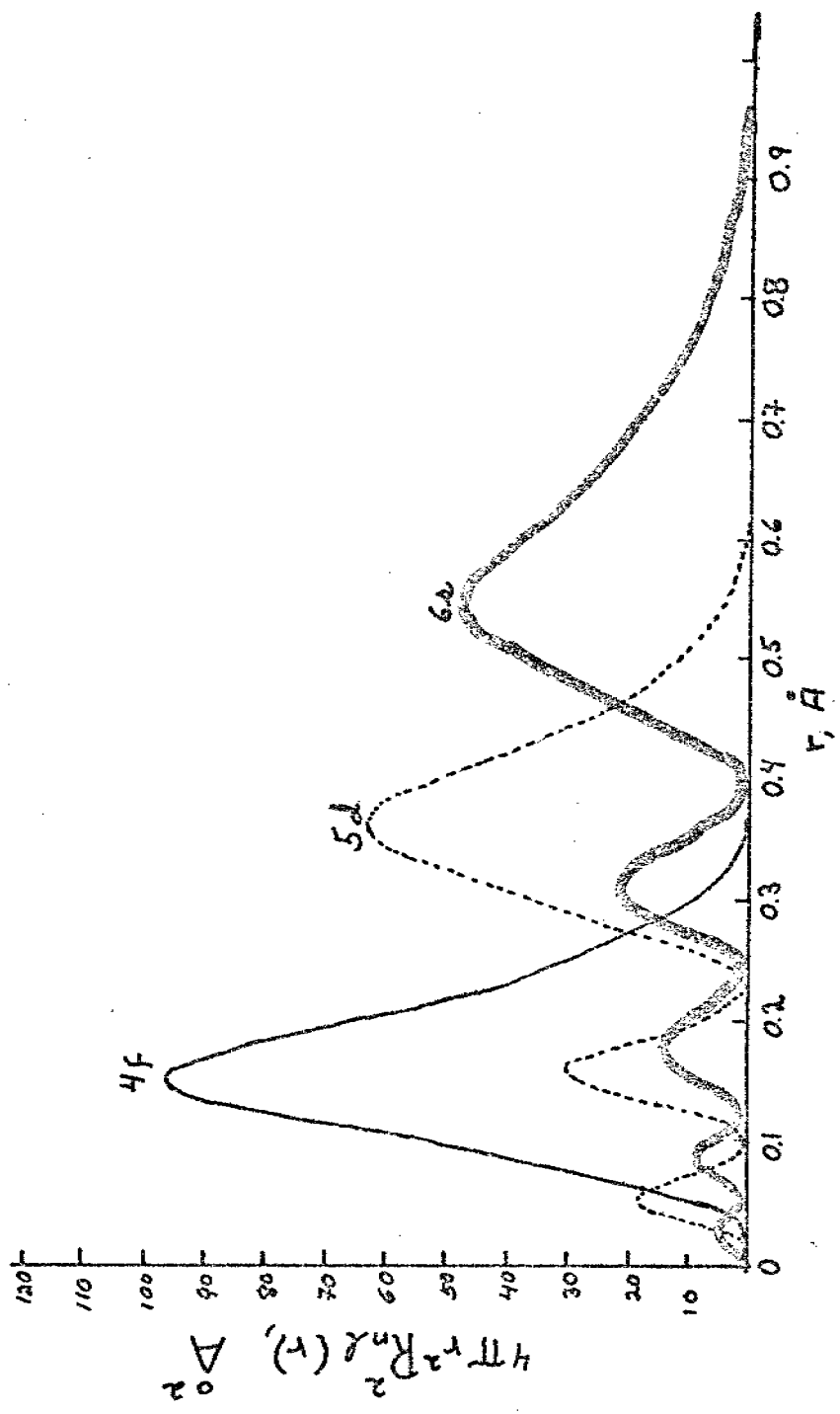


Fig 5. Probabilidad de encontrar un electrón a una distancia r del núcleo (II)

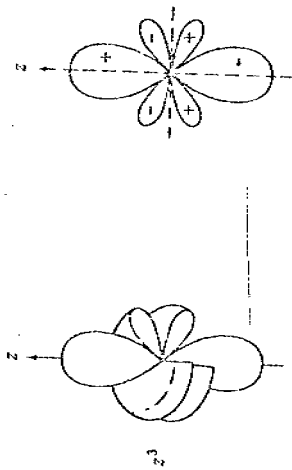
Los orbitales "f", se suelen representar en dos formas matemáticamente equivalentes, un primer conjunto es obtenido por el producto $\theta(\theta) \cdot \hat{\alpha}(\varphi)$ y es conocido como "el conjunto general", postulándose los orbitales fz^3 , fxz^2 , fyz^2 , $z(x^2-y^2)$, $fxyz$, $fx(x^2-3y^2)$, $fy(3x^2-y^2)$. (Fig. 6)

Un segundo conjunto, llamado "conjunto cúbico" es derivado del primero mediante la combinación de cuatro de los orbitales del conjunto general: fxz^2 y $fx(x^2-3y^2)$ y fyz^2 con $fy(3x^2-y^2)$ generándose los orbitales fx^3 , fy^3 , $fy(z^2-x^2)$, y $fx(z^2-y^2)$ (Fig 7), siendo comunes a ambos conjuntos los orbitales fz^3 , $fxyz$, $fz(x^2-y^2)$.

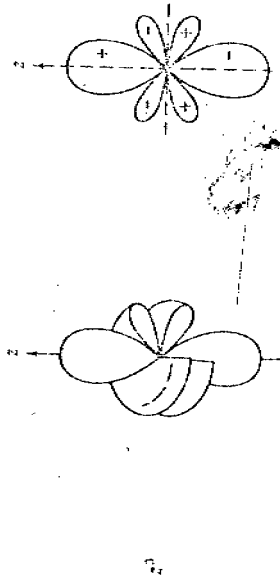
El conjunto cúbico, predice un desdoblamiento en el campo de los ligandos semejante al que ocurre con los orbitales "d", separándose en dos grupos triplemente degenerados y un orbital no degenerado.

En simetría octaédrica, los orbitales f_{δ} (fx^3, fy^3, fz^3) se encuentran dirigidos directamente hacia los ligandos y son por lo tanto de alta energía. Los orbitales f_{ϵ} ($fx(z^2-y^2)$, $fy(z^2-x^2)$ y $fz(x^2-y^2)$) se dirigen hacia los centros de los bordes del cubo (fig 8) y son de menor energía que los orbitales f_{δ} , por último, el orbital f_{β} ($fxyz$) se dirige hacia las esquinas del cubo y es por lo tanto de menor energía (Fig. 9).

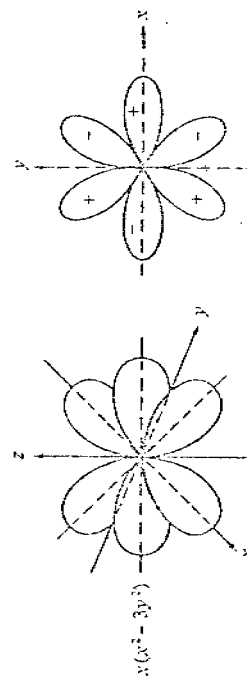
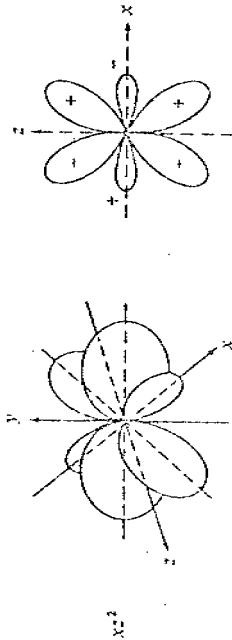
"conjunto general"



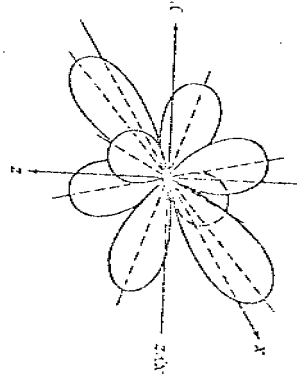
"Conjunto cubico"



x^3 idéntico a z^3 salvo que se encuentra en el eje x.
 y^3 idéntico a z^3 salvo que se encuentra en el eje y.



$y(3y^2-x^2)$: Idéntico a $x(x^2-3y^2)$ salvo que se encuentra en el eje y.

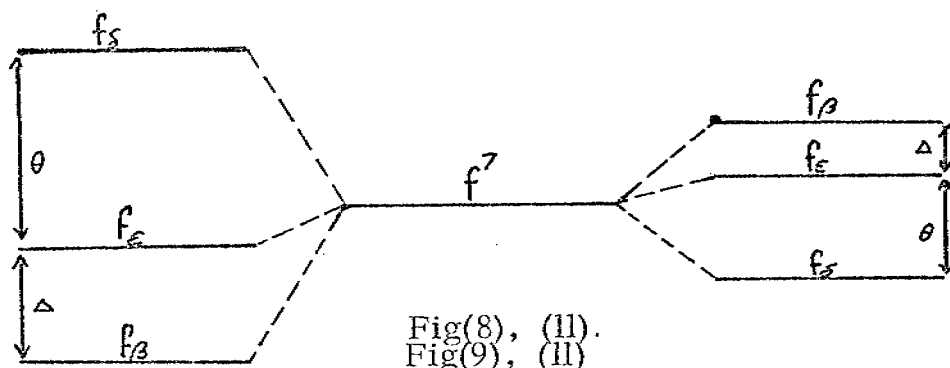


$z(x^2-y^2)$, $y(z^2-x^2)$ y $x(z^2-y^2)$. Idénticos a xyz pero girados 45° respecto a los ejes x, y, z

Fig 6 (huheey*)

Fig 7 (Huheey *)

En simetría tetraédrica el desdoblamiento, al igual que en el caso de los orbitales "d", es inverso al que se presenta en simetría octaédrica. (Fig. 8).



Fig(8), (II).
Fig(9), (II)

El conjunto general es más útil cuando el desdoblamiento ocurre en sistemas no cúbicos, así, cuando se requieren degeneraciones menores a tres como en sistemas tipo bipirámide hexagonal, sistemas plano trigonal, tetragonal, etc., el conjunto general es más poderoso. En simetría tipo bipirámide hexagonal, se predice un desdoblamiento en dos pares de orbitales doblemente degenerados y tres orbitales no degenerados. (Fig 10).

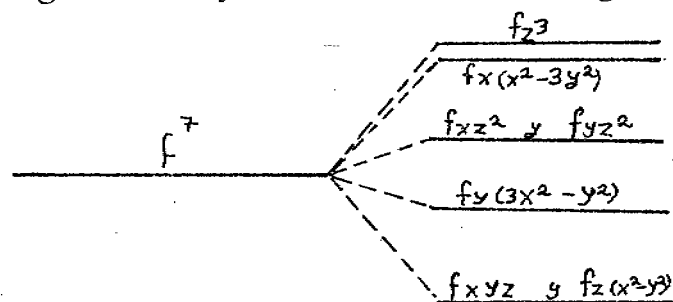


Fig 10 (II).

El orbital fz^3 está dirigido directamente al eje "z" que contiene dos ligandos y al igual que el orbital $fx(x^2-3y^2)$ que se encuentra en el plano xy aumenta considerablemente su energía.

Los orbitales fxz^2 y fyz^2 están dirigidos hacia algunos de los ligandos pero no directamente hacia ellos, por lo cual, son elevados ligeramente en su energía. El orbital $fz(3x^2-y^2)$ se encuentra entre los ligandos, por lo cual desciende en energía, e igualmente lo hacen los orbitales $fxyz$ y $fz(x^2-y^2)$ que se encuentran fuera de la interacción con los ligandos, por lo que son de menor energía. (11, 12).

Los razonamientos anteriores, a primera vista, supondrían un fuerte desdoblamiento en el campo cristalino, pero esto ocurriría si los orbitales "f" se encontraran desprotegidos y fácilmente afectables por los ligandos. En el caso lantánido, los hechos experimentales indican que el desdoblamiento es muy pequeño, si acaso de un 10% y en contra de lo que ocurre en los desdoblamientos de los orbitales "d", que son del orden de las energías de unión, en el caso lantánido los desdoblamientos son de aproximadamente 100cm^{-1} . Por lo anterior, es fácilmente explicable que el color de los complejos de lantánido es semejante al de los iones de que provienen y que en la mayoría de los casos son blancos ó de colores muy tenues.

C.- Compuestos de coordinación en lantánidos..

La baja energía de estabilización en el campo de los ligandos para los iones lantánidos, reduce la estabilidad total de los posibles complejos, pero al mismo tiempo, aumenta la flexibilidad de la molécula, favoreciendo geometrías con altos números de coordinación.

Los números de coordinación para iones lantánidos tienen como única limitante los posibles impedimentos estéricos entre los ligandos y la formación consecuente de estructuras geométricas de máxima estabilidad para un ligando dado.

Los lantánidos presentan una alta preferencia hacia ligandos con alta densidad electrónica, siguiendo un orden de preferencia F^- ; OH^- , H_2O , NO_3^- , Cl^- etc. La formación de complejos con ligandos polidentados en presencia de agua, solo es posible cuando se tienen quelatos de oxígeno que son fuertemente electronegativos.

La coordinación con nitrógeno, solo es posible en condiciones anhidras, y los complejos formados en general se descomponen con agua y son insolubles en solventes orgánicos. (13)anteriormente a 1964, los complejos con nitrógeno, sólo estaban bien caracterizados en asociación con oxígeno tal como en los poliaminocarboxilatos y los 8-quinolinatos.

La imposibilidad de formación de complejos con nitróge-

no en presencia de agua, fue explicado por la suposición de la posible inestabilidad termodinámica de los complejos en solución acuosa, sin embargo, el problema se puede visualizar más adecuadamente por comparación de la capacidad donadora y de fuerza de donación, así el acomplejamiento con nitrógeno sólo puede ocurrir en medio acuoso por desplazamiento de agua, la cual se encuentra fuertemente enlazada al ion lantánido. La entalpia de hidratación de los lantánidos ($800-900 \text{ kcal mol}^{-1}$) es indicativa de la fuerza de unión $\text{Ln}^{3+}-\text{O}$. Por otra parte, el exceso de moléculas de agua respecto al número de moléculas que contienen el nitrógeno, dificulta estequiométricamente el intercambio; si se aumenta la fuerza donadora del nitrógeno se esperaría la formación de enlaces fuertes metal-nitrógeno, pero generalmente se presenta la precipitación del hidróxido del lantánido, el cual es altamente insoluble.

Los complejos organometálicos de lantánido, a diferencia de los de los metales de transición "d", se consideran como esencialmente electrostáticos, especialmente los formados por ligandos potencialmente π . Se conocen los $\text{M}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$, $\text{M}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cl}_2$ así como los derivados del ciclooctatetraeno (14, 15, 16), recientemente se han sintetizado los complejos mixtos entre ciclo-pentadienilo y ciclooctatetraeno (17). En todos los casos se trata de complejos muy estables, con momentos magnéticos prácticamente idénticos a los de

de los iones Ln^{3+} , son sensibles al agua y al aire. En el caso del derivado del ciclooctatetraeno la hidólisis y sus productos son característicos de las sales iónicas de este anión. La facilidad de interconversión entre iones lantánido y alcalinos es indicativo de la naturaleza iónica de estos compuestos. La rápida y completa conversión del derivado de Ln con UCl_4 para formar uranoceno, proporciona evidencias de la alta estabilidad termodinámica del complejo de uranio y de la diferencia en el enlace con el derivado de lantánido.

Los espectros electrónicos de los complejos, la no variación en la susceptibilidad magnética con la temperatura ni con el cambio en los ligandos (18, 19, 20) son evidencias importantes de la ausencia de participación covalente en los compuestos de coordinación de los lantánidos.

D.- Evidencias de participación de los orbitales 4f en el enlace químico.

La covalencia en los lantánidos, se ha supuesto tradicionalmente como nula, no obstante, se tienen ciertas evidencias del carácter covalente de algunos compuestos:

1.- Los valores de polaridad y volatilidad de muchos de los complejos, son semejantes a las de los compuestos covalentes.

2.- Los efectos nefelauxéticos son similares a los que se presentan en los complejos de los metales de transición "d" (21).

3.- Los resultados en los cálculos de los parámetros en el campo de los ligandos para los complejos de lantánidos (22).

4.- Los conocidos desplazamientos isotrópicos en resonancia magnética nuclear dan indicación de cierto grado de covalencia.

5.- Los espectros de las transiciones "f-f" en iones lantánido, explicables solamente por postulaciones covalentes(23).

La preparación del uranoceno en 1968 (1) y los estudios en los cuales se demuestra la participación "f" en el enlace del mismo(2), han generado un resurgimiento en el interés sobre la química organometálica de los actínidos y lantánidos.

La reacción entre el UCl_4 y el dianión del ciclooctatetra-

eno, produce un compuesto de estructura "sandwich", con simetría D_{8h} , el cual es bastante estable y el enlace entre el metal y el anillo aromático es más fuerte que en cualquier otro derivado del ciclooctatetraeno. A diferencia de los derivados de lantánido que son altamente sensibles al agua y presentan rápido intercambio del metal el uranoceno no es especialmente sensible al agua y es formado rápidamente haciendo reaccionar el derivado de Hf ó Zr con UCl_4 .

A semejanza con el ferroceno, en el cual su alta estabilidad es atribuida a la interacción $e_{1g}-dxz, dyz$ (Fig 11a) en el uranoceno es atribuida a la interacción $e_{2u}-fxyz, fz(x^2-y^2)$ (Fig 11b). Lo anterior se justifica por las interpretaciones en el espectro visible y por la observación cualitativa de que los sustituyentes alquilados forman complejos más estables (24, 25, 26).

Otras posibilidades de traslape son fz^3 con a_{2u} , fxz^2, fyz^2 con e_{1u} y $f(x^2-3y^2), fy(3x^2-y^2)$ con e_{3u} ; en estos casos la posibilidad de traslape es pobre y sustancialmente menor que en el caso e_{2u} . Los orbitales 7s, 7p y 6d en Uranio(IV) se consideran muy altos en energía como para que el grado de traslape sea significativo vía interacción con los orbitales del dianión.

El diagrama de la estructura electrónica del uranoceno (Fig 12) muestra que de los 22 electrones de valencia, presentes en el uranoceno, 16 conservan su característica de orbitales atómicos y el enlace es debido sustancialmente a la transferencia de car-

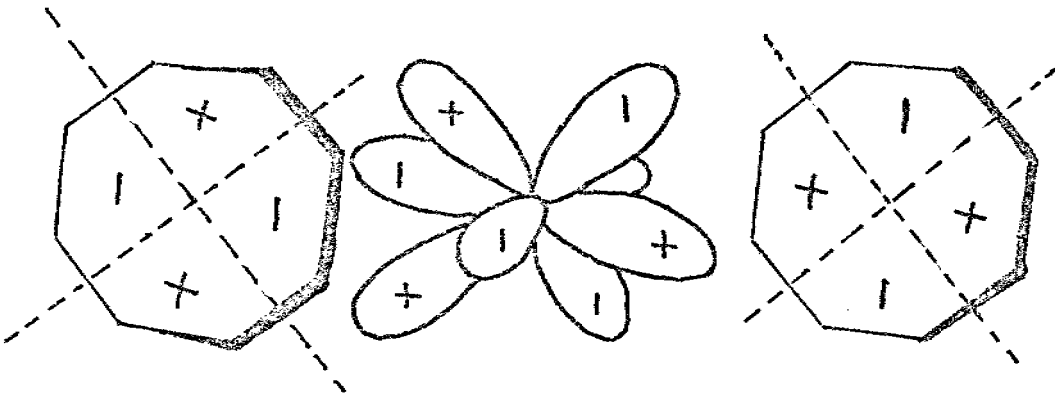


Fig. 11b Interacción $e_{2u} - fxyz, f_{2z}(x^2 - y^2)$ (2).

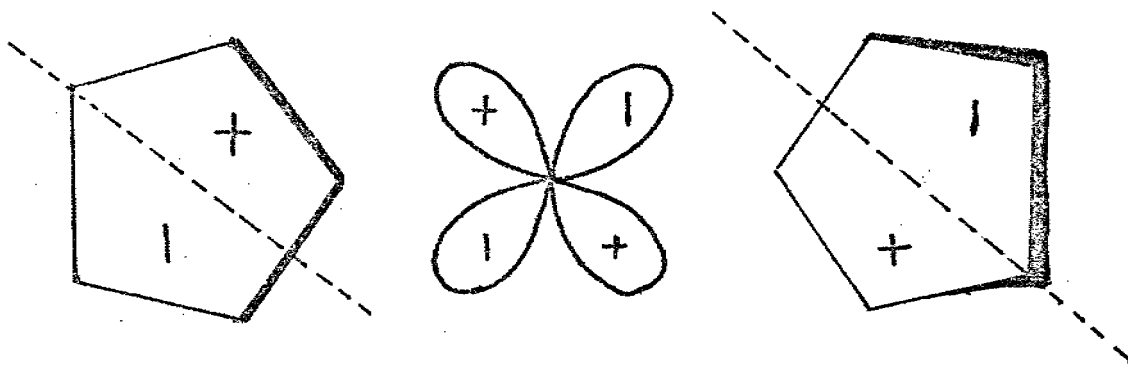


Fig. 11a Interacción $e_{1g} - dxz, dyz$ (2)

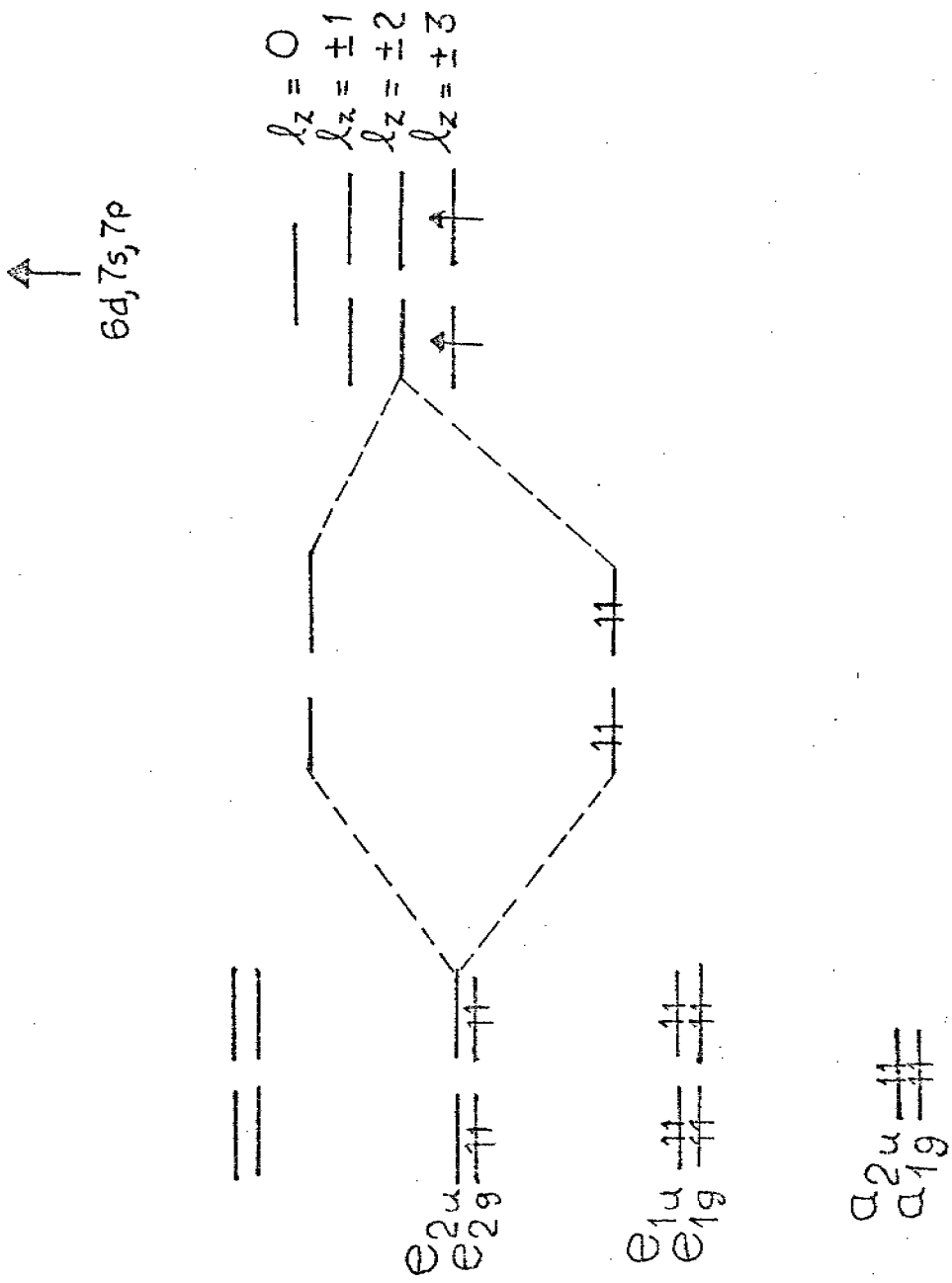


Fig. 12 Diagrama de orbital molecular para Uranoceno (2).

ga del ligando a los orbitales vacíos del metal.

La síntesis de otros compuestos organometálicos de uranio y de en general de actínicos que presentan fuertes características covalentes(27) ha motivado la investigación sobre la posible existencia de carbonilos de lantánido y de compuestos organometálicos con características total o parcialmente covalentes.

La técnica de aislamiento por matrices, es muy poderosa en la síntesis y estudio, especialmente por infrarojo, de moléculas de alta inestabilidad(28). El espectro de infrarojo de los carbonilos metálicos, ha sido sistemáticamente estudiado en virtud de que refleja cualitativamente el grado de traslape entre el metal y el monóxido de carbono.

En 1973, Slater y sus colaboradores(29) prepararon carbonilos de Nd e Yb por el método de co-deposición (30). El Nd se considera un lantánido típico con su estado de oxidación estable de 3+ y es semejante física y químicamente a los demás lantánidos, por otra parte, el Yb es un lantánido atípico(31) con un estado de oxidación estable de 2+ y semejante física y químicamente a los metales alcalino-térreos.

El espectro de infrarojo del posible carbonilo de Nd, utilizando una concentración del 10% de CO en Argón, muestra (Fig 13) además de las bandas a 2138 cm^{-1} y 2092 cm^{-1} atribuidas al CO, seis absorciones atribuidas a la vibración metal-Carbono, después de aumentar la temperatura, las bandas se van consecutivamente traslapando mostrando un incremento en la

banda de 1990cm^{-1} .

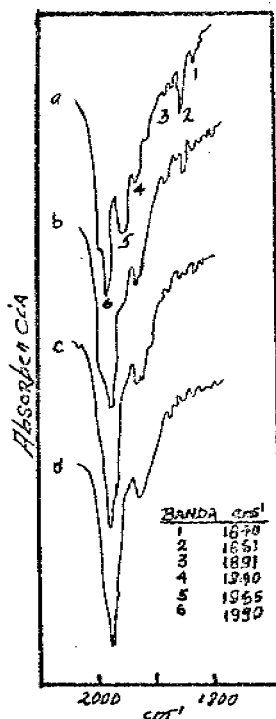


Fig 13 (3).

Utilizando una concentración de CO del 3.3% el espectro de infrarojo muestra que las bandas que se presentan a baja frecuencia son más fuertes que las que se tienen a alta frecuencia, pero a semejanza con el caso anterior el calentamiento trae consigo un aumento en la banda de 1990cm^{-1} . (Fig 14)

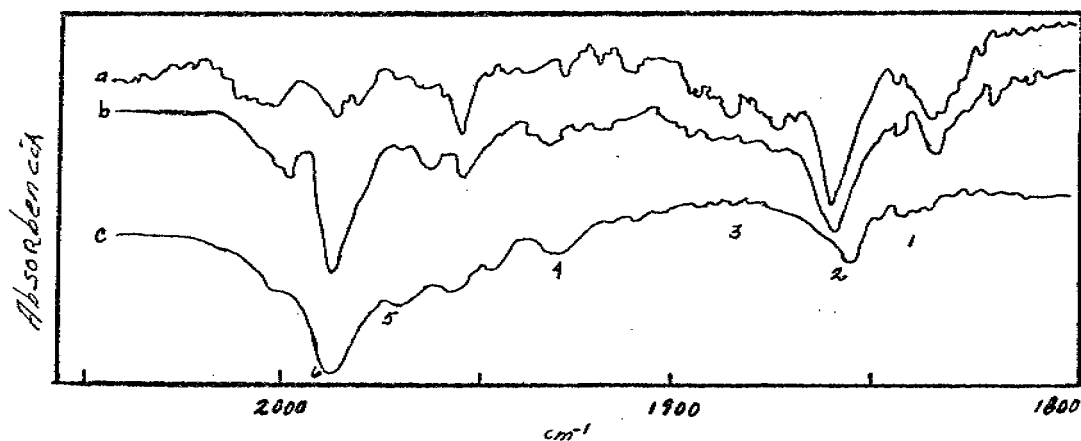


Fig 14 (3).

Por comparación con la frecuencia de vibración de otros carbonilos metálicos, se postula que la banda de 1990cm^{-1} corresponde al $\text{Nd}(\text{CO})_6$ y las bandas de frecuencias menores, corresponden a carbonilos parcialmente coordinados. La diferencia entre los espectros provenientes de reacciones con diferente concentración de CO son congruentes con la suposición anterior.

El espectro de infrarojo de los posibles carbonilos de Yb muestra seis frecuencias activas, pero no tan definidas como en el caso del Neodimio (Fig 15). No existiendo carbonilos estables de los metales alcalinotérreos, no es posible asignar una estequiometría, postulándose exclusivamente su existencia.

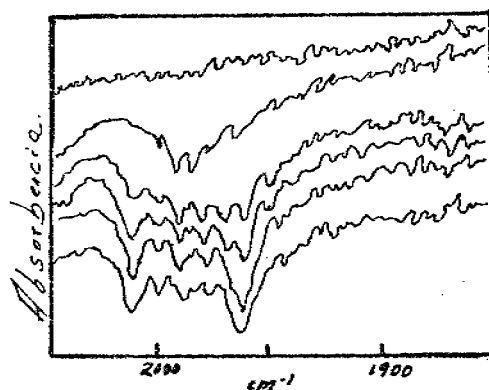


Fig 15 (3)

Las evidencias más importantes sobre la posible participación de los orbitales 4f en el enlace químico, corresponden a la síntesis de compuestos organo-lantánidos con ligandos sigma donadores.

La reacción:(3)



Ln= Gd, Ho, Er, Gd.

R= Me, Ph, $\text{C}\equiv\text{CPh}$.

Produce una serie de compuestos con propiedades químicas que presentan propiedades fuertemente covalentes.

Los complejos presentan en el infrarojo bandas a 3100, 1440, 1010, 780 cm^{-1} características de los ligandos pentahapto-ciclopentadienilo (32). Los derivados metilados presentan una banda a 1190 cm^{-1} proveniente de la deformación simétrica del metilo, siendo característica a la unión metal-metilo, los complejos fenilados presentan la frecuencia C-H "bending" fuera del plano desplazada, lo que es común a los complejos fenilados.

Los espectros visibles son más indicativos de la participación de los orbitales 4f en el enlace químico. En todos los casos se presenta una banda de transferencia de carga que se origina en el ultravioleta y termina en el visible, lo cual es indicativo de al menos alguna interacción no-iónica.

La banda de transferencia de carga, se desplaza a mayor energía como el poder reductor del ligando decrece. Comparando el espectro visible del $\text{Cp}_2\text{HoC}\equiv\text{CPh}$ con el del homólogo bis-fenilacetileno se presenta la banda más desplazada hacia el visible en el último complejo, lo cual es evidente desde el punto de vista de que

de que dos ligandos aumentan más fuertemente la densidad electrónica transferida al lantánido.

En los espectros de los fenilacetiluros de Er y Ho, se presentan bandas "hipersensibles" a 381 y 455 nm respectivamente, sin desplazamiento de la posición original en los cloruros respectivos (Fig 16). El origen de estas bandas hipersensibles se ha explicado en función de la polarizabilidad no-homogénea del solvente(33), a cambios en la simetría del ion lantánido (34), recientemente, se ha postulado que además de los efectos simétricos, las bandas hipersensibles se pueden relacionar a participaciones covalentes de la unión ligando-lantánido.(35). En el caso particular de los Cp_2LnR la presencia de bandas hipersensibles no es explicable por cambio en la simetría, ya que ella es prácticamente idéntica en el cloruro que en el derivado de finilacetileno. Los derivados fenilados y metílicos de Er y de Ho no presentan bandas hipersensibles, pero esto es explicable desde el punto de vista, de que la donación sigma es mayor en el fenil-acetileno que en fenilo ó metilo.

Los valores de susceptibilidad magnética de los Cp_2LnR dependen de la temperatura, contrario a lo que ocurre prácticamente en todos los compuestos de lantánidos. (Tabla 1). Se ha establecido, que la no variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura es debida al perfecto "encubrimiento" de los electrones 4f por los orbitales llenos 5s y 5p; la variación del valor de susceptibilidad magnética con la temperatura se explica por cambio en el momento orbital angular y por lo tanto la posible participación 4f en el enlace químico.

Tabla 1. Variación de la Susceptibilidad Magnética con la Temperatura.

| Compuesto | M. B. (295°K) | M. B. (195°K) | M. B. (77°K) |
|-------------------------------------|------------------|------------------|-----------------|
| Cp_2ErCH_3 | 9.41 | 9.37 | 8.95 |
| Cp_2YbCH_3 | 4.15 | 3.99 | 3.57 |
| Cp_2YbPh | 3.86 | 3.75 | 3.47 |
| $\text{Cp}_2\text{HoC CPh}$ | 10.14 | 10.00 | 9.85 |
| CpHo(C CPh)_2 | 10.48 | 10.45 | 10.11 |
| Cp_3Er | 9.45 | 9.44 | 9.45 |
| Cp_3Yb | 4.00 | 4.00 | 4.00 |
| Cp_2HoCl | 10.30 | 10.30 | |
| $\text{CpErCl}_2 \cdot 3\text{THF}$ | 9.68 | 9.68 | |

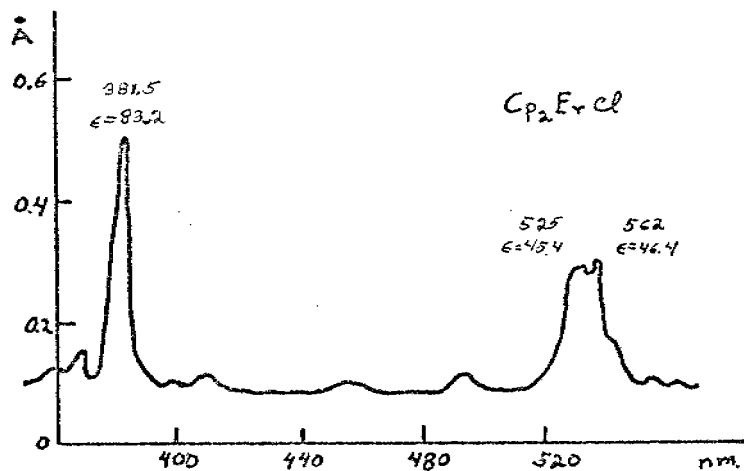


Fig. 16a. Espectro visible de Cp_2ErCl (3).

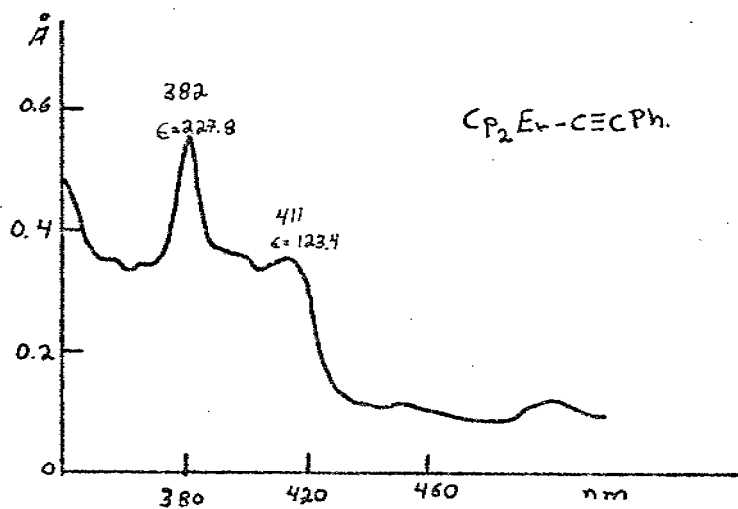
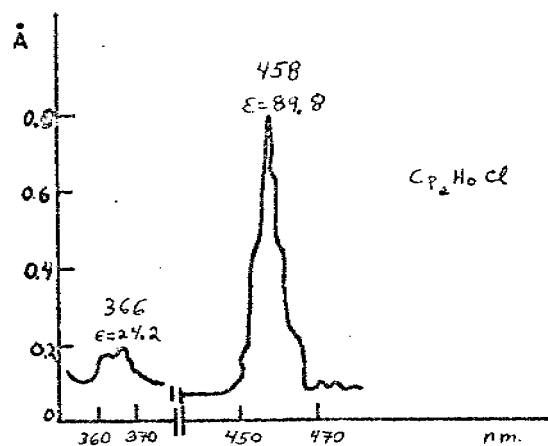
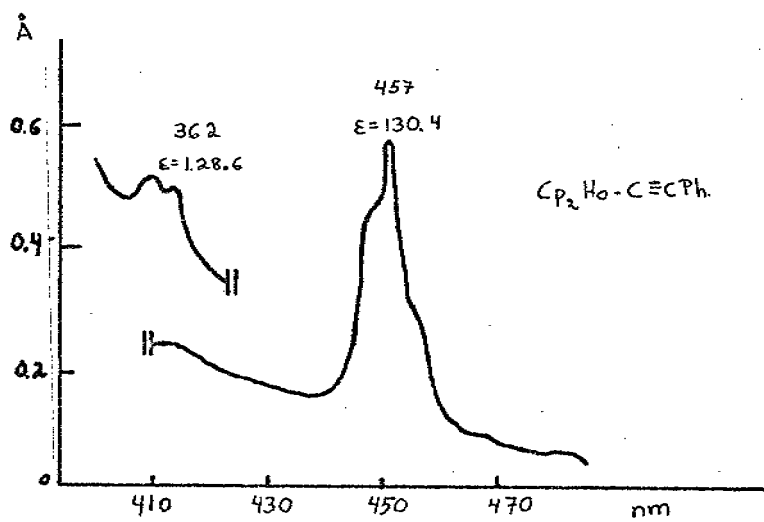


Fig 16a'. Espectro visibe de $\text{Cp}_2\text{ErC}\equiv\text{CPh}$.



Fig=Espectro visible de Cp_2HoCl (3)



Fib 16b'. Espectro visible de $\text{Cp}_2\text{Ho}(\text{C}\equiv\text{CPh})$ (3)

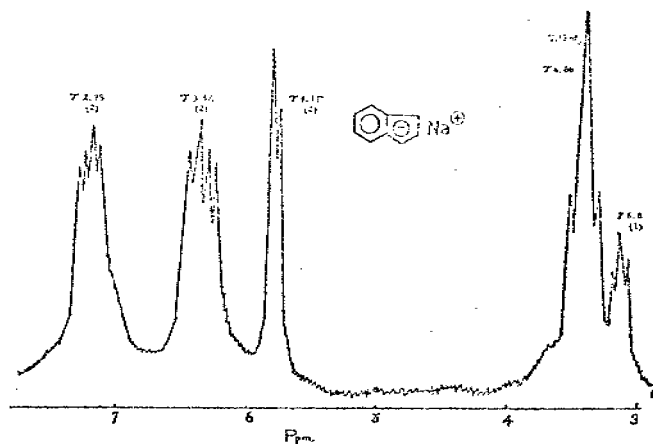
Las evidencias de covalencia más importantes corresponde a los estudios por resonancia magnética nuclear de los tris-indenil lantánidos (36). Los indenil derivados metálicos se pueden comportar de manera iónica ó covalente, en este último caso por participación π del anillo de cinco miembros o por unión sigma al carbono uno.

Los espectros de resonancia magnética nuclear para sistemas iónicos o π siguen un patrón tipo A_2X , los sistemas sigma generan un patrón tipo ABX (Tabla 2), como en el compuesto no fluxional $(C_5H_5)Fe(CO)_2$ (1-indenil)(37), *(38)

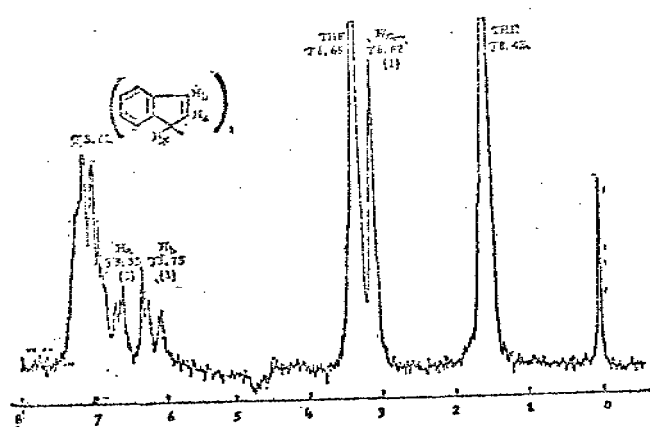
Los tris indenil lantánidos, no presentan facilidades para su estudio por resonancia magnética nuclear, pero es factible obtener los espectros para Sm(III) y La(III). El espectro del derivado de Samario muestran un patrón de fragmentación tipo ABX y el de Lantano tipo AX_2 , el sistema ABX da indicación clara de la naturaleza sigma covalente de la unión. (Fig 17),

La naturaleza sigma del derivado de Samario respecto al derivado iónico de Lantano, se puede explicar por el hecho de que Samario (III) es un ácido fuerte comparativamente a Lantano(III) que es un ácido débil. (39).

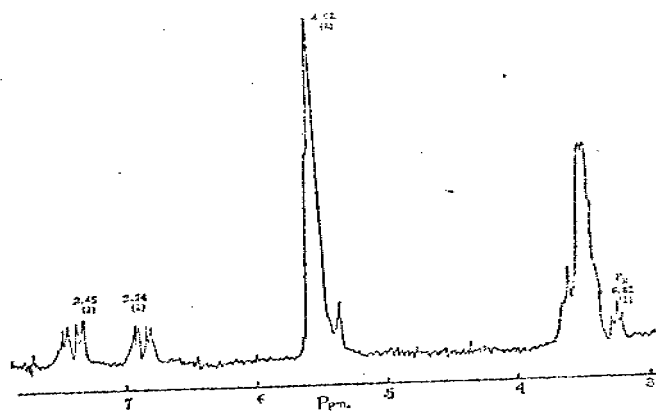
Las evidencias de covalencia en Lantánidos, corresponden fundamentalmente a uniones sigma, lo que es lógico ya que para que exista una unión con los orbitales 4f, es necesario tener un sistema altamente penetrante, lo que no ocurre en los ligandos



Espectro de RMN para NaC_9H_7 en THF-d_8 a 25°



Espectro de NMR para $\text{Sm}(\text{C}_9\text{H}_7)_3 \cdot \text{THF}$ en THF-d_8 a 25°



Espectro de RMN para $\text{La}(\text{C}_9\text{H}_7) \cdot \text{THF}$ en THF-d_8 a 25°

Tabla 2.- Datos de NMR (H^1) para algunos indenil derivados iónicos ó covalentes.

| Compuesto | (Ha) | (Hx) | (Hb) | (Hc.) |
|--------------------------|-------------------|---------------------|------|-------|
| Na(indenil) | 4.17 (doblete) | 6.80 (triplete) | 3.62 | 2.75 |
| Fe(indenil) ₂ | 5.39 (doblete) | 5.95 (triplete) | 3.09 | 3.09 |
| Ru(indenil) ₂ | 5.11 (doblete) | 5.41 (triplete) | 3.39 | 3.34 |
| CpFe(indenil) | 5.25 (doblete) | 6.11 (triplete). | 3.22 | 2.59 |

A.- Generalidades. Información obtenida de un espectro de masas.

Los estudios por espectrometría de masas en los compuestos organometálicos, y de un gran número de compuestos inorgánicos, han tenido un enorme incremento en los últimos años, la utilidad de estos estudios desde la determinación directa del peso molecular de los compuestos, hasta los estudios sobre energías de unión, así como la síntesis de compuestos de alta inestabilidad, han demostrado la utilidad de la espectrometría de masas como un arma importante para el químico inorgánico.

La información más simple obtenida de un espectro de masas es el peso molecular: en compuestos inorgánicos y especialmente de coordinación, en muchos casos el ion molecular no es observado, y la determinación del mismo no es fácil de obtener, aunque es posible su cálculo con una aproximación de una u.m.a., a través de la detección del ion metaestable correspondiente de la descomposición del ion molecular, utilizando un espectrómetro de alta resolución. (40).

En muchos casos tanto en compuestos organometálicos como en complejos no organometálicos además del ion molecular se detectan iones que corresponden a estructuras poliméricas. Por ejemplo, el espectro de masas del $\text{Ni}(\text{acac})_2$ muestra fragmentos debidos a estructuras diméricas y triméricas(41). Los complejos formados por bases de Schiff que por métodos químicos, espectrales y magnéticos se han propuesto como monoméricos, la espectróme-

tría de masas ha demostrado que en algunos casos se trata de entidades poliméricas(Ej:42, 43)

La obtención de un patrón de fragmentación mediante la detección de iones metaestables, es de gran utilidad en la comprensión cualitativa del enlace y la naturaleza química del compuesto estudiado.

La espectrometría de masas, proporciona información cualitativa sobre la fuerza de los enlaces químicos y mediante la obtención de los potenciales de ionización a los que aparecen los diferentes fragmentos se obtienen relaciones cuantitativas de la estabilidad y existencia de enlaces químicos, hechos de alta importancia en química inorgánica de coordinación no-organometálica(44, 45).

Los rearrreglos, frecuentes en compuestos que contienen CF_3 , y la postulación de uniones metal-fluor son altamente indicativos de la preferencia iónica ó covalente de las uniones existentes en los compuestos inorgánicos.(46)

Los cambios en los estados de oxidación de los metales que se observan en los espectros de los compuestos de coordinación, son altamente indicativos de la estabilidad de los diferentes estados de oxidación.(47)

La estructura de los diferentes iones formados, tan criticada últimamente, y en muchos casos justificadamente, es indicativa en algunos casos y con reservas de la naturaleza de los fragmentos y proporciona información sobre las posibilidades de

coordinación del metal.

Los estudios de espectrometría de masas de los compuestos inorgánicos, en la mayoría de los casos, corresponden al sistema organometálico, esto es debido fundamentalmente a la alta volatilidad y consecuente facilidad de obtención de los espectros. Por otra parte también es debido a que la espectrometría de masas, se ha considerado tradicionalmente como una espectrometría orgánica y de ahí que las personas capacitadas en la investigación e interpretación de los espectros de masas sean en su mayoría más cercanas al campo de la química orgánica que a la química inorgánica,

Los compuestos de coordinación no-organometálicos en general presentan bajas volatilidades, especialmente aquellos que tienen fuerte carácter iónico, esto ha dificultado el estudio por espectrometría de masas de los mismos, no obstante, la técnica de introducción directa ha abierto la posibilidad de estudio para multitud de complejos,

La baja volatilidad, hace que se utilicen altas temperaturas y se presenten posibilidades de descomposición térmica en los complejos (48), Frazer y sus colaboradores han estudiado la influencia de la temperatura sobre los espectros de masas de quelatos de metales de transición y han encontrado significativas diferencias para el espectro del mismo compuesto conforme varía la temperatura, la posibilidad de formación de iones a una mayor m/e que el ion molecular se incrementa con la temperatura, así, la presencia de un ion no acomplejado con posibilidades donadoras, puede dar lugar a arreglos obteniéndose resultados incorrectos respecto a la estructura del complejo.

B. - Espectrometría de masas en β -dicetonatos de metales de transición "d".

El primer trabajo reportado sobre espectrometría de masas en β -dicetonatos de metales de transición "d", fue realizado por McLafferty en 1957 (49).

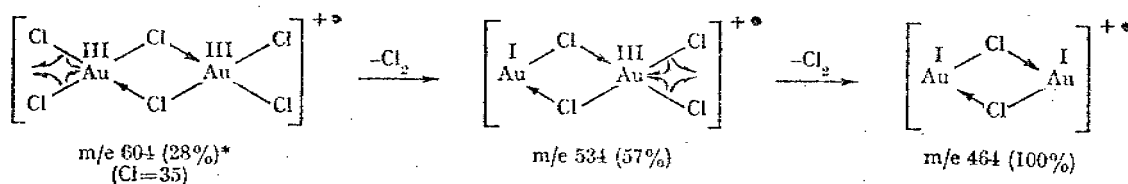
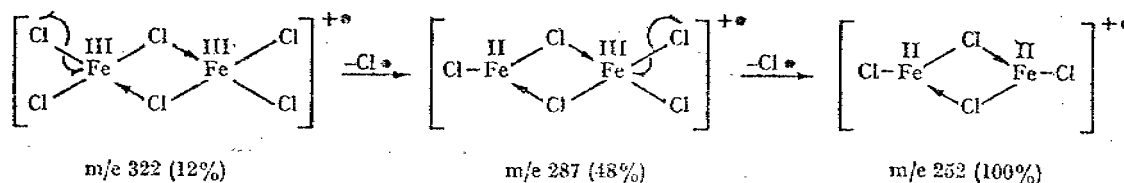
Las primeras investigaciones sistemáticas, fueron llevadas a cabo en 1966 (41) por MacDonald y Shannon, quienes obtuvieron y estudiaron los espectros de masas de un gran número de β -dicetonatos de los elementos de transición "d"; encontraron que el pico más abundante generalmente corresponde a estructuras monoméricas pero que en algunos casos, especialmente con bis-acetilatonatos se observan picos de poca intensidad correspondiendo a formas diméricas y triméricas de los complejos.

En los espectros de masas, se suelen presentar muy pequeñas cantidades de picos correspondientes a fragmentos con número par de electrones en comparación con los fragmentos con número non de electrones, Generalmente, se presenta que los fragmentos con número non de electrones pierden fragmentos nones y los iones con número par de electrones pierden fragmentos pares.

Los espectros de masas de muchos compuestos de coordinación se pueden explicar mejor, si se plantean cambios en el estado de oxidación del metal central, mismos que ocurren durante las reac-

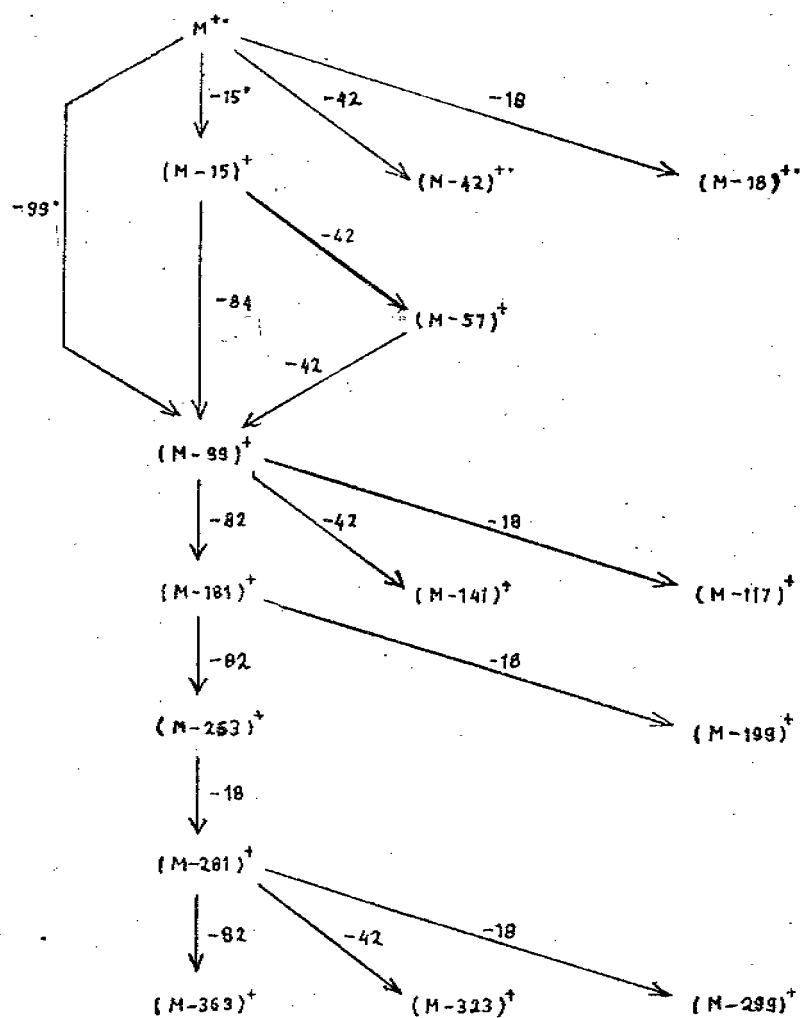
ciones de disociación de los iones, un radical tipo $[X-M-Y]^+$ con M en estado de oxidación m, puede perder un radical Y., generando el ion positivo $[X-M]^+$, equivalente al radical $X-M^+$ donde M se encuentra en un estado de oxidación (m-1), suponiéndose el paso de un electrón de X al átomo metálico (47). Alternativamente, el ion original, puede perder una molécula neutra $[XY]$ generando $[M]^+$ con M en estado de oxidación (m-2).

Evidencias de lo anterior se presentan en los patrones de fragmentación, que mediante la presencia de iones metaestables, se obtienen de los dímeros de Cloruro de Oro (III) y cloruro de Hierro (III), la diferencia en los patrones se atribuye fundamentalmente a la estabilidad de Fe(II) y a la inestabilidad de Oro(II)(47):

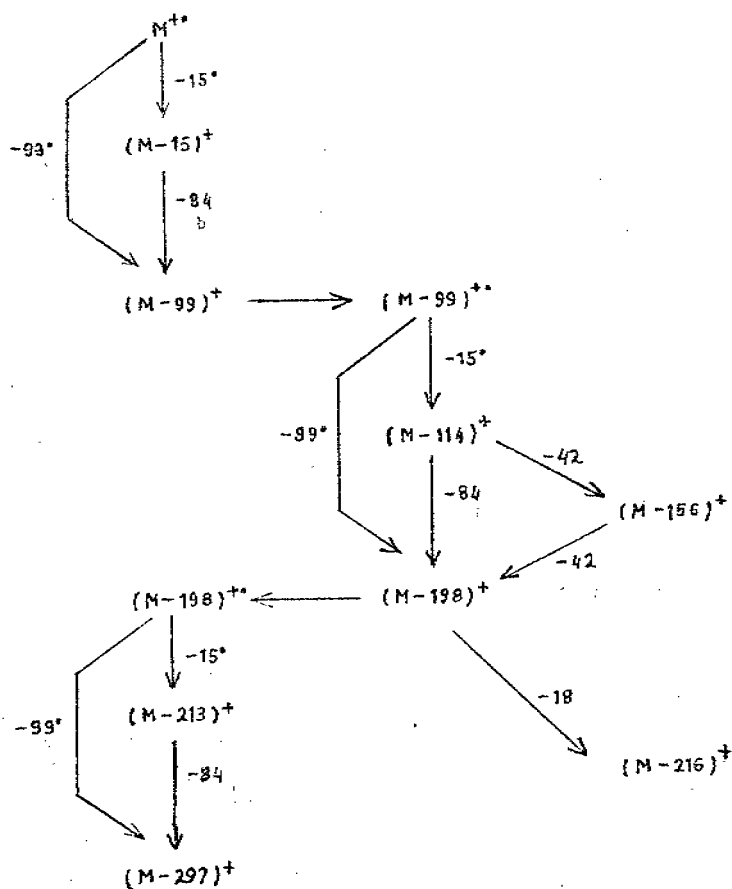


Los acetilacetatos de Fe(III) y de Al(III) producen abundantes iones tipo $[ML_2]^+$, pero solo el complejo de Fe da lugar a iones $[ML]^+$, lo que se atribuye a la estabilidad del Fe(II) y la no ocurrencia de AIL debida a la inestabilidad del estado de oxidación (II) en Aluminio.

Dependiendo de la facilidad o imposibilidad que tengan los iones metálicos para variar su estado de oxidación, se han propuesto dos patrones de fragmentación diferentes (Esquemas 1 y 2) (41)



Esquema (1)



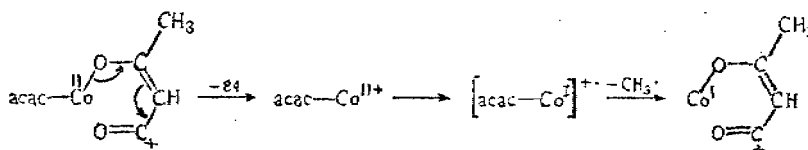
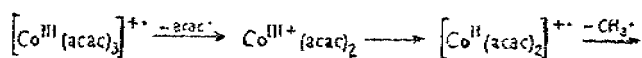
Esquema 2

La relación entre la presencia o ausencia de fragmentos provenientes de cambios en el estado de oxidación del metal con el comportamiento químico normal del metal, es sin lugar a dudas una sobre simplificación, pero en general, los hechos experimentales concuerdan con la suposición anterior, así, en los espectros de masas de $Ti(acac)_3$ y $V(acac)_3$ se detectan fragmentos

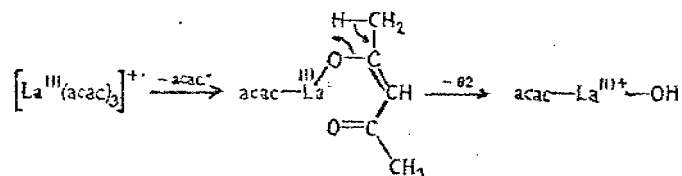
que supuestamente contienen al metal en estado de oxidación 4+, por otra parte, en los espectros de masas de $Mn(acac)_3$, $Fe(acac)_3$, y $Co(acac)_3$ se presentan fragmentos que contienen al metal en estado de oxidación 2+ y en el espectro de $Cr(acac)_3$ los picos que corresponden al estado de oxidación Cr(IV) están ausentes y los característicos a Cr(II) son muy pequeños, explicándose lo anterior en relación a la química de Cr(III), mucho más estable que Cr(II) que Cr(IV).

Bancroft ha sugerido (50), que la intensidad de los picos debidos a [Ion molecular-acac- $\cdot CH_3$] y [Ion molecular-2acac] es paralela a la facilidad como el estado de oxidación 3+ del metal se puede reducir.

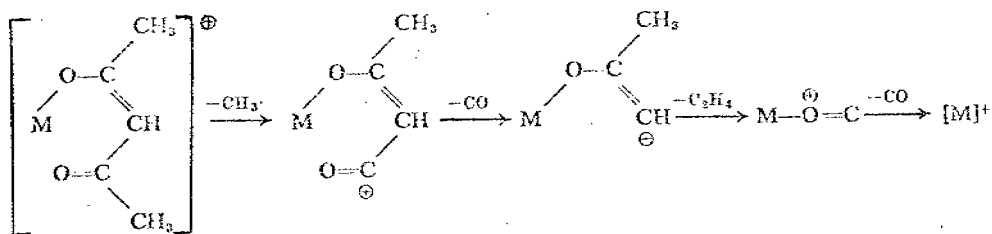
El Cobalto presenta una estabilidad química suficientemente grande en los estados de oxidación (II) y (I) por lo que el patrón de fragmentación que se presenta es:



A diferencia de Cobalto, el único estado de oxidación estable de Lantano es La(III), por lo que el patrón de fragmentación de $\text{La}(\text{acac})_3$ es diferente al de $\text{Co}(\text{acac})_3$, postulándose la no variación en el estado de oxidación mediante la permanencia de la unión Lantano-Oxígeno.



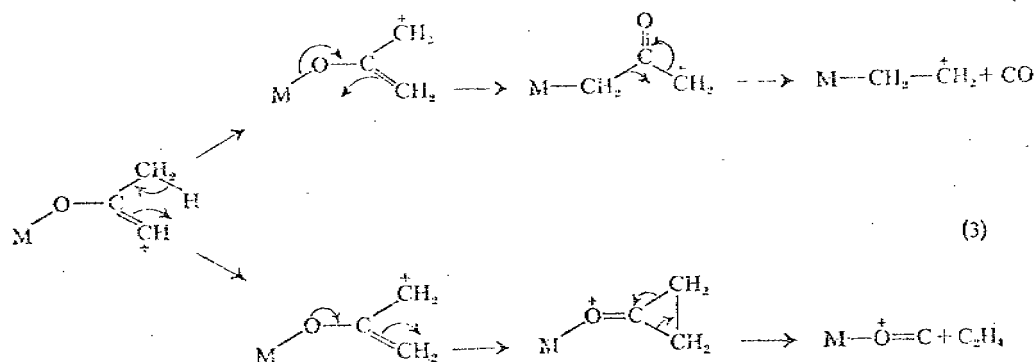
La descomposición de Metal(acac), en algunos tris y bis acetil acetatos ocurre mediante la pérdida inicial de un CH_3 y las subsecuentes de CO , C_2H_4 y CO :



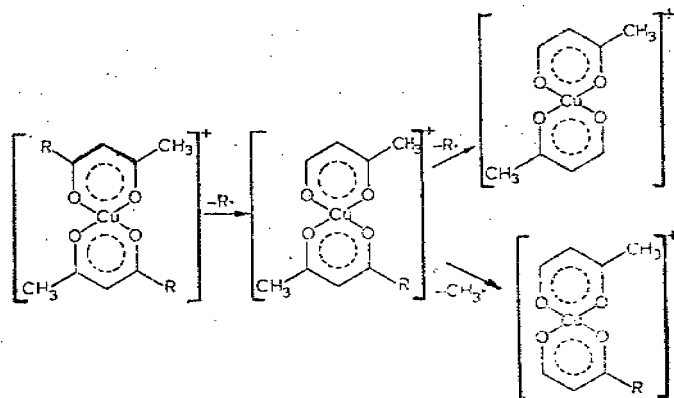
Las eliminaciones propuestas de C_2H_4 y de CO , no son distinguibles mediante la presencia de iones metaestables ni en los espectros de baja resolución, los estudios por espectrometría de alta resolución, han revelado que los iones $\text{M}+28$ son tanto MCO como MC_2H_4 , lo que indica que la descomposición de $\text{M}(\text{C}_3\text{H}_4)$.

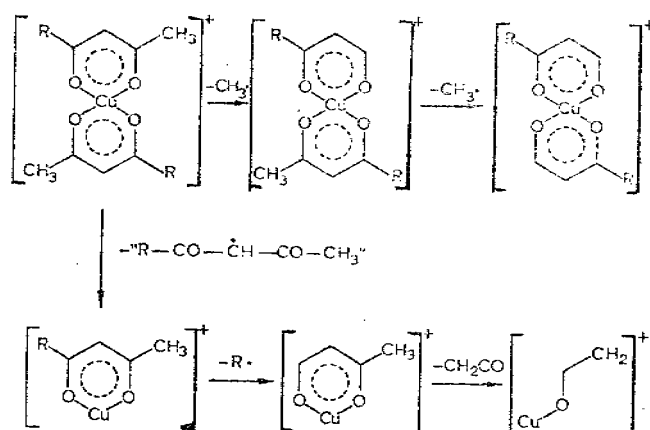
ocurre por eliminaciones competitivas de fragmentos neutros, siendo dependiente de la energía de unión Metal-Oxígeno y de la estabilidad del ion formado Metal-C₂H₄. El mecanismo que se plantea es:

(51).



Los β -dicetonatos alquil sustituidos, generan patrones de fragmentación semejantes a los de los acetyl acetonatos, Holtzclaw (52) obtuvo los espectros de masas de algunos 1-metil-3 alquil 1,3 dicetonatos de Cu(II), proponiendo el siguiente patrón de fragmentación:





La intensidad de los picos en los espectros de masas está en función del radical que presenta la β -dicetona, indicando que como la estabilidad del radical alquílico aumenta ($\text{CH}_3 < \text{CH}_2\text{CH}_3 < \text{CH}(\text{CH}_3)_2 < \text{C}(\text{CH}_3)_3$), el número de fragmentos que contienen el metal y el grupo alquílico descende.

Sasaki y sus colaboradores(53) han encontrado una relación entre la electronegatividad del metal y la estabilidad del complejo y han clasificado los acetil acetonatos metálicos en tres grupos, A, B, C, dependiendo del patrón de fragmentación que generan sus espectros de masas. Los espectros de masas de los β -dicetonatos del grupo A (Electronegatividad entre 1.5 y 1.6) producen iones moleculares abundantes. Los del grupo B (Electronegatividad entre 1.6 y 1.8) presentan el fragmento [ion molecular - un ligando] más

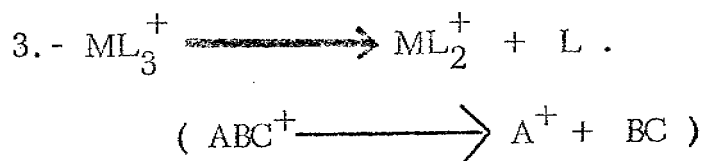
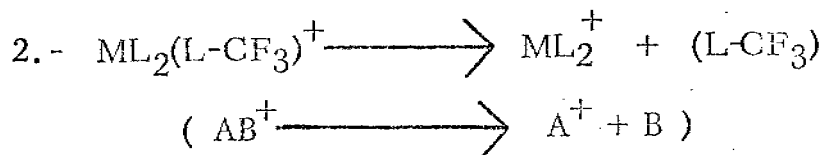
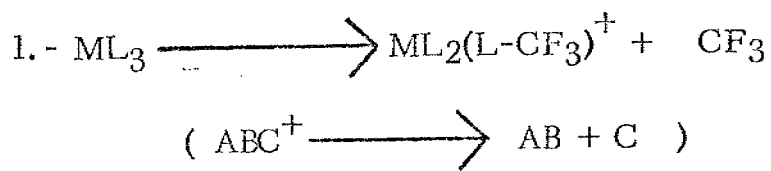
abundante que el ion molecular y por último, los del grupo C (Electronegatividad mayor a 1.8) solamente generan picos debidos a acetyl acetona. (Tabla 2), la estabilidad del complejo y por lo tanto la clasificación anterior varían con la presencia de grupos electro-atrayentes que aumentan la estabilidad del complejo y por lo tanto favorecen la presencia de iones que contienen al metal.

| <u>Metal</u> | <u>Electronegatividad</u> | <u>Clasificación.</u> |
|--------------|---------------------------|-----------------------|
| Be | 1.5 | A |
| Al | 1.5 | A |
| V | 1.6 | A |
| Zn | 1.6 | A |
| Cr | 1.6 | B |
| Co | 1.8 | B |
| Fe | 1.8 | B |
| Ni | 1.8 | C |
| Mo | 1.8 | C |
| Cu | 1.9 | C |
| Pt | 2.2 | A |
| Pd | 2.2 | C. |

C.- Espectrometría de masas en β -dicetonatos de metales de transición "d" que contienen el grupo CF_3 .

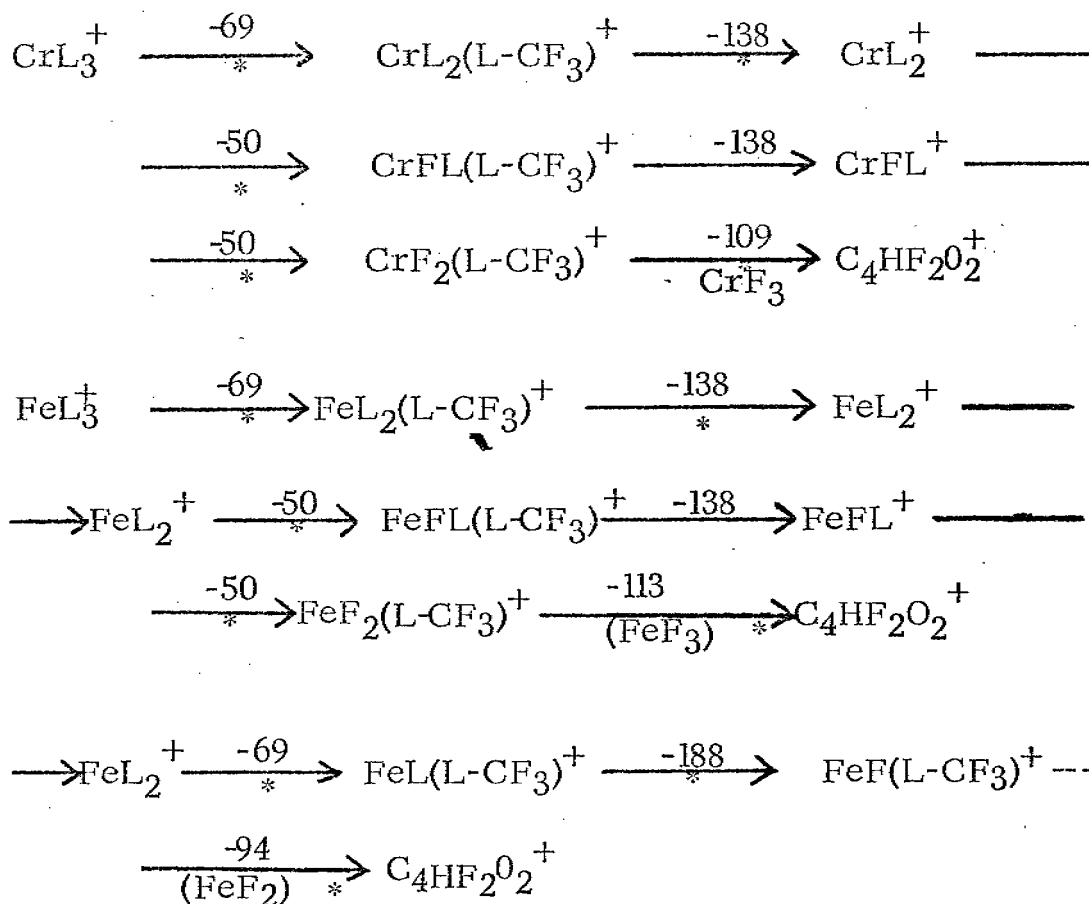
Los espectros de masas de los complejos de 1,1,1, tri-fluoroacetilacetona y 1,1,1,5,5,5, hexafluoroacetilacetona, son muy semejantes a los de los acetilacetatos; la principal diferencia se presenta en la más extensa fragmentación de los complejos que contienen el grupo CF_3 generándose pérdidas de CF_2 con rearrreglos del flúor formándose la unión metal-flúor. (51,52).

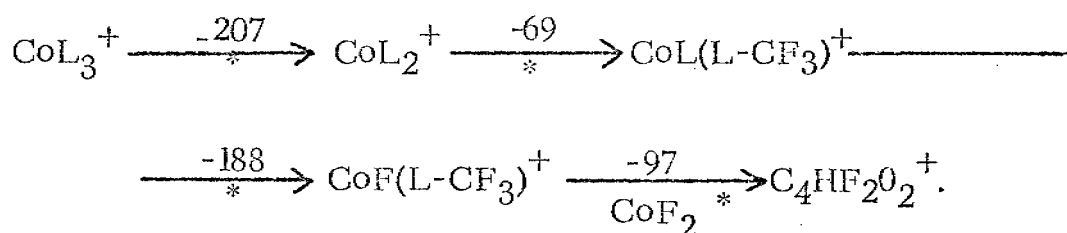
Se ha sugerido (54) que la descomposición general de los β -dicetonatos que contienen el grupo CF_3 ocurre mediante disociaciones consecutivas, siguiendo el siguiente esquema:



Los procesos de cambio en el estado de oxidación del ion metálico, son muy frecuentes en los espectros de masas de los β -dicetonatos fluorados, se han presentado evidencias (55) de que la reducción está acompañada por la eliminación de fragmentos con número non de electrones a partir de fragmentos pares.

La descomposición que ocurre para $\text{Co}(\text{HFA})_3$, $\text{Cr}(\text{HFA})_3$ y $\text{Fe}(\text{HFA})_3$ sigue el esquema:





La mayoría de las fragmentaciones postuladas, se encuentran sustentadas por la presencia de iones metaestables. Existe incertidumbre acerca de la existencia de iones metaestables resultantes de la expulsión de un fragmento de 138 u.m.a. proveniente de $\text{MFL(L-CF}_3\text{)}^+$, ya que en la región de aparición de dicho metaestable es la misma que la del ion metaestable proveniente del rearrreglo $\text{MFL}^+ \longrightarrow \text{MF}_2(\text{L-CF}_3)^+$ y se encuentra enmascarada por dichos metaestables. Sin embargo, la pérdida de 138 u.m.a. se observa en el paso de $\text{ML}_2(\text{L-CF}_3)^+$ a ML_2^+ , lo cual es análogo a la producción de MFL^+ a partir de $\text{MFL(L-CF}_3)^+$ por lo cual es razonable la postulación de la fragmentación anterior.

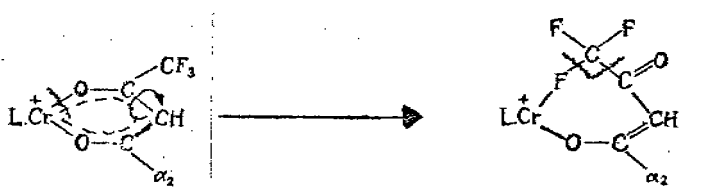
La mayor fragmentación que ocurre en los β -dicetonatos fluorados respecto a los acetyl acetatos y sus derivados no fluorados se debe fundamentalmente a:

1.- El descenso en la intensidad relativa del ion molecular, debida fundamentalmente a la debilidad del enlace C-CF₃

2.- La generación de iones relativamente estables, provenientes de la formación de enlaces fuertes metal-fluór.

Los potenciales de aparición de los iones moleculares, son consistentes con el primer postulado (44), igualmente, los iones provenientes de la pérdida de CF_3 son siempre considerablemente más intensos que los que corresponden a la pérdida radical metilos, siendo estos últimos en la mayoría de los casos no detectados.

La eliminación de un radical neutro, como CF_2 , L-F , CH_2CO , produce cambio en el estado de oxidación del ion metálico. La pérdida de CF_2 es un fenómeno común a los espectros de masas de los trifluoroacetilacetatos metálicos. El mecanismo que se postula para explicar dicha pérdida es: (50).



El CF_2 es una especie par-electrónica, y es preferencialmente eliminado a partir de una entidad par-electrónica, por lo anterior, es explicable que la eliminación de un CF_2 a partir del ion molecular no ha sido observada para ninguno de los tris quelatos metálicos ya que el ion L_3M^+ es una especie nonelectrónica

La formación de enlaces metal-flúor, se encuentra confirmada por la observación de iones metaestables provenientes de la eliminación de fluoruros metálicos neutros. En los espectros de masas de los hexafluoroacetilacetonatos de Cr(III), Fe(III) y Co(III) (46) se presentan eliminaciones que corresponden a CrF_3 , CoF_2 , FeF_3 y FeF_2 estequiométricamente congruentes con la química de los metales de que provienen.

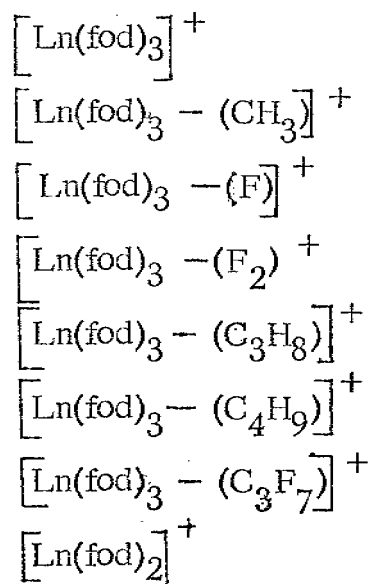
D. - Espectrometría de masas en β -dicetonatos de Lantánido.

Las investigaciones por espectrometría de masas en los β -dicetonatos de lantánido, se han centrado fundamentalmente en los usos analíticos de esta técnica espectrométrica (8, 9, 56, 57, 58.), la mayoría de los β -dicetonatos estudiados corresponden a los ligandos 1,1,1,2,2,3,3, heptafluoro-7,7-dimetil-4,6 octanodiona y a 2,2,6,6, tetrametil-3,5, heptanodiona siendo estudiados preferencialmente por la técnica de ionización química, ya que el número de fragmentos obtenidos por este método es menor, y más conveniente para fines analíticos, que los que se obtienen por ionización electrónica.

Los patrones de fragmentación para los β -dicetonatos de lantánidos, preliminarmente se postulan como semejantes a los de los metales de transición "d" (57).

Los trabajos de investigación no han sido exhaustivos, no teniéndose a la fecha un patrón de fragmentación completo para los β -dicetonatos fluorados de lantánidos.

Los fragmentos que se presentan en el espectro de masas de $\text{Ln}(1,1,1,2,2,3,3\text{-heptafluoro-7,7,-dimetil-4,6 octano-diona})_3$ ($\text{Ln}(\text{fod})_3$) son: (8)



Existen algunos otros reportes de investigaciones sobre los fragmentos obtenidos en los espectros de masas de los β -dicetonatos de lantánidos. Belcher y sus colaboradores (6) obtuvieron el espectro de masas de $\text{Ho}(2,2,6,6\text{-tetrametil-3,5,-heptanodiona})_3$, $\text{Ho}(\text{thd})_3$; reportando los siguientes fragmentos:

| m/e | Intensidad relativa | Ion |
|-----|---------------------|---|
| 714 | 27.2 | $\text{Ho}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3^+$ |
| 657 | 100,0 | $\text{Ho}(\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}_6)^+$ |
| 531 | 7718 | $\text{Ho}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2^+$ |
| 474 | 8.0 | $\text{Ho}(\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{O}_4)^+$ |
| 348 | 3.2 | $\text{Ho}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)^+$ |
| 184 | 17.2 | $(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2)^+$ |
| 127 | 27.4 | $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2)^+$ |
| 57 | 89.5 | $(\text{C}_4\text{H}_9)^+$ |

Siendo interesantes los fragmentos correspondientes a m/e 657 y m/e 474 correspondientes a la pérdida de $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, lo que se puede relacionar a la fortaleza de la unión Ho-Oxígeno.

Finalmente, se han reportado los espectros de masas de β -dicetonatos octacoordinados de Y y de tierras raras, tal como $\text{Cs}[\text{Y}(\text{HFA})_4]$, siendo compuestos que sorpresivamente subliman al aire, sin descomposición, a una temperatura entre 180 y 230°C.

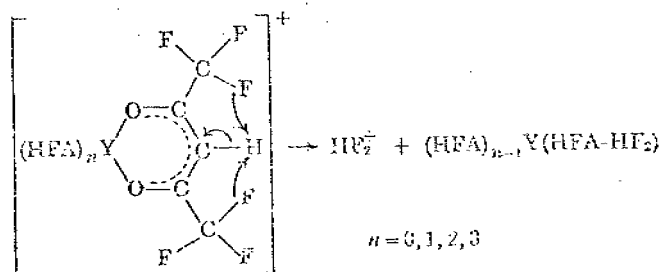
Los fragmentos que se detectan son: (6)

Fragmentos

Intensidad.

| | |
|---|-------------|
| $\text{Cs} \left[\text{Y}(\text{HFA})_4 \right]^+$ | Muy débil |
| $\left[\text{Y}(\text{HFA})_4 \right]^+$ | Débil |
| $\text{Cs} \left[\text{Y}(\text{HFA})_3 \right]^+$ | Fuerte |
| $\left[(\text{CF}_3\text{CO})\text{Y}(\text{HFA})_3 \right]^+$ | Media |
| $\left[(\text{CO})\text{Y}(\text{HFA})_3 \right]^+$ | Fuerte |
| $\left[\text{Y}(\text{HFA})_3 \right]^+$ | Fuerte |
| $\left[(\text{COCHCOCF}_3)\text{Y}(\text{HFA})_2 \right]^+$ | Fuerte |
| $\left[\text{Y}(\text{HFA})_2 \right]^+$ | Fuerte |
| $\left[(\text{COCHCOCF}_3)\text{Y}(\text{HFA}) \right]^+$ | Media. |
| $\left[\text{Cs}(\text{HFA}) \right]$ | Débil |
| $\left[\text{Y}(\text{HFA}) \right]$ | Débil. |
| $\left[\text{H}(\text{HFA}) \right]^+$ | Media. |
| $\left[\text{Cs} \right]^+$ | Muy fuerte |
| $\left[\text{CF}_3 \right]^+$ | Muy fuerte |
| $\left[\text{HF}_2 \right]^+$ | Muy fuerte. |

El fragmento tentativamente asignado como HF_2^+ resulta de la fragmentación (6)



PARTE EXPERIMENTAL:

La ausencia de reportes de investigación, tendientes a la obtención de un patrón de fragmentación para β -dicetonatos fluorados de Lantánidos, y en general para cualquier β -dicetonato de Lantánido; así como las posibilidades que proporciona la espectrometría de masas en la elucidación de las características de los enlaces químicos y su fortaleza han motivado nuestro interés en la obtención de una serie de β -dicetonatos fluorados de tipo $3(\text{CF}_3\text{COCHCOR})\text{Ln}$ donde R sea una serie de radicales alquílicos con número de carbonos gradualmente crecientes.

El particular interés en la síntesis de los complejos de Eu, se debe fundamentalmente a las características especiales del mismo:

- a.- Su relativa facilidad de obtención
- b.- El Eu(II) es altamente estable, lo cual favorece la generación de patrones con presencia de cambios en el estado de oxidación del metal y la abundancia de iones metaestables.
- c.- El hecho de que el Europio tiene dos isótopos naturales de abundancia semejante (153 y 151), y con una diferencia de dos u.m.a., lo cual facilita la detección de iones que contienen Eu.
- d.- La utilización de β -dicetonatos de Eu(III), como reactivos de desplazamiento en RMN hace que cualquier investigación en el enlace, estructura y propiedades de los complejos ayude a la comprensión de las causas de los desplazamientos en RMN.

Los tri β -dicetonatos sintetizados fueron:

1. - $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$
2. - $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$
3. - $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COCHCOCH}_2\text{CH}_3)_3$
4. - $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COCHCOCH}(\text{CH}_3)_2)_3$
5. - $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COCHCOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$
6. - $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COCHCOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$
7. - $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COCHCOCF}_3)_3$.

Reactivos:

Todos los reactivos, tanto las β -dicetonas como el Eu_2O_3 fueron obtenidas comercialmente y empleados sin posterior purificación.

Síntesis: Los β -dicetonatos fueron sintetizados siguiendo los métodos reportados en la literatura (60), (61).

El método general consiste en la precipitación del hidróxido de Eu(III) a partir de la solución acuosa del EuCl_3 . Posteriormente cantidades estequiométricas del $\text{Eu}(\text{OH}_3)$ y del agente quelante fueron suspendidos en MeOH y fue agitada la suspensión hasta la desaparición completa del hidróxido sólido. Posteriormente se intentó en todos los casos la precipitación del complejo agregando un gran exceso de agua, pero sólo fue posible lo anterior con el $\text{Eu}(\text{Acac})_3$.

con los demás complejos fue necesario efectuar extracciones con diferentes solventes no-polares, la posterior evaporación del solvente y la cristalización del complejo aceitoso que se obtiene en todos los casos.

La síntesis de los complejos es relativamente fácil pero la cristalización y purificación de los mismo reviste grandes dificultades, pues en todos los casos el rendimiento es sumamente pequeño, quedando una gran cantidad de dicetona libre, que en virtud de la gran capacidad que tiene el ion lantanoide de generar compuestos con números de coordinación muy grandes se presenta un equilibrio entre el tris complejo formado y la dicetona libre, lo cual genera aceites de muy difícil cristalización.

Los complejos fueron purificados por consecutivas recristalizaciones de hexano.

La espectrometría de masas y fundamentalmente la obtención del ion molecular es un argumento suficiente para concluir que se sintetizaron realmente los tris β -dicetonatos de Europio (III), anteriormente a la obtención de sus espectros de masas se obtuvieron los espectros de infrarojo de $\text{Eu}(\text{acac})_3$ y $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ siendo congruentes con las bandas reportadas en la literatura.

Los espectros de masas se corrieron primeramente en los Laboratorios de Control del Aire en Austin Texas.

Posteriormente los espectros de masas se obtuvieron en un espectrómetro de masas Hitachi-Perkin-Elmer RMU-7H con introducción directa.

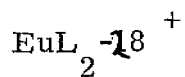
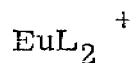
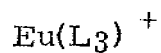
Los espectros obtenidos en el Instituto de Química fueron utilizados para la postulación de los abundantes iones metaestables.

El espectro de masas del complejo derivado de la 7 metil, 24 octanodiona fluorada, no se pudo obtener en el espectrómetro de masas Hitachi-Perkin del Instituto de Química de la U.N.A.M., por lo que no contamos con datos para la postulación de posibles iones metaestables y sólomente reportaremos los fragmentos obtenidos.

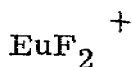
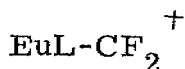
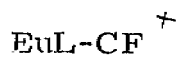
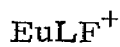
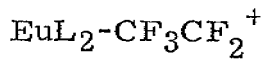
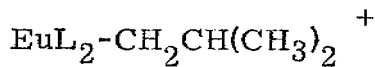
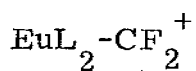
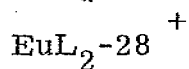
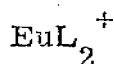
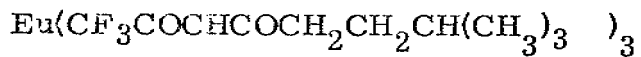
El espectro de masas del acetilacetato de Europio(III) se utiliza para fines de comparación, y reportamos exclusivamente los iones presentes (Este espectro fue obtenido exclusivamente en los Estados Unidos.)

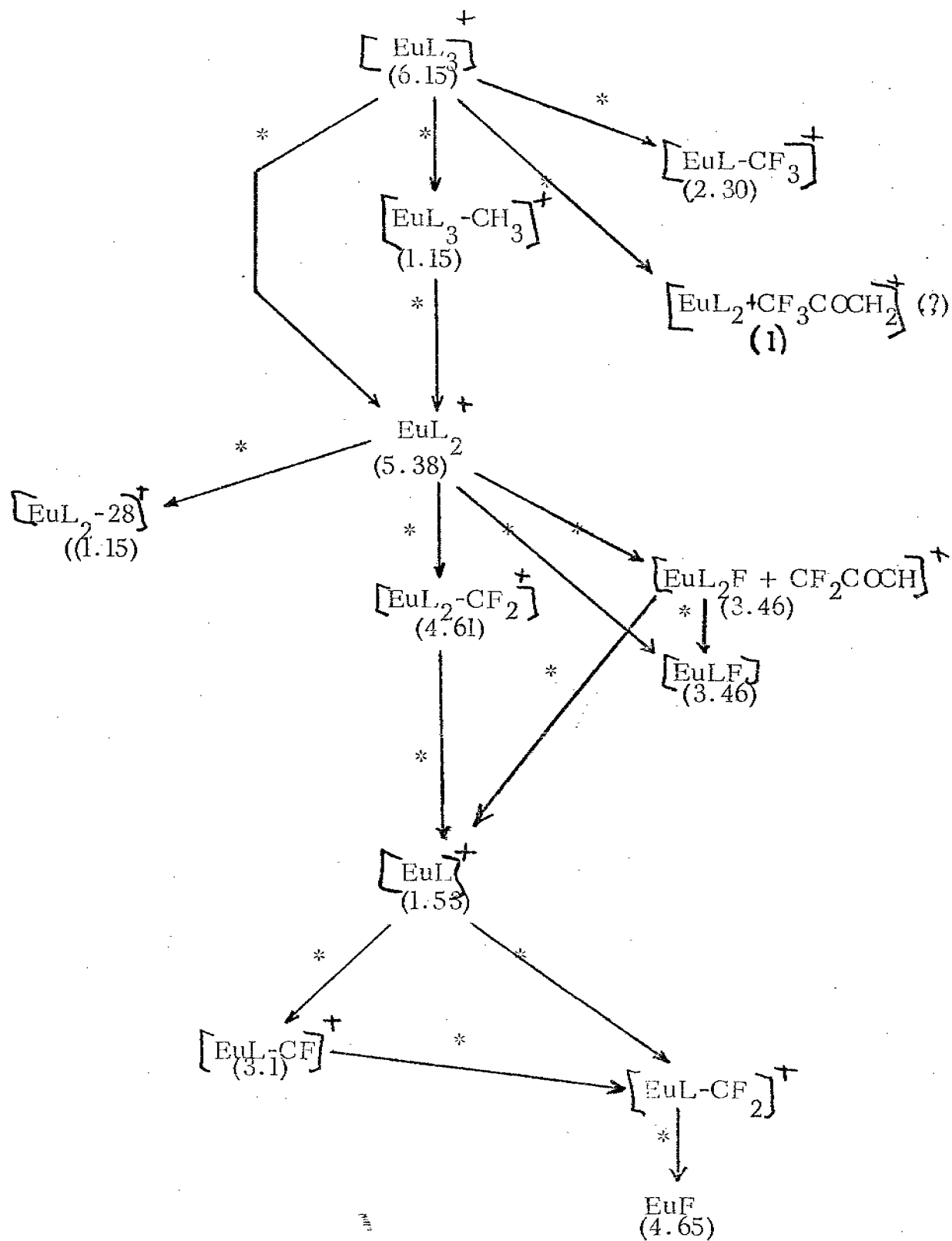
Los espectros obtenidos en Estados Unidos corresponden exclusivamente al gráfico de porcentaje de intensidades, no así a ampliaciones para la obtención de iones metaestables

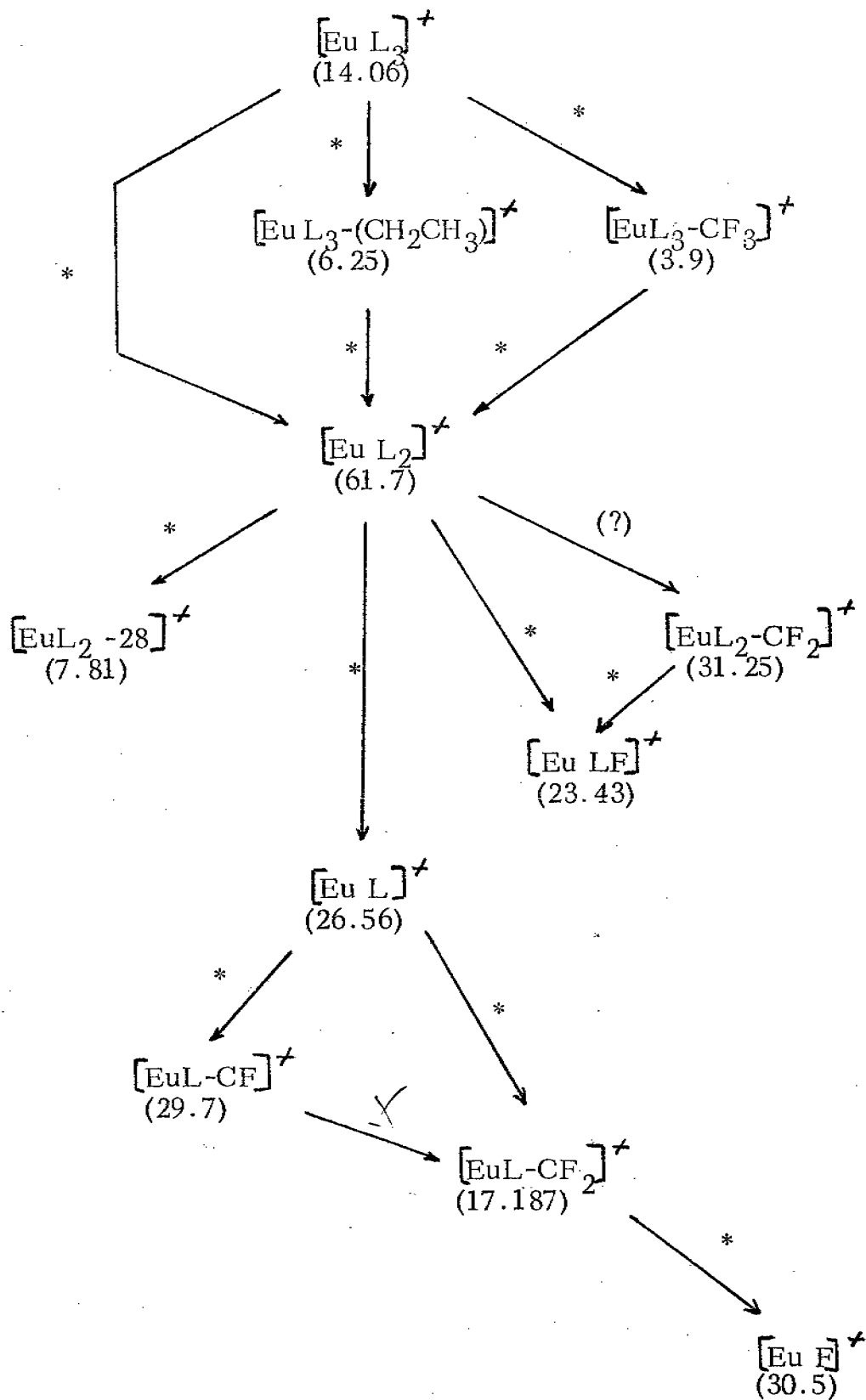
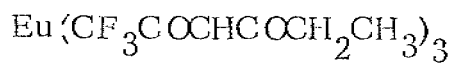
Fragmentos presentes en el espectro de masas del complejo

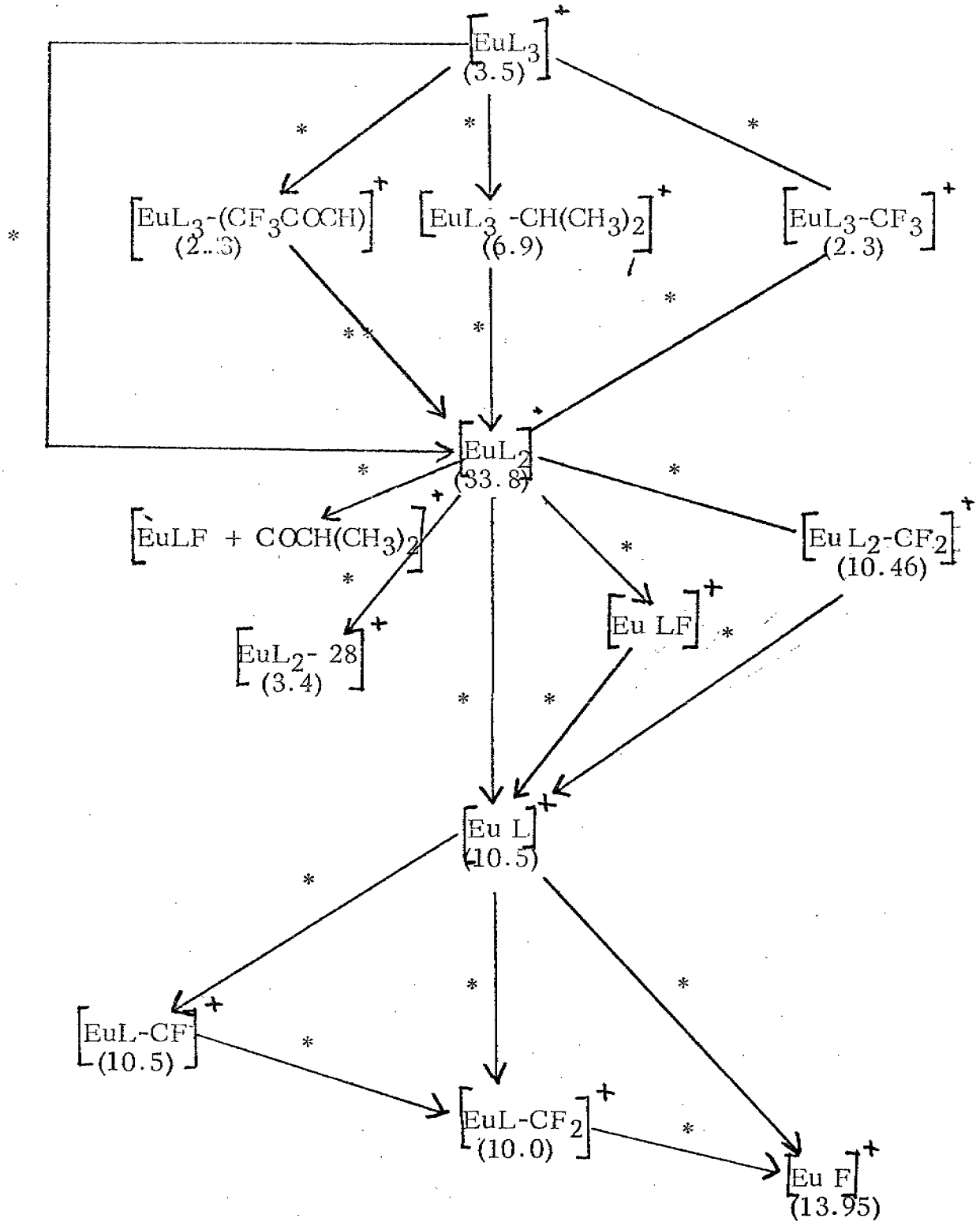
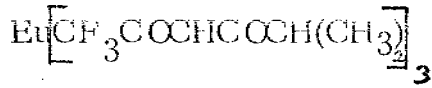


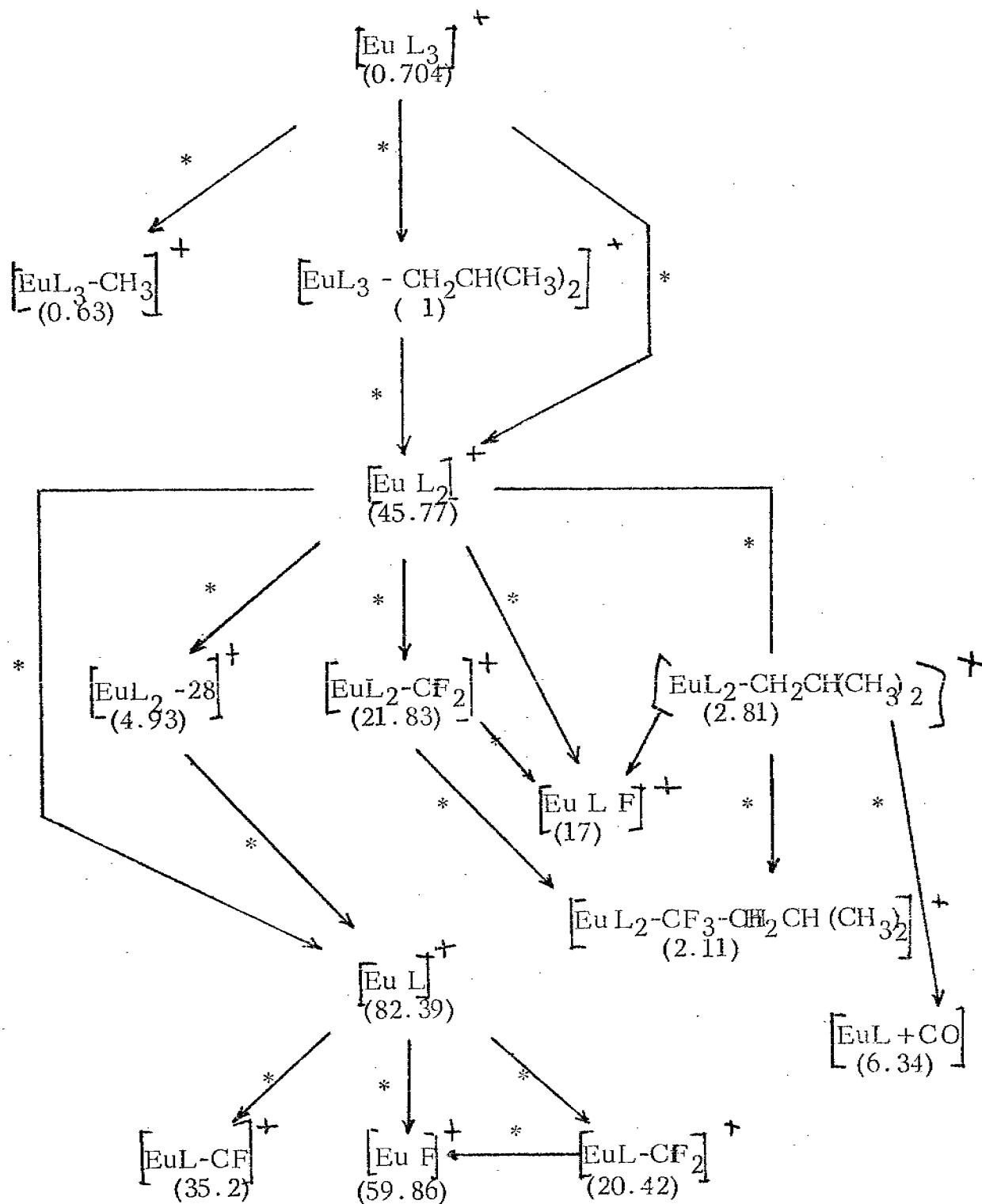
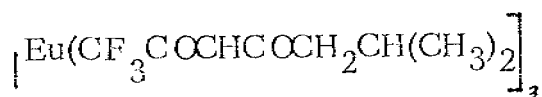
Fragmentos presentes en el espectro de masas del complejo

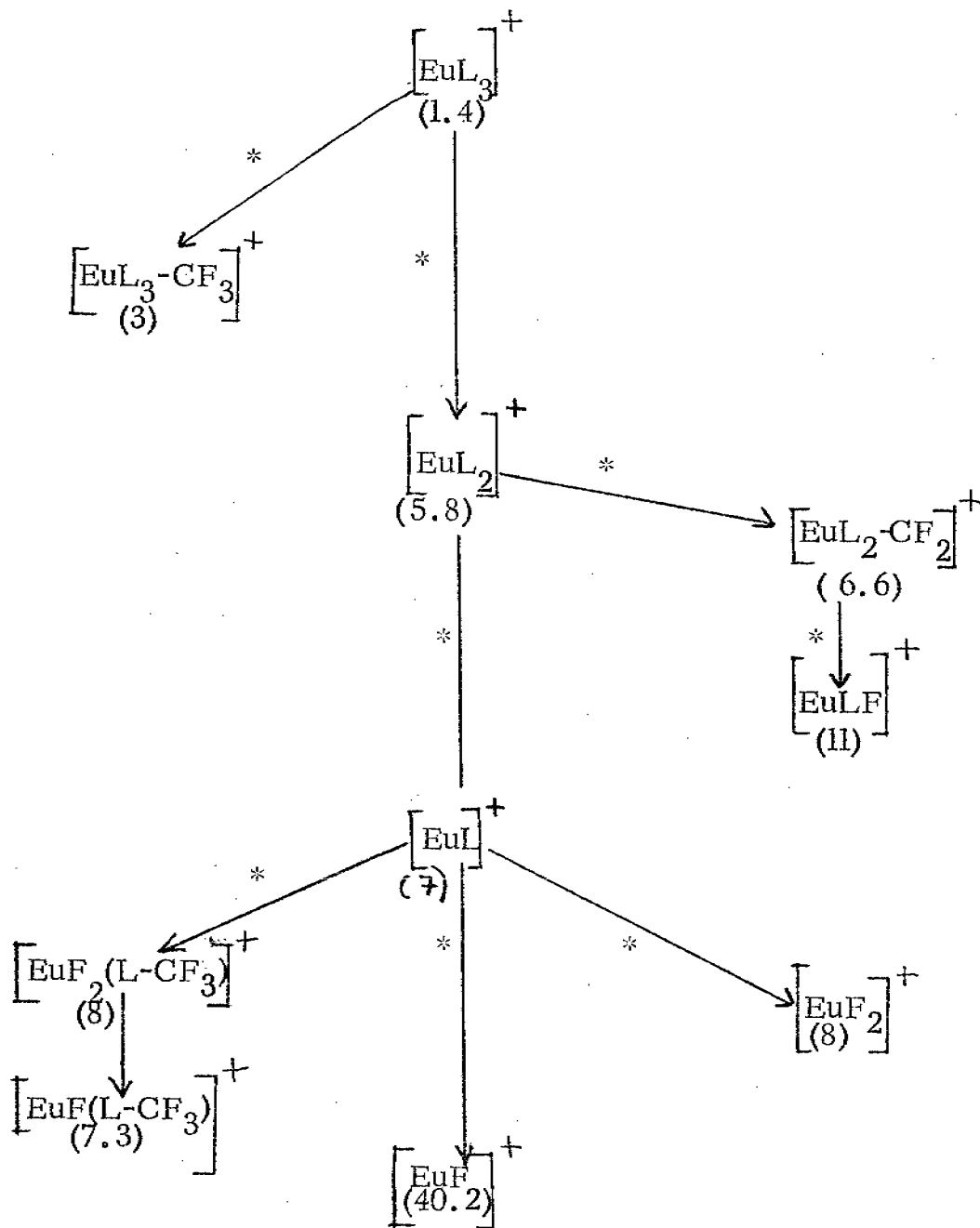












C O N C L U S I O N E S

1.- Los espectros de masas de todos los complejos sintetizados fueron obtenidos, con la particularidad que el espectro de masas del complejo $(CF_3COCHCOCH_2CH_2CH(CH_3)_2)_3$ no pudo ser obtenido en el espectrómetro de masas del Instituto de Química de la U.N.A.M.. La causa de lo anterior, posiblemente se deba a que en general la fragmentación se va haciendo cada vez más compleja conforme el radical alquilílico va conteniendo mayor número de átomos de carbono, por lo que es posible que se presenten con la sublimación descomposiciones en el complejo y posteriores rearrreglos, lo cual produce fragmentaciones difíciles de interpretar.

2.- El patrón de fragmentación en los dicetonatos fluorados de Eu(III) es muy semejante al que se obtiene en los espectros de masas de los respectivos dicetonatos fluorados de los metales de transición "d".

3.- Los patrones de fragmentación, son más complejos en los dicetonatos fluorados que en $\text{Eu}(\text{AA})_3$, presentándose los esperados fragmentos provenientes de la formación de enlaces fuertes EuF .

4.- Los cambios en los estados de oxidación que se observan en los espectros de masas de los dicetonatos de los metales de transición "d" también ocurren en los complejos aquí estudiados, sin embargo consideramos que es una sobresimplificación el postular entidades positivas provenientes en unos casos de sistemas par electrónico y en otros de sistemas non electrónicos por lo que preferimos en todos los casos postular los fragmentos simplemente como positivos.

5.- La pérdida de la entidad par electrónica CF_2 a partir de EuL_2 se presenta en todos los casos, la obtención de un fragmento correspondiente a $\text{EuL}_3 - \text{CF}_2$, a semejanza de los sistemas dicetonatos de metales de transición "d", no se presenta. El postulado de que una especie par electrónica, sólo puede provenir de un sistema par electrónico, se cumple en este caso ya que el sistema EuL_3 sólo puede generar EuL_3^+ pero en cambio EuL_2 se puede presentar como $\text{Eu}^{(\text{III})}\text{L}_2^{+\cdot}$.

6.- A semejanza de los dicetonatos de los metales de transición "d", el fraccionamiento es consecutivo produciéndose EuL_3 ----- EuL_2 ----- EuL , nunca obteniéndose fragmentos provenientes de pérdidas directas de EuL_3 a EuL .

7.- En los espectros obtenidos en el Instituto de Química siempre se presentan fragmentos debidos a EuF y sólo en el caso del complejo de hexafluoroacetilacetona se presenta el fragmento EuF_2 . En los espectros obtenidos en Texas se presenta en todos los casos tanto fragmentos debidos a EuF como a EuF_2 siendo la intensidad del EuF_2 mucho menor que la que corresponde a EuF . Estos hechos son congruentes con la química del Europio, que prefiere estados de oxidación (II) y (III), sin embargo, es interesante postular que el fragmento EuF_2 que correspondería a una especie de alta estabilidad y por lo tanto de gran intensidad ($\text{Eu}^{\text{III}}\text{F}_2^+$), los hechos experimentales indican que la estabilidad de Eu(II) es muy semejante a la de Eu(III) siendo contrario a lo que se supone tradicionalmente.

8.- En todos los casos, se presentan picos correspondientes a EuL_2-28 , semejante a lo que ocurre en los metales de transición "d", correspondiendo a pérdida de CO ó de C_2H_4 , siendo el mecanismo difícil de postular.

9.- El patrón de fragmentación obtenido (objetivo de la presente tesis) se repite en todos los casos, y se presenta que se hace más complejo conforme R aumenta en el número de átomos de carbono.

10.- En los espectros se presentan picos debidos a pérdidas fragmentarias en el radical alquílico, lo cual no se presenta en los complejos de los metales de transición "d", siendo picos abundantes, postulándose diferencias fundamentales en

otro. Así si consideramos que los derivados de Eu y en general de los lantánidos prefieren sistemas covalentes, se explica que la unión Eu-O sea muy fuerte presentándose difícilmente la pérdida de esta unión y favoreciéndose los rompimientos en la cadena alquílica.

11.- La comparación en las intensidades de los diferentes fragmentos obtenidos, en general no es sencilla y para postularla sólo es posible en el mismo complejo y no es válida la extrapolación a otros sistemas homólogos.

Para un mismo complejo, en general el ion molecular es menos abundante que el fragmento EuL_2 , lo cual se explica desde el punto de vista que EuL_2 es una especie par electrónica.

12.- La pérdida de un Fluor en el fragmento -----
 EuL-CF para producir EuL-CF_2 es un hecho inesperado en los sistemas lantanoides, ya que se considera que la unión Eu-F es extraordinariamente fuerte. La pérdida anterior posiblemente invalide un poco la postulación de la fortaleza de la unión
 Eu-F .

13.- El espectro de masas de $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COCHCOCF}_3)_3$ presenta un pico de 39 u.m.a. con intensidad del 100%.

Este pico fue explicado como debido a el fragmento HF_2^+ (6), pero posteriormente se postuló que era debido a una impureza causada por K^+ (60). Este pico tan sólo se presenta en el

complejo hexafluorado y no es presente en ningún otro espectro por lo cual consideramos inválida la postulación de que se deba a K^+ y reafirmamos la primera observación suponiendo que es HF_2^+

B I B L I O G R A F I A .

1. - Streitwieser A. y Muller- Westerhoff. J.A.C.S. 90,7364(1968).
2. - Streitwieser A., et.al. J.A.C.S. 95, 8644 (1973).
3. - Neal E. y Tsutsui M., Inorg. Chem., 14, 2680 (1975).
4. - Litzow M.R. y Spalding T.R., Mass spectrometry of Inorganic and Organometallic compounds. Elsevier 1973.
5. - Adams K.S., Edwards D.A. y Richards R., Inorg. Chim. Acta. 12,163 (1975).
6. - A) Lippard S.J., J.A.C.S. 88,4300 (1966)
B) Cradley D.C. y Ghotra J.S., Inor. Chim. Acta 13,11 (1975).
7. - Moeller T., Chem Rev 65,1 (1965).
8. - Risby T.H., Jurs P.C. y Lampe F.W. Anal. Chem 46,726 (1974)
9. - Belcher R., Majer J.R., Perry R. y Stephen W.I., Anal. Chimica Acta 43,451 (1968).
10. - Johnson O., J.Chem. Educ 47,431(1970).
11. - Friedman H.G., et.al. , J.Chem. Educ. 41,354 (1964).
12. - Becker C.; J.Chem.Educ. 41,358 (1964).
13. - Forsber H.J. y Wathen C.A.; Inorg. Chem. 10,1379 (1971).
14. - Maggin R.E.; Manastyrskij S. y Dubeck M., J.A.C.S. 85,672(1963).
15. - Manastyrskij S., Maggin R.W. y Dubeck M., Inorg. Chem 2,904 (1963).
16. - Hodgson K.O., Mares F., Starks D.F. y Streitwieser A. J.A.C.S., 95 ,8650 (1973).

17. - Jamerson J.D., Masino A.P. y Takats J.
J. Organometallic Chem. 64,C33 (1974).
18. - Moeller T. y Horwitz E.P.
J. Inorg. Nucl. Chem. 12,49 (1959).
19. - Fritz J.J., Grenthe I., Field P.E. y Fernelius W.C.
J.A.C.S., 82,6200 (1960).
20. - Fritz J.J., Field P.E. y Grenthe I., J.Phys. Chem.
65,2070 (1961).
21. - Shina S.P. y Schmidtke H.H., Mol. Phys 10,7 (1966).
22. - Jørgensen C.K., Pappalardo R. y Schmidtke H.H.
J. Chem. Phys, 39,1422 (1963).
23. - Henrie D.E. y Choppin G.R., J. Chem. Phys.
49,477 (1968).
24. - Streitwieser A. et.al.. J.A.C.S. 93,7343 (1971).
25. - Streitwieser A., y Harmon C., Inorg.Chem,12,1102 (1973).
26. - Karraker D.G.. Inorg. Chem. 12,1105 (1973).
27. - Marks T.J., Seyam A.M. y Kolb J.R., J.A.C.S.
95,5529 (1973)
Gebala A.E. y Tsutsui M., J.A.C.S. 95,91 (1973).
Tsutsui M. y Ely N., J.A.C.S. 96,3650 (1974).
Tsutsui M y Ely N., Inorg. Chem. 14,78 (1975).
Brandi G., Brunelli M., Lugli G. y Mazzei., Inorg.
Chimica Acta. 7,319 (1973).
28. - Bos A., Chem. Comm. 26,1972).
29. - Slater J.L., DeVore T.C. y Calder V., Inorg. Chem.
12,1918 (1973).
30. - Slater J.L. et.al., J. Chem. Phys, 55,5129 (1971).
31. - Gschneider K.A., J. Less. Comm. Metals. 25,405 (1971).
32. - Cotton F.A. y Marks T.J., J.A.C.S., 91,7281 (1969).

33. - Jørgensen C.K. y Judd B.R., Mol. Phys. 8,281 (1964).
34. - Judd B.R., J. Chem. Phys. 44,839 (1966).
35. - Bukietynska K. y Choppin G.R., J. Chem. Phys. 52,2875 (1970).
36. - Tsutsui M. y Gysling H.J., J.A.C.S. 91,3175 (1969).
37. - Bennett M.L. et.al. J.A.C.S. 88,4371 (1966).
38. - Cotton F.A. y Musco A., J.A.C.S. 89,6136 (1967).
39. - Pearson R.G., J.A.C.S., 85,3533 (1963),
40. - Shadoff L.A., Anal. Chem. 39,1902 (1967).
41. - Macdonald C.G. y Shannon J.S., Aust. J. Chem. 19,1545 (1966).
42. - Sacconi L., Nannelli P., Campigli U., Inorg. Chem. 4,818 (1965).
43. - Dudek E.P., Chafee E. y Dudek G., Inorg. Chem 7,1257 (1968).
44. - Reichert C., Bancroft G.M. y Westmore J.B., Can. Journal Chem. 48,1362 (1970).
45. - Bancroft G.M., Reichert C. y Westmore J.B., Inorg. Chem. 7, 870 (1968).
46. - Clobes A.L., Morris M.L. y Koob R.D., J.A.C.S 91,3087 (1969).
47. - Shannon J.S., Swan J.M., 33, (1965).
48. - Frazer M.J., Newton W.E. y Rimmer B., Chem. Comm. 1366 (1968).
49. - McLafferty F.W., Appl. Spectry. 11,148 (1957).
50. - Bancroft G.M., Reichert C., Westmore J.B. y Gesser D. Inorg. Chem. 8,475 (1969).
51. - Fraas R.E., Kieser R.W. y Chaney G.L., Organic. Mass. Sepctrometry., 2,1171 (1969).

52. - Holtzclaw H.F., et.al., J.A.C.S., 91,3774 (1969).
53. - Sasaki S., Itagaki Y., Kurokawa T. y Nakanishi K.
Bull. Chem. Soc. Japan., 40,76 (1967).
54. - Koob R.D., Morris M.L. y Clobes A.L.
Chem. Comm. 1177 (1969).
55. - Reichert C., Westmore J.B., Gesser H.D.,
Chem. Comm., 782 (1967).
56. - Risby T.H., Jurs P.C. y Lampe F.W., Anal. Chem.
46,161 (1974).
57. -Kowalski B.R., Isenhour T.L., Sievers R.E., Anal. Chem.
41,998 (1969).
58. -McDonald J.D. y Margrawe J.L. J.Less. Comm. Metals.
14,236 (1968).
59. - Mayer R.J., Sci. Tools 15,11 (1968).
60. -Belcher R., Majer J., Perry R. y Stephen W.I.,
J. Inorg. Nucl. Chem.,471 (1969).

NOTAS:

Phillips significa:

Phillips C.S.G. y Williams R.J.P.
Inorganic Chemistry.
Vol I y II
Oxford 1966.

Huheey significa:

Huheey J.E.
Inorganic Chemistry, Principles of
structure and reactivity.
Harper and Row.N.Y., 1972.

NOTA 1. _

El concepto de número cuántico principal efectivos es un concepto similar al de carga nuclear efectiva, sólo que en este caso se indica el nivel cuántico, referente a n en el cual se encuentra el electrón respecto al n del H^+ . Este concepto es tratado ampliamente en el Phillips.