



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SULFUROS MOLECULARES
MIXTOS TRIMETÁLICOS CON LANTÁNIDOS**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO**

PRESENTA

EMILIANO MARTÍNEZ VOLLBERT

MÉXICO, D.F.

2013





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: Dra. Marta Eva de los Angeles Rodriguez Perez

VOCAL: Profesor: Dr. Jorge Morgado Moreno

SECRETARIO: Profesor: Dr. Vojtech Jancik

1er. SUPLENTE: Profesor: Dr. David Morales Morales

2° SUPLENTE: Profesor: Dra. Claudia Paola Gómez Tagle Chavez

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

CENTRO CONJUNTO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA SUSTENTABLE

UAEM-UNAM

ASESOR DEL TEMA:

DR. VOJTECH JANCIK

SUSTENTANTE :

EMILIANO MARTÍNEZ VOLLBERT

ÍNDICE

| | |
|---|----|
| LISTA DE ESQUEMAS..... | 3 |
| LISTA DE TABLAS..... | 4 |
| RESUMEN..... | 5 |
| 1. INTRODUCCIÓN..... | 6 |
| 2. ANTECEDENTES..... | 7 |
| 2.1. Lantánidos y compuestos con conectividad Ln-S-M..... | 8 |
| 2.1.1. Características de los lantánidos..... | 8 |
| 2.1.2 Compuestos derivados de lantánidos con conectividad Ln-S-M..... | 9 |
| 2.2. Sulfuros de aluminio y compuestos con conectividad Al-S-M..... | 10 |
| 2.2.1. Estructuras de los sulfuros de aluminio..... | 10 |
| 2.2.2 Compuestos derivados de aluminio con conectividad Al-S-M..... | 12 |
| 2.3. Ligantes β -dicetiminato..... | 14 |
| 3. HIPÓTESIS..... | 17 |
| 4. OBJETIVOS..... | 18 |
| 4.1. Objetivo General..... | 18 |
| 4.2. Objetivos Particulares..... | 18 |
| 5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS..... | 19 |
| 5.1. Preparación de $[\{(Dipp)Al(\mu-S)(\mu^3-S)\}_2\{Ln(thf)_2\}\{Li(thf)_2\}]$ [Ln = La(3), Pr(4), Nd(5), Sm(6)]..... | 19 |
| 5.2. Caracterización espectroscópica de los compuestos 3–6..... | 20 |
| 5.3. Estructuras cristalinas de los compuestos 3–6..... | 25 |
| 6. CONCLUSIONES..... | 37 |
| 7. SECCIÓN EXPERIMENTAL..... | 38 |
| 7.1. Consideraciones Generales..... | 38 |
| 7.2. Materias Primas..... | 39 |
| 7.3. Síntesis $[\{(Dipp)Al(\mu-S)(\mu^3-S)\}_2\{Ln(thf)_2\}\{Li(thf)_2\}]$ [Ln= La (3), Pr (4), Nd(5) Sm(6)]..... | 39 |

| | |
|-----------------------------|----|
| 8. REFERENCIAS | 42 |
| 9. APÉNDICE | 48 |

Lista de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 2.1. Ejemplos de compuestos con conectividad Ln-S-Li. | 10 |
| Figura 2.2. Compuestos de lantánidos con conectividad Ln-S-Al. | 10 |
| Figura 2.4. Ejemplos de sulfuros de aluminio obtenidos con el ligante ^{Dipp} LH..... | 12 |
| Figura 2.7. Ejemplos de compuestos de aluminio con grupos SH. | 14 |
| Figura 2.8. Estructura general de los ligantes β-dicetiminato..... | 14 |
| Figura 5.1. Espectros de IR (ATR) de $[\{(\text{DippAl})(\mu\text{-S})(\mu^3\text{-S})\}_2\{\text{Ln}(\text{thf})_2\}\{\text{Li}(\text{thf})_2\}]$ [Ln = La(3), Pr(4)]. | 21 |
| Figura 5.2. Espectros de IR (ATR) de $[\{(\text{DippAl})(\mu\text{-S})(\mu^3\text{-S})\}_2\{\text{Ln}(\text{thf})_2\}\{\text{Li}(\text{thf})_2\}]$ [Ln = Nd(5), Sm(6)]. | 21 |
| Figura 5.3. Espectro de RMN de ¹ H (C ₆ D ₆) de $[\{(\text{DippAl})(\mu\text{-S})(\mu^3\text{-S})\}_2\{\text{La}(\text{thf})_2\}\{\text{Li}(\text{thf})_2\}]$ (3)..... | 22 |
| Figura 5.4. Espectro de RMN de ¹³ C (C ₆ D ₆) de $[\{(\text{DippAl})(\mu\text{-S})(\mu^3\text{-S})\}_2\{\text{La}(\text{thf})_2\}\{\text{Li}(\text{thf})_2\}]$ (3). | 23 |
| Figura 5.5. Espectro de RMN de ⁷ Li (C ₆ D ₆) del compuesto 3 | 24 |
| Figura 5.6. Estructura molecular de los compuestos 3–6 | 26 |
| Figura 5.7. Comparación de estructuras cristalinas de los isómeros 3 y 3a | 27 |
| Figura 5.8. Comparación de estructuras cristalinas de los isómeros 4 y 4a | 28 |
| Figura 5.9. Representación de la dependencia de la desviación promedio al radio covalente del átomo lantánido..... | 29 |
| Figura 5.10. Comparación de la geometría del núcleo inorgánico en 4 (rojo) y 4a (negro). | 36 |

Lista de Esquemas

| | |
|--|----|
| Esquema 2.1. Método general de la preparación del ligante β -dicetiminato a través de reacciones de condensación..... | 15 |
| Esquema 5.1. Métodos de síntesis de los compuestos 3–6 | 19 |

Lista de Tablas

| | |
|---|----|
| Tabla 5.1. Análisis elemental (%) de los compuestos 3–6 | 24 |
| Tabla 5.2. Valores de la desviación promedia ($\Delta/\text{Å}$) de los átomos Al(1), Al(2), S(1), S(2), S(3), S(4), Ln(1) y Li(1) desde el plano formado por ellos y los valores de radios covalentes ($r/\text{Å}$) de los átomos lantánido para los compuestos 3–6 | 28 |
| Tabla 5.3. Distancias de enlace (Å) seleccionados para los compuestos 3, 3a, 4, 4a, 5 y 6 | 31 |
| Tabla 5.4. Ángulos de enlace ($^{\circ}$) seleccionados para los compuestos 3, 3a, 4, 4a, 5 y 6 | 32 |
| Tabla 9.1. Datos cristalográficos y detalles del refinamiento de los compuestos 3 y 3a | 48 |
| Tabla 9.2. Datos cristalográficos y detalles del refinamiento de los compuestos 4 y 4a | 49 |
| Tabla 9.3. Datos cristalográficos y detalles del refinamiento de los compuestos 5 y 6 | 50 |

RESUMEN

Los sulfuros $[\{(\text{Dipp}\text{LAl})(\mu\text{-S})(\mu^3\text{-S})\}_2\{\text{Ln}(\text{thf})_2\}\{\text{Li}(\text{thf})_2\}]$ [$\text{Ln} = \text{La}$ (**3**), Pr (**4**), Sm (**6**)] se prepararon a través de reacciones ácido–base con las sales de litio derivadas de los bis(dimetilsilil)amiduros (BDSA) de lantánidos $\text{Li}[\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}_4]$ ($\text{Ln} = \text{La}$, Pr , Sm) utilizando como materia prima el ligante $\text{LAl}(\text{SH})_2$ ($\text{L} = \text{HC}[\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Ar})]_2^-$, $\text{Ar} = 2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3$). Para la síntesis de $[\{(\text{Dipp}\text{LAl})(\mu\text{-S})(\mu^3\text{-S})\}_2\{\text{Nd}(\text{thf})_2\}\{\text{Li}(\text{thf})_2\}]$ se realizó una metátesis con NdCl_3 utilizando como materia prima la sal doble $\text{LAl}(\text{SLi})_2 \cdot 2\text{thf}$. La presencia del átomo de litio en las materias primas permitió la síntesis de sulfuros trimetalicos de lantánidos que contienen un átomo de litio un átomo de lantánido y dos átomos de aluminio formando un núcleo inorgánico del tipo $\text{Al}_2\text{S}_4\text{LnLi}$. Estos compuestos pudieron ser caracterizados por análisis elemental y técnicas espectroscópicas de infrarrojo, difracción de rayos X de monocristal. El único compuesto que fue posible caracterizar por resonancia magnética multinuclear (^1H , ^7Li , ^{13}C) fue el compuesto **3** debido a que los compuestos **4 – 6** son paramagnéticos.

El estudio estructural de los compuestos sintetizados revela la formación de un núcleo inorgánico $\text{Al}_2\text{S}_4\text{LnLi}$ formado por tres anillos fusionados por los enlaces Ln-S . Estos compuestos son los primeros que tienen el núcleo $\text{Al}_2\text{S}_4\text{LnLi}$ planar. El estudio estructural también reveló la existencia de dos isómeros para los compuestos **3** y **4**. El isómero del compuesto **3** (**3a**) consiste en la migración de una molécula de thf del átomo de litio al átomo de lantano aumentando el número de coordinación de este último, esto tiene como consecuencia que la distorsión del plano sea mayor a la presentada por su isómero. El isómero del compuesto **4** (**4a**) se forma por la ruptura de un enlace S-Li dando como resultado un compuesto que presenta un leve cambio en sus ángulos y distancias de enlace. Sin embargo, se modifica sustancialmente la distancia de enlace restante S-Li . Otra característica de estos isómeros es el aumento en la estabilidad de sus cristales causado por tener una menor cantidad del disolvente no coordinado en el cristal. El estudio estructural de estos compuestos sugiere posibles aplicaciones catalíticas en la polimerización de olefinas y lactonas.

1. INTRODUCCIÓN

El azufre es uno de los elementos más abundantes del planeta y mayormente se le encuentra en forma de sulfuros metálicos en los minerales. Estos minerales son importantes ya que son principales menas metálicas (Zn, Pb, Cu, Ag, Sn, Bi, Ni, Co, Mo y Hg). Los enlaces presentes en estos minerales son de naturaleza covalente o metálica. En su mayoría, los sulfuros son de colores opacos, vivos y rayas de colores característicos asociados a los metales que contienen. Los minerales no opacos que contienen sulfuros son Cinabrio, Rejalgar, Oropimente, Esfalerita y tienen índices de refracción elevados y son transparentes en secciones muy delgadas. Los sulfuros metálicos tienen un gran número de aplicaciones, tanto en la industria química como tecnológica, debido a que se pueden aprovechar para fabricar conductores eléctricos, semiconductores, catalizadores para reacciones orgánicas y redox, entre otras.^[1,2] Siguiendo esta línea de trabajo el ensamblaje de moléculas conteniendo dos centros metálicos con propiedades químicas enteramente diferentes permanece como un reto sintético. Una de las motivaciones para el desarrollo de este tipo de química es la habilidad que estos compuestos tienen para catalizar varias transformaciones orgánicas. La proximidad entre los dos centros metálicos en un sistema heterobimetálico permite la comunicación química pronunciada entre los metales lo cual conduce a una modificación de las propiedades de los átomos metálicos individuales a través del denominado *interacción cooperativa*.^[3]

Las interacciones cooperativas son ubicuas en los sistemas biológicos y la naturaleza ha construido números complejos proteínicos multimetálicos que llevan a cabo una extraordinaria cantidad de transformaciones catalíticas. Esto ha inspirado la investigación en síntesis química desde un punto de vista de química inorgánica. Además, los sistemas heterometálicos tienen en general enorme potencial para revolucionar los procesos de catálisis homogénea. Lo anterior debido a que pueden activar los componente de reacciones bimoleculares de manera simultánea, superando las barrera energética asociadas al acercamiento de dos reactivos así como minimizar otras barreras energéticas asociadas con el

disolvente.^[4,5]

Se conocen muchos tipos de sistemas heterobimetálicos. No obstante la unidad M-E-M' es particularmente importante ya que mantiene al átomo E en proximidad de dos metales. En este sentido, se ha informado sobre compuestos heterobimetálicos con unidades Al-O-M' que exhiben alta actividad catalítica en la polimerización de etileno y que se han considerado como sistemas modelo para el estudio de la polimerización de olefinas.^[6-8]

El ligante **L** ($\text{L}=\text{HC}[\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Ar})]_2^-$, Ar = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃), utilizado en este trabajo proporciona un balance entre estabilización electrónica e impedimento estérico, tal que es posible obtener sulfuros moleculares multimetálicos. Lo anterior es interesante, ya que se conocen informes donde los sistemas heterobimetálicos con unidades Al-E-M (E = S, O; M = Ti, Zr, Ln) presentan actividad catalítica en la polimerización de olefinas, ε- caprolactona, etc.

2. ANTECEDENTES

2.1. Lantánidos y compuestos con conectividad Ln-S-M

Los elementos del 57 al 71 son conocidos como lantánidos y son los primeros elementos que presentan electrones de valencia en los orbitales tipo *f*. Son elementos del sexto periodo entre el bario y el lutecio siendo los lantánidos los que conforman el primer periodo del bloque *f*. Fueron descubiertos por Jahann Gadolin, el comportamiento químico de los lantánidos se ha comparado con el presentado por los metales transicionales (bloque p).

2.1.1. Características de los lantánidos

Para la mayoría de las reacciones químicas todos los elementos lantánidos presentan una capa interna de gas inerte con una carga +3. Es por esta razón que itrio y scandio, en estado de oxidación de +3, se incluyen normalmente en las discusiones sobre la química de los lantánidos. Estos elementos tienen configuraciones de capa interna correspondiente a [Kr] y [Ar], respectivamente y orbitales *d* vacíos. Asimismo, debido a la contracción, lantánida el tamaño de Y^{3+} cae entre Ho^{3+} y Er^{3+} mientras que Sc^{3+} es considerablemente más pequeño que los lantánidos. Sin embargo, comparado con los metales de transición los lantánidos son mucho más grandes y exhiben números de coordinación típicos entre 8 y 12. Asimismo, los lantánidos son más electropositivos que los elementos de transición y son altamente oxofílicos. La combinación de las propiedades anteriores tiene consecuencias importantes en la química organometálica y de coordinación de estos metales. Tales compuestos son vistos tradicionalmente como mayormente iónicos en vista de la inhabilidad de traslapar eficientemente los orbitales *f* con los orbitales moleculares del ligante. Además, el papel poco significativo que desempeñan las interacciones covalentes en la química tradicional de los lantánidos ofrece posibilidades para nuevos tipos de reactividad que no se observa en metales de transición, dado la restricción impuesta por la necesidad de simetría de orbitales.

La química de coordinación de los lantánidos ha sido intensamente investigada debido a sus propiedades ópticas, electrónicas y magnéticas. Estas

propiedades particulares hacen de ellos objetos de estudio muy atractivos por sus aplicaciones múltiples tales como agentes de desplazamiento químico de RMN, agentes de contraste para resonancia magnética de imagen, marcadores luminiscentes para ensayos biomédicos, reactivos de catálisis para síntesis orgánica y como materiales magnéticos.^[9–15] Particularmente, los lantánidos están involucrados en una variedad de materiales avanzados basados en sus óxidos. Las distintas rutas sintéticas de éstos (sol-gel y MOCVD) ofrecen más flexibilidad que la síntesis tradicional en estado sólido, en términos de control de parámetros, microestructura y forma, pero éstos dependen de la disponibilidad de los precursores homo- y heterometálicos. Las rutas sintéticas y condiciones de reacción (elección de ligantes de anclaje) para control de las propiedades (solubilidad, velocidad de hidrólisis y volatilidad) son de gran importancia para la preparación de óxidos metálicos de lantánidos.

2.1.2 Compuestos derivados de lantánidos con conectividad Ln-S-M

Los sistemas moleculares conteniendo la unidad Ln-S-M son extremadamente escasos,^[16–22] esto se debe en gran medida a la limitada estabilidad del enlace Ln-S. Particularmente, se conoce solo un ejemplo de un compuesto discreto, estructuralmente caracterizado por difracción de rayos X, que contiene la unidad Ln-S-Li; $[\text{Cp}_2\text{Lu}(\mu\text{-S})(\text{M-S})\text{Li}(\text{thf})_2]$ ^[16] Otros ejemplos de compuestos exhibiendo esta conectividad consisten en sistemas poliméricos del tipo $[\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{SC}_6\text{H}_5)(\mu\text{-S})\text{Li}(\text{SC}_6\text{H}_5)(\text{thf})_2]_n$ (Ln = La, Pr) basados en tioles^[17,18] (Figura 2.1).

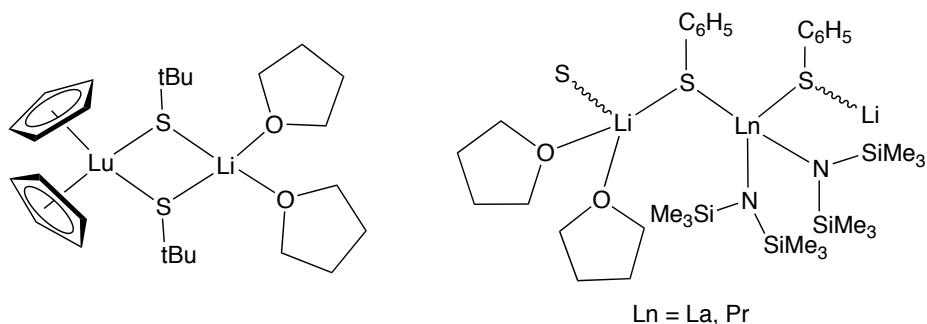


Figura 2.1. Ejemplos de compuestos con conectividad Ln-S-Li.

En lo que respecta compuestos derivados de lantánidos con conectividad Ln-S-Al, nuestro grupo de investigación recientemente informó sobre la preparación de alumoxanos heterobimetálicos conteniendo lantánidos (Nd, Sm) (Figura 2.2).^[22]

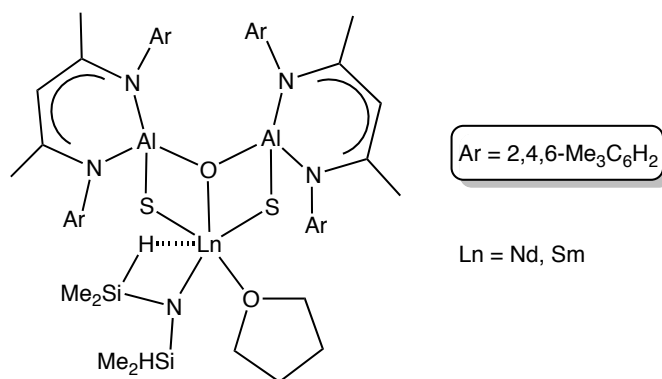


Figura 2.2. Compuestos de lantánidos con conectividad Ln-S-Al.

Además de la conectividad Ln-S-Al, los centro metálicos de los lantánidos exhiben interacciones anagósticas de tipo $\text{Ln} \cdots \text{H}-\text{Si}$ de acuerdo con la clasificación hecha por Brookhart.^[23] Finalmente cabe hacer hincapié que no existe ningún informe en la literatura sobre compuestos con conectividad Ln-S-Li donde S es sulfuro.

2.2. Sulfuros de aluminio y compuestos con conectividad Al-S-M

2.2.1. Estructuras de los sulfuros de aluminio

El estudio de los compuestos de aluminio que contienen elementos pesados del grupo 16 es de gran interés debido a las aplicaciones que pueden tener como catalizadores y precursores para procesos de Depósito Químico en fase Vapor

(DQV).^[24,25] Sin embargo, estos compuestos han sido mucho menos estudiados que aquéllos que contienen enlaces Al–O, debido a la gran estabilidad termodinámica de estos últimos. Así, existen pocos ejemplos de compuestos que contienen unidades Al–E, en los cuales los átomos de calcógeno no se encuentran directamente unidos a grupos alquilo, arilo o trialquilsililo.^[26–46] Se han observado tres distintos modos de agregación para las especies que contienen átomos de aluminio y calcógenos en proporción equimolar, dependiendo de la capacidad del átomo de calcógeno para formar puentes. En estos sistemas, los calcógenos pueden actuar como ligantes puente μ o μ^3 , dependiendo del impedimento estérico causado por los sustituyentes unidos a los átomos de aluminio. De este modo, el núcleo $(AlE)_n$ puede ser plano cuadrado ($n = 2$),^[26,36–40,46] cúbico ($n = 4$)^[36–40] o adoptar una estructura de tambor hexagonal ($n = 6$) (Figura 2.3).^[37]

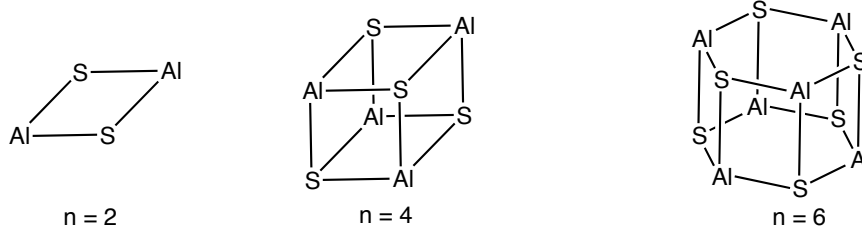


Figura 2.3. Esqueleto básico observados en sulfuros de aluminio.

Los compuestos moleculares del tipo M–SH representan, en cierto sentido, los análogos moleculares más sencillos de las formas en que se encuentran los metales en la naturaleza. Para la síntesis de este tipo de compuestos, es necesario elegir cuidadosamente los ligandos apropiados, así como las condiciones de reacción adecuadas: disolvente, temperatura, base y catalizador.^[47] El uso de ligandos β -dicetiminato ha demostrado su utilidad para prevenir la oligomerización de las especies mencionadas, de modo que ha sido posible obtener los calcogenuros $[^{Dipp}LAl(SH)_2]$ (**1**)^[45] $[\{(^{Dipp}LAl)(\mu-S)\}_2]$ ^[46] y $[^{Dipp}LAl\{\mu-(S_3)\}_2Al^{Dipp}L]$.^[47] (Figura 2.4)

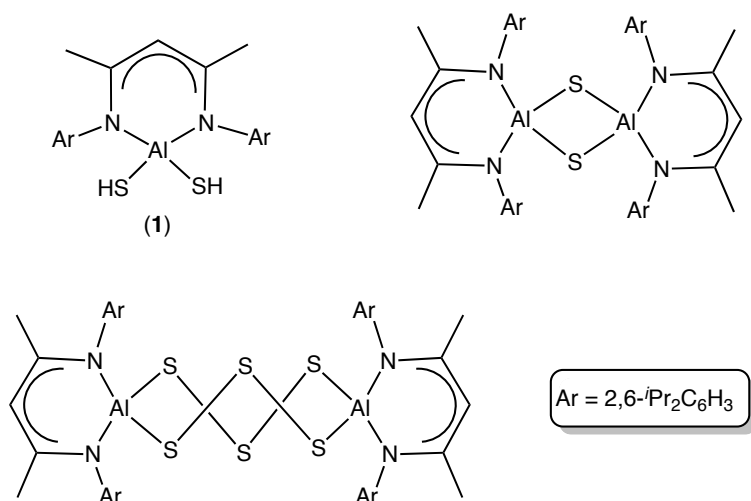


Figura 2.4. Ejemplos de sulfuros de aluminio obtenidos con el ligante *DipprLH*

2.2.2 Compuestos derivados de aluminio con conectividad Al-S-M

A partir del compuesto [*Dippr*Al(SH)₂] (1) ha sido posible obtener las sales de litio correspondientes, dependiente de la relación de base de litio empleada: [*Dippr*Al(SH)(SLi)] y [*Dippr*Al(SLi)₂] (2) (Figura 2.5).^[48]

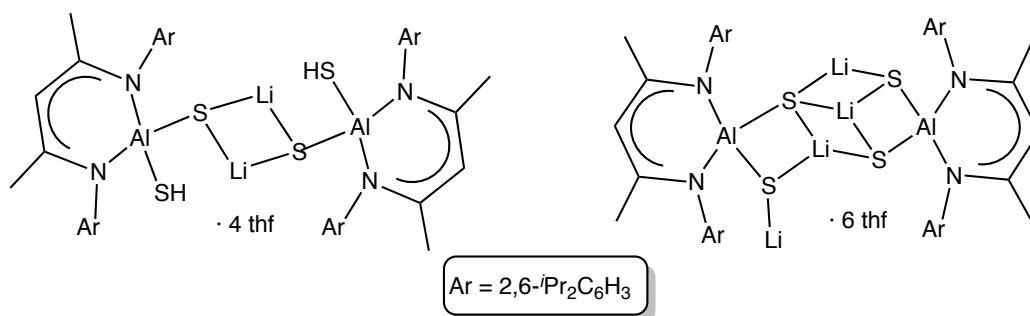


Figura 2.5. Sales de litio derivadas del sulfuro de aluminio [*Dippr*Al(SH)₂] (1).

Además, a partir de las sales de litio anteriores ha sido posible preparar los complejos heterobimetálicos del tipo [*Dippr*Al(μ-S)₂MCp₂] (M = Ti, Zr),^[27] [*Dippr*Al(μ-S)₂GeR₂] (R=metilo, fenilo),^[49] [*Dippr*Al(μ-S)₂Sn₂]^[50] y [*Dippr*Al(OP(OEt)₂(μ-S))₂Zn]^[51] (Figura 2.6).

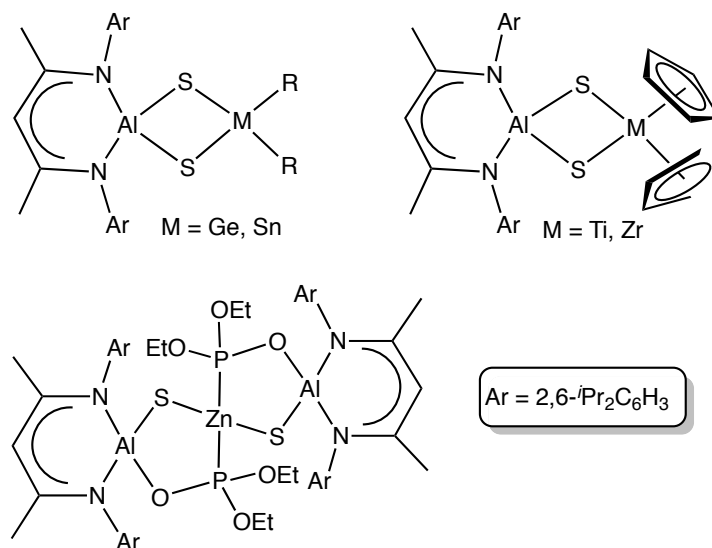


Figura 2.6. Sistemas heterobimetálicos conteniendo la conectividad Al-S-M.

Los complejos $[\text{Dipp}^{\text{L}}\text{Al}(\mu\text{-S})_2\text{MCp}_2]$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$) reaccionan con agua mediante un ataque nucleofílico, causando la apertura del anillo de cuatro miembros y dando lugar a compuestos del tipo $[\{\text{Dipp}^{\text{L}}\text{Al}(\text{EH})\}(\mu\text{-O})\{\text{M}(\text{SH})\text{Cp}_2\}]$, donde E puede ser oxígeno o azufre, dependiendo del grado de hidrólisis. Estos compuestos heterobimetálicos son de interés, ya que se ha demostrado su utilidad como catalizadores en procesos de polimerización.^[52]

Otro tipo de sulfuros de aluminio de naturaleza bimetálica se obtuvo utilizando el ligante β -dicetiminato menos impedido estéricamente $\text{Mes}^{\text{L}}\text{H}$ ($\text{Mes}^{\text{L}} = [\text{CH}\{\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Ar})\}_2]^-$, $\text{Ar} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$). Con este ligante de anclaje se obtuvieron los sulfuros de aluminio $[\{\text{Mes}^{\text{L}}\text{Al}(\mu\text{-SH})_2(\mu\text{-S})\}]$ y $[\{\text{Mes}^{\text{L}}\text{Al}(\mu\text{-SH})_2(\mu\text{-O})\}]$,^[53] con este último fue posible obtener sistemas heterobimetálicos con metales del grupo 4 (Ti, Zr, Hf) mediante reacciones ácido-base^[54] (Figura 2.7).

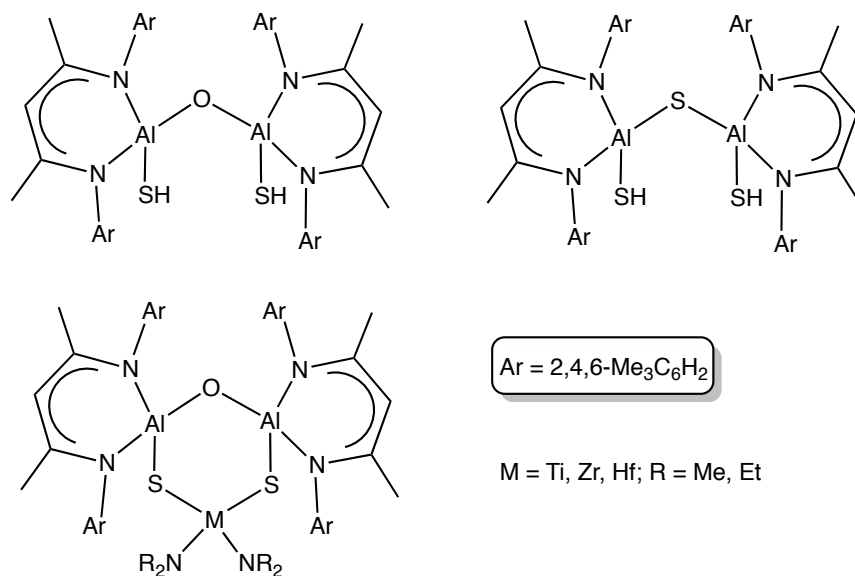


Figura 2.7. Ejemplos de compuestos de aluminio con grupos SH.

2.3. Ligantes β -dicetiminato.

En años recientes, los ligantes β -dicetiminato empezaron a ser utilizados como ligantes auxiliares, ya que ofrecen enlaces fuertes metal-ligante, de manera similar a los ligantes ciclopentadienilo. Comparados con estos últimos, los ligantes β -dicetiminato ofrecen una mayor posibilidad de ajustar sus propiedades estéricas y electrónicas mediante la variación de los sustituyentes sobre los átomos de nitrógeno y de carbono adyacentes (Figura 2.8).^[55-57]

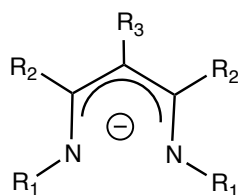


Figura 2.8. Estructura general de los ligantes β -dicetiminato

Estos ligantes han mostrado ser útiles para estabilizar números de coordinación bajos en compuestos que contienen elementos electropositivos. Ejemplos de esto son complejos donde el centro metálico es Mg²⁺ o Fe²⁺, los cuales se encuentran tricoordinados. El esqueleto (Ar)N=C(Me)-CH=C(Me)-NAr⁻ del ligante β -dicetiminato usualmente se encuentra deslocalizado de manera que

sus formas resonantes pueden incluso dar lugar a la coordinación del metal a través del carbono γ del esqueleto carbonado. De esta manera, existe una gran diversidad de modos de coordinación posibles para el ligante β -dicetiminato al formar complejos metálicos (Figura 2.9).^[58]

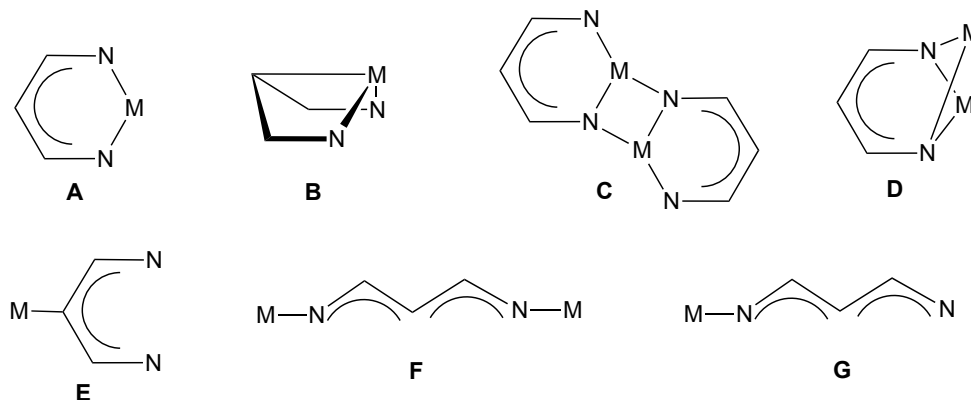
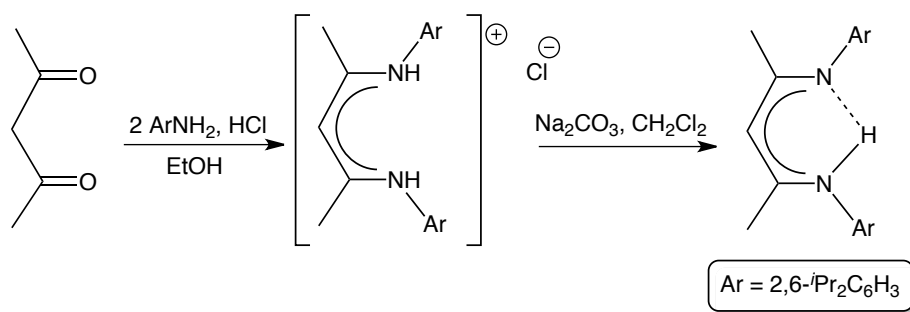


Figura 2.9. Modos de coordinación de los ligantes β -dicetiminato (A – G).

Existen diversos métodos de síntesis de los ligantes β -dicetiminato, la mayoría involucra la reacción de condensación de una amina primaria y una 1,3-dicetona. El método utilizado en este trabajo consiste en la condensación de 2,4-pentanediona y 2,6-diisopropilanilina en presencia de ácido clorhídrico, a reflujo en etanol, seguida de la neutralización del clorhidrato formado para obtener el ligante Dipp^{LH} (Esquema 2.1).^[59–62]



Esquema 2.1. Método general de la preparación del ligante β -dicetiminato a través de reacciones de condensación.

Cabe destacar que la espectroscopia de RMN de ^1H de este tipo de ligantes es muy útil para llevar a cabo la caracterización de los complejos metálicos ya que

posee una señal sencilla alrededor de 5 ppm, correspondiente al protón γ . El análisis de las señales en esta región nos proporciona información sobre la pureza de los compuestos obtenidos y permite llevar a cabo un seguimiento de reacciones.

3. HIPÓTESIS

La estabilización electrónica y protección estérica proporcionadas por el ligante β -dicetiminato $^{\text{Dipp}}\text{L}$ ($^{\text{Dipp}}\text{L} = [\text{HC}(\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Ar})_2)^-$, Ar = 2,6- i Pr₂C₆H₃) a los sulfuros de aluminio [$^{\text{Dipp}}\text{LAl}(\text{SH})_2$] permitirá obtener sistemas bitimetálicos con conectividad Al-S-Ln (Ln = La, Pr, Nd, Sm) mediante reacciones ácido-base o reacciones de metátesis.

4. OBJETIVOS

4.1. Objetivo General

Desarrollar estrategias de síntesis dirigidas a la obtención de sistemas heterotrimetálicos (Al, Ln, Li) utilizando como precursor el disulfuro de aluminio $[\text{Dipp}^{\text{L}}\text{Al}(\text{SH})_2]$ (**1**) y amido o cloruros de lantánido.

4.2. Objetivos Particulares

Estudiar las reacciones del sulfuro de aluminio $[\text{Dipp}^{\text{L}}\text{Al}(\text{SH})_2]$ (**1**) con la sal de litio derivada de lantánidos $\text{Li}[\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}_4]$ (Ln = La, Pr, Sm) en la formación de sistemas multimetálicos.

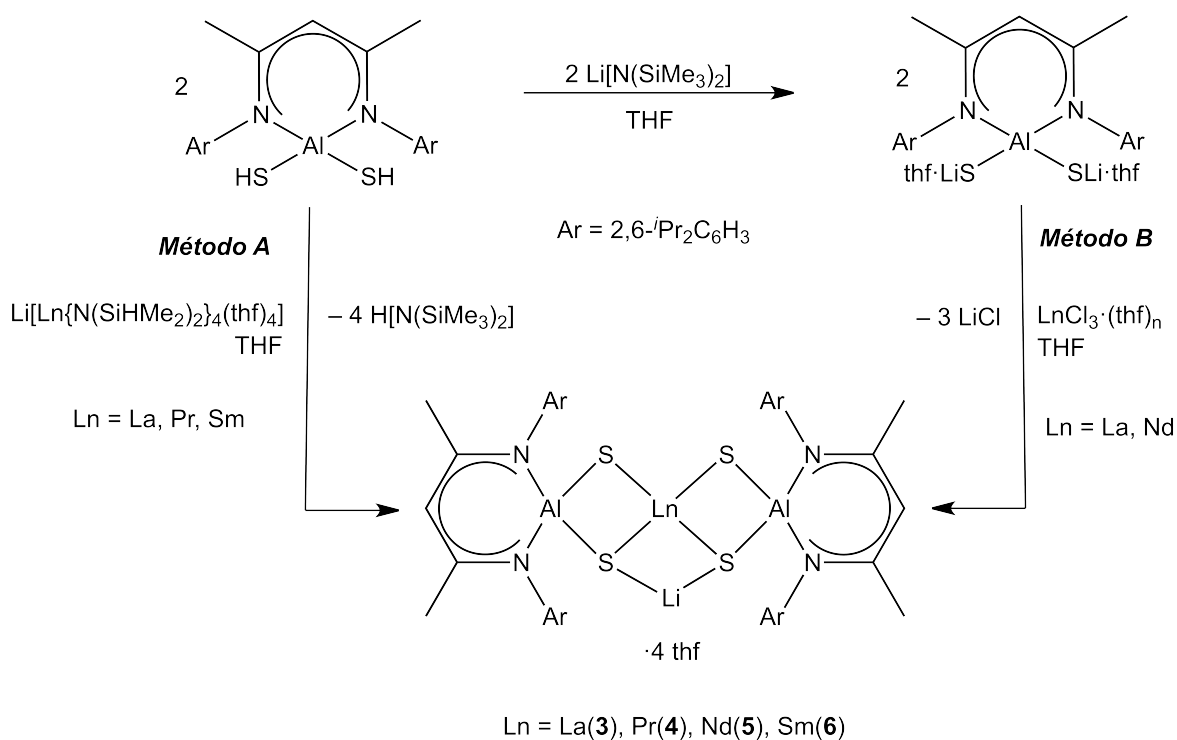
Estudiar la reactividad de la sal de litio $\text{Dipp}^{\text{L}}\text{Al}(\text{SLi})_2$ (**2**) con los cloruros de lantánidos $\text{LnCl}_3(\text{thf})_n$ (Ln = La, Nd) en la formación de sistemas multimetálicos.

Realizar un estudio estructural comparativo entre los sistemas multimetálicos obtenidos.

5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1. Preparación de $\{[(\text{DippAl})(\mu\text{-S})(\mu^3\text{-S})_2]\{\text{Ln}(\text{thf})_2\}\{\text{Li}(\text{thf})_2\}\}$ [$\text{Ln} = \text{La}(3), \text{Pr}(4), \text{Nd}(5), \text{Sm}(6)$].

La preparación de los compuestos multimetálicos **3–6** se llevó a cabo utilizando dos rutas sintéticas (Esquema 5.1). El *método A* consiste en una reacción ácido-base entre el sulfuro de aluminio $[\text{DippAl}(\text{SH})_2]$ (**1**) y las sales de litio derivadas de los bis(dimetilsilil)amiduros (BDSA) de lantánidos $\text{Li}[\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}_4]$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}$) en una relación molar 2:1. Por otra parte, el *método B* consiste en la reacción entre la sal de litio del de aluminio $\text{DippAl}(\text{SLi})_2$ (**2**) y los $\text{LnCl}_3 \cdot (\text{thf})_n$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) en una relación molar 2:1.



Esquema 5.1. Métodos de síntesis de los compuestos **3–6**.

Es importante señalar que el *método B* se desarrolló porque no fue posible preparar el compuesto multimetálico con neodimio **5** utilizando el *método A* ya que no fue posible sintetizar la sal de litio correspondiente $\text{Li}[\text{Nd}\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}_4]$. Consecuentemente, se buscó un método alternativo para obtener **5** a partir de sales de neodimio accesibles tal como el cloruro de neodimio $\text{NdCl}_3 \cdot (\text{thf})_4$ (*método B*). Finalmente, para efectos de comparación de la eficiencia de ambos métodos de síntesis, se llevó a cabo la síntesis del sistema trimetálico de lantano **3**, utilizando el *método B*. Al respecto, el rendimiento de **3** fue prácticamente idéntico con ambos métodos. En este sentido, los compuestos **3–6** se obtuvieron con rendimientos del 70 al 80 % como sólidos cristalinos extremadamente sensibles a la humedad y al oxígeno y exhibiendo alta solubilidad en tolueno, benceno y THF.

Los compuestos **3–6** fueron caracterizados por la técnica de análisis elemental, espectroscopia de infrarrojo, y estudios de difracción de rayos X. Sin embargo debido a la propiedades paramagnéticas de los compuestos **4–6**, sólo fue posible caracterizar el compuesto **3** por resonancia magnética nuclear (^1H , ^7Li , ^{13}C).

5.2. Caracterización espectroscópica de los compuestos 3–6

Los espectros de IR de **3–6** exhiben las bandas características del ligante β -dicetiminato desprotonado y la ausencia de la banda de vibración AlS-H en 2549 cm^{-1} sugiere la existencia de coordinación de los dos átomos de azufre al metal lantánido correspondiente. En la Figuras 5.1 y 5.2. se muestran los espectros de infrarrojo de los compuestos $[\{(\text{Dipp})\text{Al}(\mu\text{-S})(\mu^3\text{-S})\}_2\{\text{Ln}(\text{thf})_2\}\{\text{Li}(\text{thf})_2\}]$ [$\text{Ln} = \text{La}(\mathbf{3})$, $\text{Pr}(\mathbf{4})$, $\text{Nd}(\mathbf{5})$, $\text{Sm}(\mathbf{6})$] en la región de 450 a 3500 cm^{-1} .

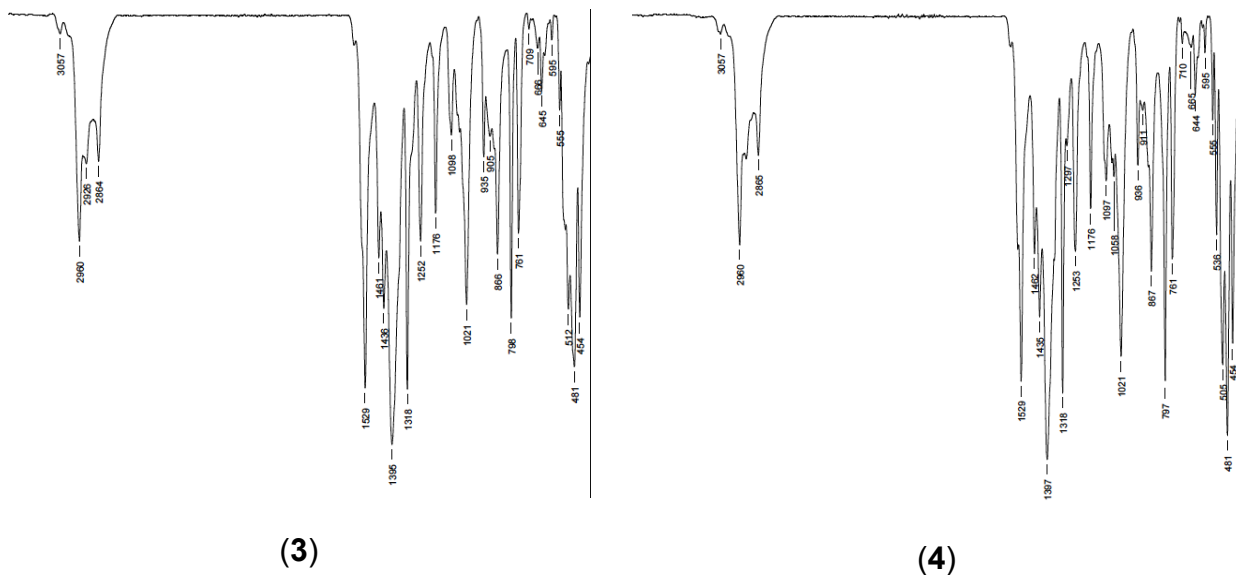


Figura 5.1. Espectros de IR (ATR) de $\{[(^{Dipp}LAl)(\mu-S)(\mu^3-S))_2\{Ln(thf)_2\}\{Li(thf)_2\}\}$ [$Ln = La(3), Pr(4)$] bajo atmosfera inerte de N_2 .

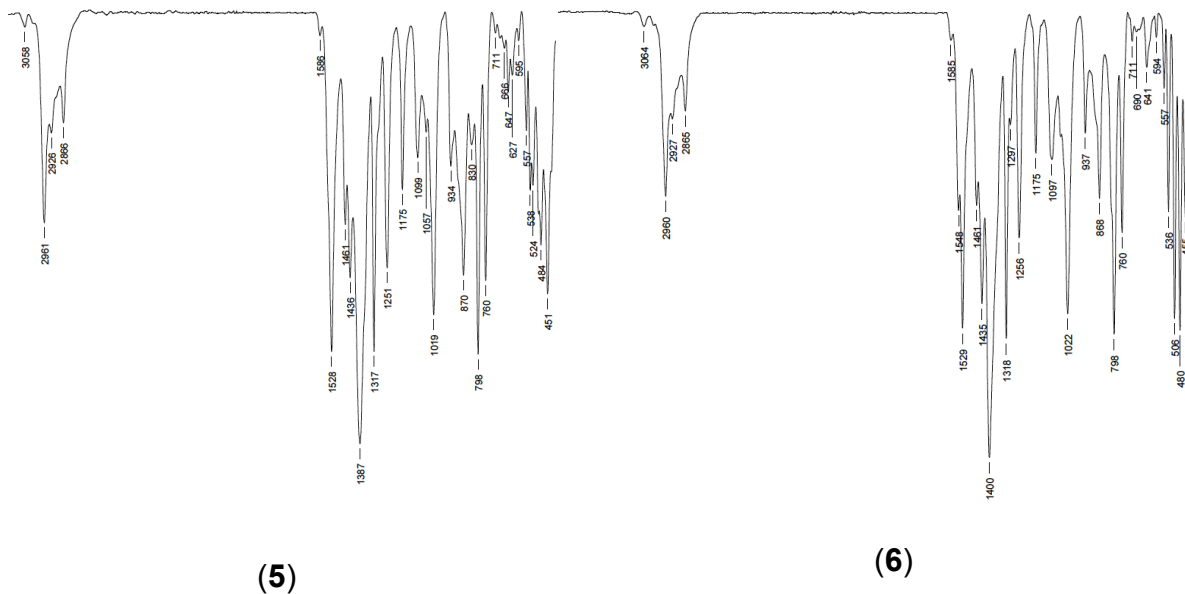


Figura 5.2. Espectros de IR (ATR) de $\{[(^{Dipp}LAl)(\mu-S)(\mu^3-S))_2\{Ln(thf)_2\}\{Li(thf)_2\}\}$ [$Ln = Nd(5), Sm(6)$] bajo atmosfera inerte de N_2 .

Por otra parte, en el espectro de RMN de 1H del compuesto **3** se observan las señales correspondientes al fragmento del sulfuro de aluminio desprotonado $[^{Dipp}LAl(S^-)_2]$, lo que se pone de manifiesto por la ausencia de la señal en $\delta -0.88$

ppm (correspondiente a los grupos SH), confirmando así la reacción de los grupos SH con el amiduro de lantano (Método A) (Figura 5.3).

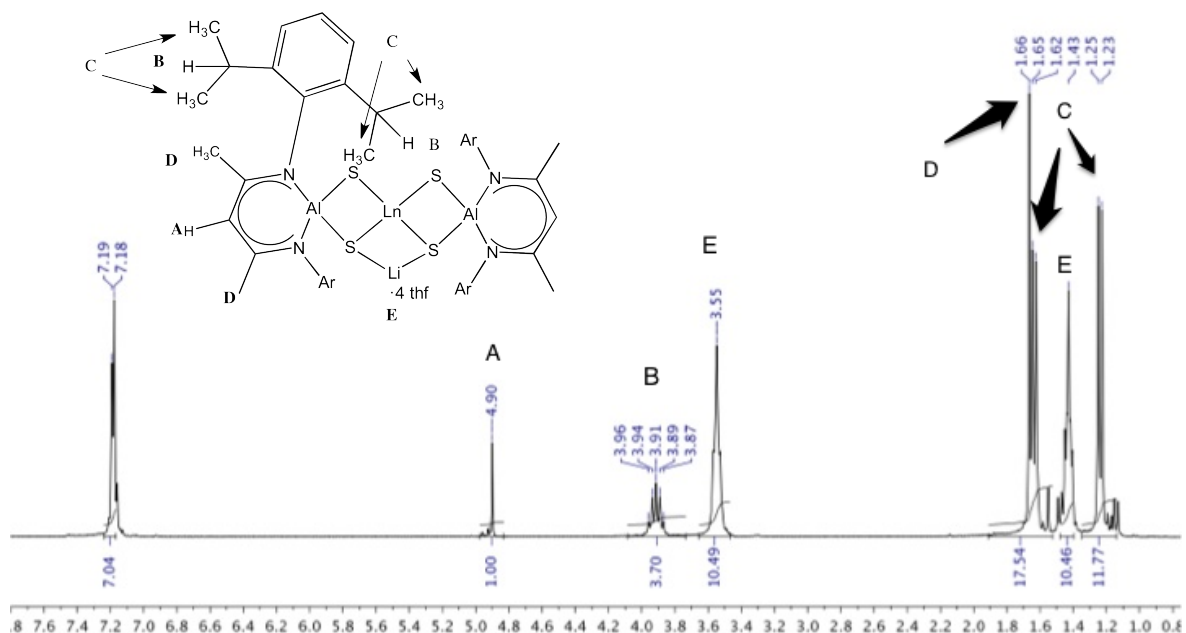


Figura 5.3. Espectro de RMN de ^1H (C_6D_6) de $[\{(\text{Dipp})\text{Al}(\mu\text{-S})(\mu^3\text{-S})\}_2\{\text{La}(\text{thf})_2\}\{\text{Li}(\text{thf})_2\}]$ (**3**).

Asimismo, en δ 4.90 ppm (1H) se observa una señal sencilla correspondiente al protón γ del ligante β -dicetiminato. Además, se observa una señal múltiple en δ 3.91 ppm y dos dobletes con centro en δ 1.24 y 1.64 ppm, todos correspondientes a los grupos isopropilos del ligante. La existencia de dos señales asignadas a los metilos de los grupos isopropilo pone de manifiesto la existencia de anisotropía magnética en la molécula, la cual es inducida por el hecho de que solamente un grupo de los metilos apunta hacia dentro de la esfera de coordinación del ligante. La señal observada en 1.66 ppm que corresponde a los metilos del esqueleto carbonado del ligante. Otra característica relevante del espectro de **3** es la presencia de cuatro moléculas de THF, lo cual se hace evidente con la presencia de dos señales múltiples anchas en δ 1.43 y 3.55 ppm.

Por otra parte, el espectro de RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ de **3** (Figura 5.4) exhibe las señales del ligante, además de las señales en δ 25.2 y 68.7 ppm correspondiente a las moléculas de THF.

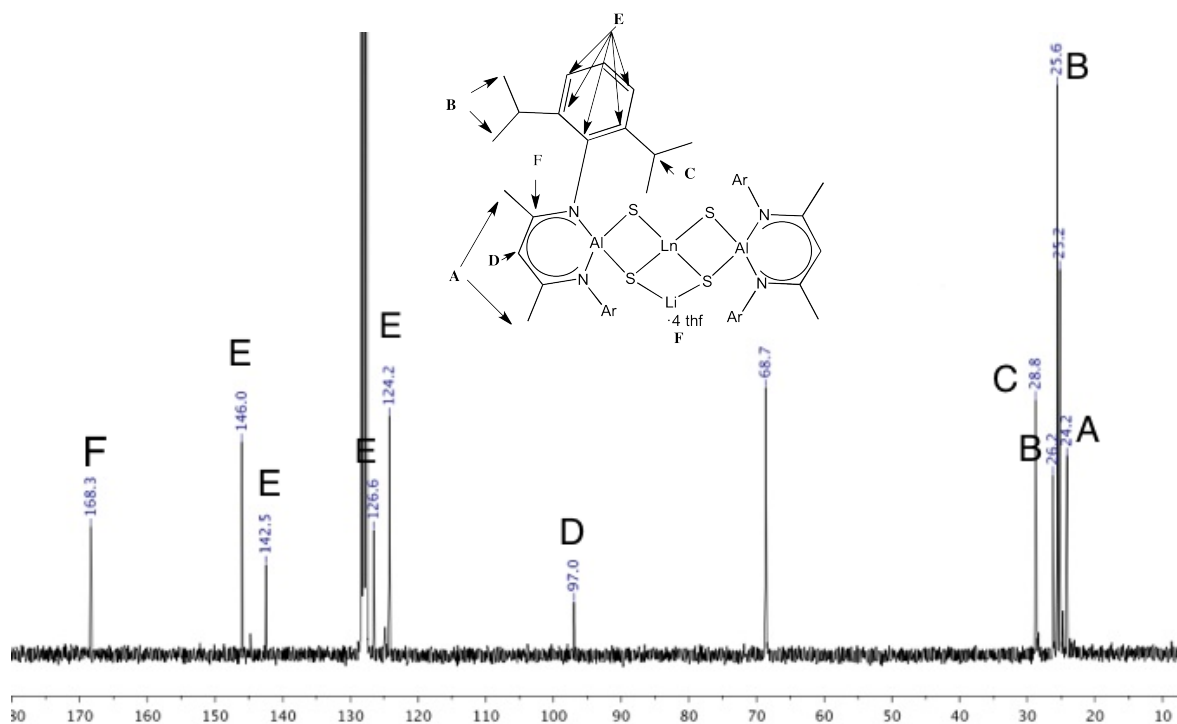


Figura 5.4. Espectro de RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) de $[\{(\text{Dipp})\text{Al}\}(\mu\text{-S})(\mu^3\text{-S})\}_2\{\text{La}(\text{thf})_2\}\{\text{Li}(\text{thf})_2\}]$ (**3**).

En lo concerniente al espectro de RMN de ^7Li de **3** (Figura 5.5), en éste se observa únicamente una señal sencilla en $\delta -0.6$ ppm, la cual es consistente con el desplazamiento químico informado para iones litio coordinados a moléculas de THF.^[63]

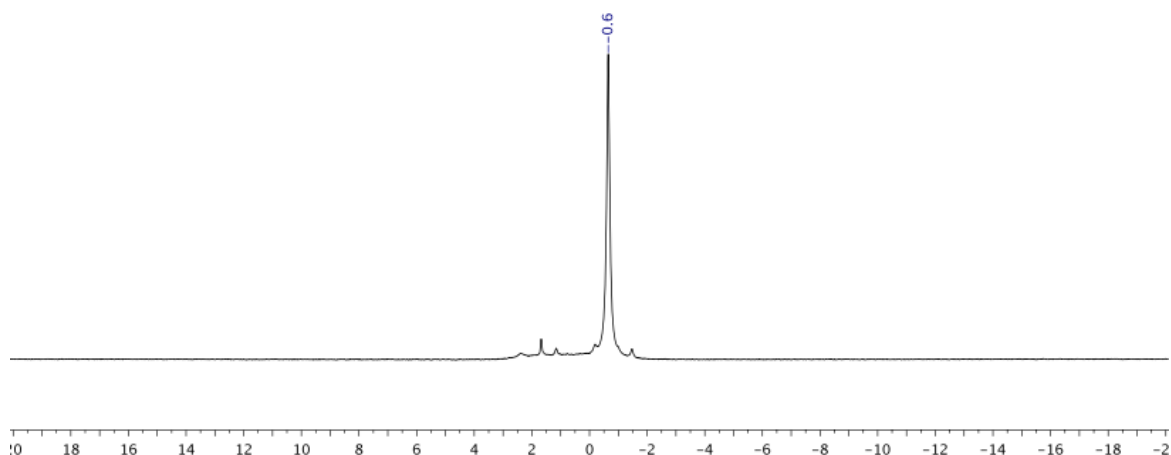


Figura 5.5. Espectro de RMN de ${}^7\text{Li}$ (C_6D_6) del compuesto **3**.

En términos generales, los espectros de masas de los compuestos **3–6** no proporcionaron información de utilidad para elucidar la estructura de estos compuestos, únicamente se observan fragmentos correspondientes al ligante β -dicetiminato. Esto se debe a que los iones moleculares de estos compuestos **3–6** se encuentran fuera del límite de detección del equipo utilizado (m/z 40–1090).

En contraste con esto, los resultados del análisis elemental por combustión (C, N, H) permitieron corroborar las estructuras propuestas para estos compuestos (Tabla 5.1).

Tabla 5.1. Análisis elemental (%) de los compuestos **3–6**.

| Compuesto | Análisis Elemental | C (%) | H (%) | N (%) |
|----------------|--------------------|-------|-------|-------|
| La(3) | Calculado | 61.22 | 7.91 | 3.86 |
| | Encontrado | 60.96 | 7.72 | 3.81 |
| Pr(4) | Calculado | 61.14 | 7.90 | 3.85 |
| | Encontrado | 60.33 | 7.76 | 3.74 |
| Nd(5) | Calculado | 61.00 | 7.89 | 3.85 |
| | Encontrado | 59.20 | 7.60 | 3.65 |
| Sm(6) | Calculado | 60.74 | 7.85 | 3.83 |
| | Encontrado | 58.94 | 7.26 | 4.12 |

5.3. Estructuras cristalinas de los compuestos 3–6

Al recrystalizar los compuestos **3–6** desde soluciones saturadas en THF fue posible obtener monocristales adecuados para la determinación de su estructura molecular. Sin embargo, debido al alto contenido del tetrahidrofurano no coordinado presente en la estructura cristalina (4.5 moléculas), estos cristales son altamente inestables una vez fuera de la solución y pierden la calidad necesaria para la determinación en menos de 10 segundos. La pérdida del disolvente disminuye cuando se mantienen los cristales a baja temperatura ($-30\text{ }^{\circ}\text{C}$) en aceite saturado con la solución madre. Bajo estas condiciones se puede mantener la muestra por aproximadamente 40 segundos bajo el microscopio antes que los cristales pierdan completamente la calidad necesaria, lo cual es suficiente para seleccionar la muestra para la medición.

Los cristales de **3**, **5** y **6** crecieron en forma de gemelos no-meroedrales (rotación de 180 ° alrededor del vector recíproco $0\ 0\ 1$; porcentaje del dominio menor 22.6% **3**, 18.6% **5** y 29.0% **6**), lo cual también complicó la determinación de la estructura molecular de los compuestos y resultó en densidades electrónicas residuales elevadas. Los compuestos **3–6** son isomorfos y cristalizaron en el grupo espacial monoclinico $P2_1/c$ con una molécula del compuesto y 4.5 moléculas de THF en la unidad asimétrica (Figura 5.6).

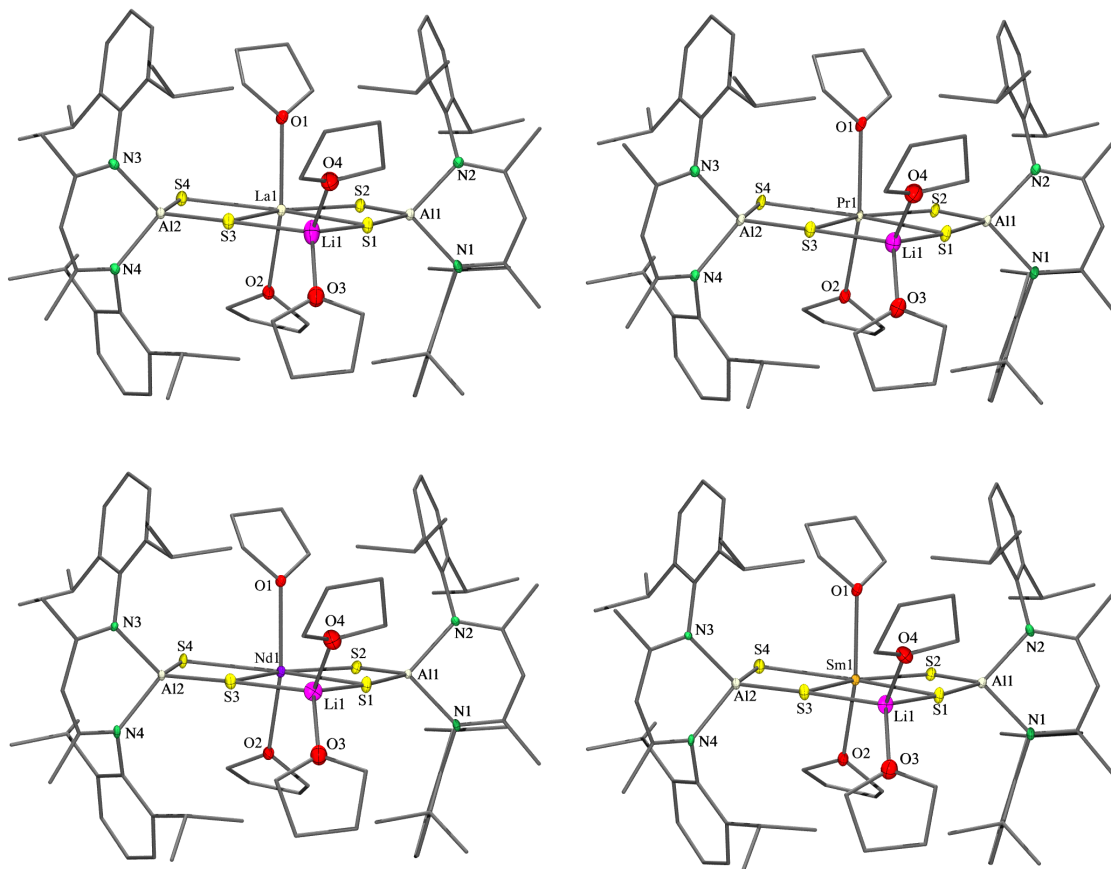


Figura 5.6. Estructura molecular de los compuestos **3–6** con elipsoides térmicos a 50 % para átomos distintos a carbono. Los átomos de hidrógeno y moléculas de THF no coordinadas fueron eliminados para efecto de claridad.

Cabe destacar, que durante la evaluación de los cristales del compuesto **3** se observó una pequeña cantidad de cristales de menor dimensión pero con mayor estabilidad. Estos cristales se identificaron como un isómero del compuesto **3**, el cual exhibe una forma de coordinación diferente de las moléculas de THF a los átomos de lantano y litio. El compuesto **3a** cristaliza en el grupo espacial ortorrómbico *Pbca* y tiene conectividad $[\{\text{Dip}^{\text{P}}\text{La}(\mu\text{-S})(\mu^3\text{-S})\}_2\{\text{La}(\text{thf})_3\}\{\text{Li}(\text{thf})\}]$. La mayor estabilidad de sus cristales se debe, probablemente, a la presencia de una molécula de **3a** y solamente una molécula de THF no coordinada o solvante en la unidad asimétrica (Figura 5.7).

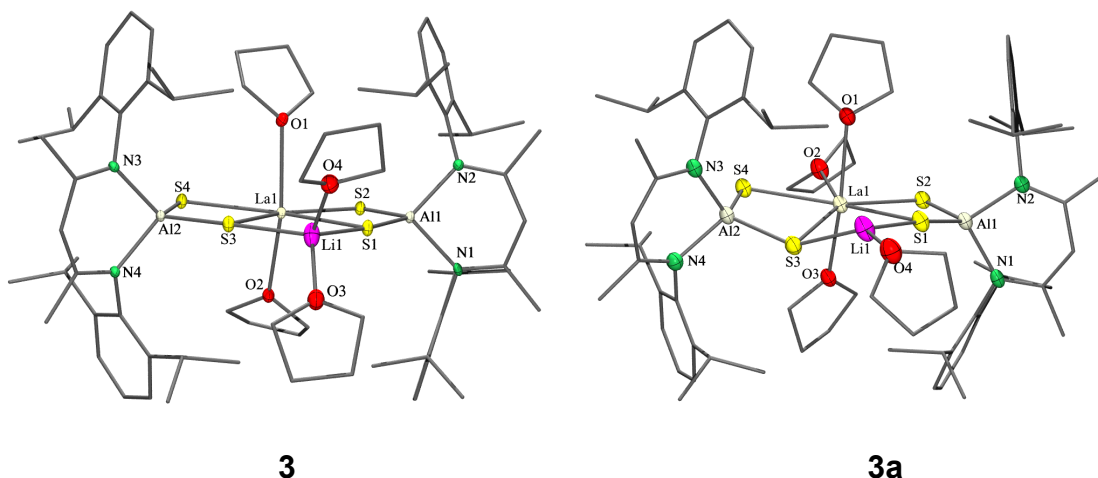


Figura 5.7. Comparación de estructuras cristalinas de los isómeros **3** y **3a** con elipsoides térmicos a 50 % para átomos distintos a carbono. Los átomos de hidrógeno y moléculas de THF no coordinadas fueron eliminados para efecto de claridad.

Una situación similar fue observada en el caso del compuesto **4** donde fue posible aislar el isómero **4a** con conectividad $[\{\text{DippLaI}(\mu\text{-S})(\mu^3\text{-S})\}\{\text{LaI}(\mu\text{-S})_2\}\{\text{Pr}(\text{thf})_2\}\{\text{Li}(\text{thf})_2\}]$. La diferencia entre estos dos isómeros consiste en que el átomo de litio en **4a** se coordina únicamente a un átomo de azufre (Figura 5.8). Como en el caso anterior, la mayor estabilidad de sus cristales se debe, probablemente, a la presencia de una molécula de **4a** y solamente una molécula no coordinada de THF en la unidad asimétrica del grupo espacial monoclinico $P2_1/c$.

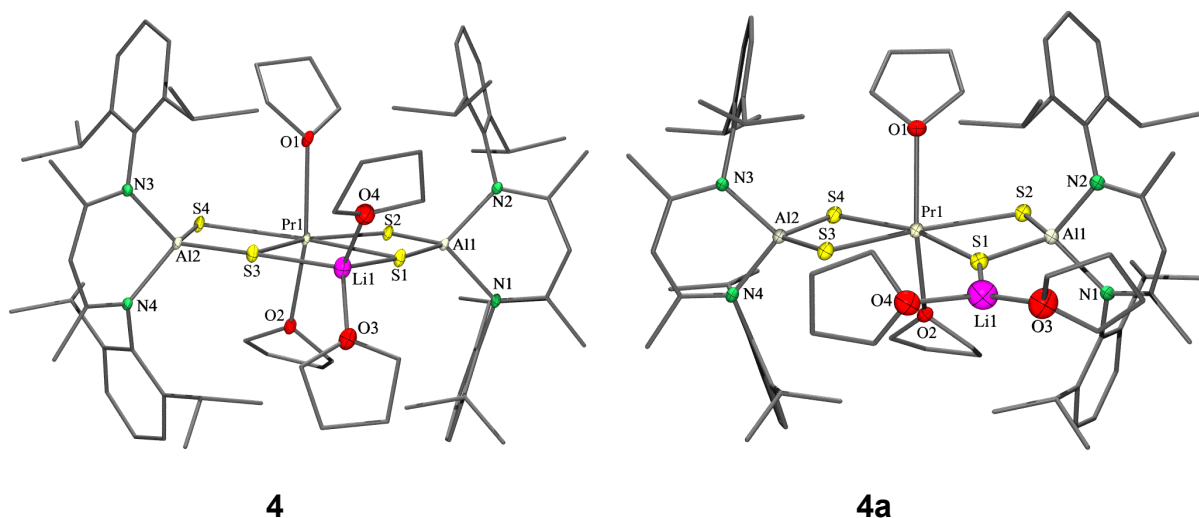


Figura 5.8. Comparación de estructuras cristalinas de los isómeros **4** y **4a** con elipsoides térmicos a 50 % para átomos distintos a carbono. Los átomos de hidrógeno y las moléculas de THF no coordinadas fueron eliminados para efecto de claridad.

La característica estructural más significativa de los compuestos **3–6** es la formación de un núcleo inorgánico simétrico $\text{Al}_2\text{S}_4\text{LnLi}$ formado por tres anillos de cuatro miembros: dos del tipo AlS_2Ln y uno LnS_2Li conectados por los vértices Ln-S . Estos núcleos son prácticamente planos y sus átomos tienen una desviación promedio desde el plano medio de 0.032 a 0.042 Å. La magnitud de esta desviación es inversamente proporcional al tamaño del radio covalente del átomo de lantánido^[64]. Esto se pone de manifiesto en la Tabla 5.2 y en la Figura 5.9.

Tabla 5.2. Valores de la desviación promedio ($\Delta/\text{Å}$) de los átomos $\text{Al}(1)$, $\text{Al}(2)$, $\text{S}(1)$, $\text{S}(2)$, $\text{S}(3)$, $\text{S}(4)$, $\text{Ln}(1)$ y $\text{Li}(1)$ desde el plano formado por ellos y los valores de radios covalentes ($r/\text{Å}$) de los átomos lantánido para los compuestos **3–6**.

| | 3 | 4 | 5 | 6 |
|-------------------|----------|----------|----------|----------|
| $\Delta/\text{Å}$ | 0.032 | 0.036 | 0.038 | 0.042 |
| $r/\text{Å}$ | 2.07 | 2.03 | 2.01 | 1.98 |

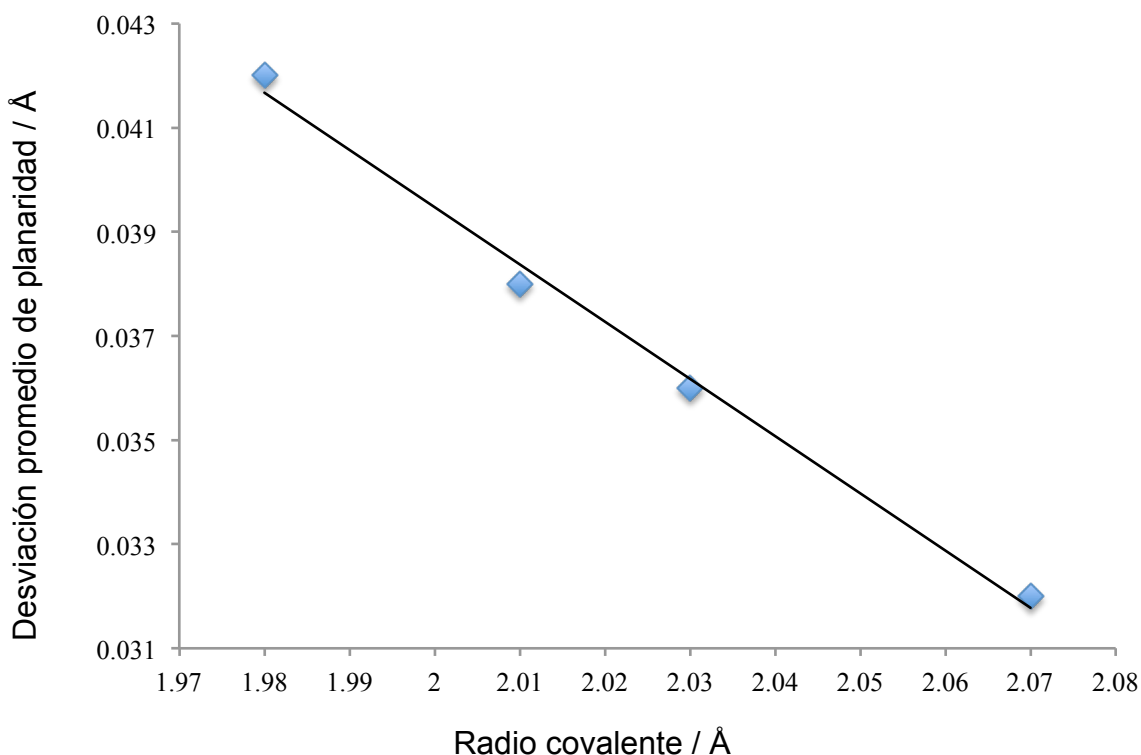


Figura 5.9. Representación de la dependencia de la desviación promedio al radio covalente del átomo lantánido.

Esta dependencia se puede explicar con el cambio de las distancias de enlace Ln–S (Tabla 5.3), las cuales disminuyen junto con el radio covalente y por lo tanto, los grupos diisopropilfenilo del ligante y las moléculas de THF coordinadas son forzados a estar más cerca entre sí. Consecuentemente, llega el momento en que es necesario cambiar el ángulo entre los planos AlN_2 (y por lo tanto entre los planos AlS_2) para que estos grupos orgánicos pueden acomodarse en el espacio reducido. Este cambio resulta en una mayor desviación de la planaridad del núcleo inorgánico. En la literatura se encuentran varios informes sobre compuestos con el núcleo de tipo $[M(\mu-S)(\mu^3-S)M'M''(\mu^3-S)(\mu-S)M^*]$ ($M, M', M'', M^* =$ cualquier metal) basados en su mayoría en Cu, Mo, W, Ag, Fe, Au, Ta, etc.^[64-71] Sin embargo, los compuestos **3–6** son los primeros ejemplos con el núcleo plano.

La geometría alrededor del átomo de litio pertenece a un tetraedro distorsionado. Los entornos de coordinación de los átomos de lantánidos se describen mejor como una bipirámide pentagonal incompleta, donde una de la

posiciones ecuatoriales no esta ocupada. Las cuatro posiciones ecuatoriales están ocupadas por átomos de azufre mientras que las posiciones apicales están ocupadas por dos átomos de oxígeno de dos moléculas de THF coordinado. La ausencia del quinto sustituyente ecuatorial deforma el ángulo O-Ln-O [valor teórico 180° ; **3**: $142.9(1)$, **4**: $143.8(1)$, **5**: $144.0(1)$ y **6**: $145.01(1)^\circ$] (Tabla 5.4). Los valores de los ángulos S(1)-Ln-S(2) [$77.30(4)$ – $78.60(4)^\circ$], S(3)-Ln-S(4) [$76.89(4)$ – $78.33(4)^\circ$] y S(1)-Ln-S(3) [$80.17(4)$ – $80.44(4)^\circ$] son cercanos al valor teórico para una bipirámide pentagonal de 72° , pero son menores a los valores observados para el ángulo S(2)-Ln-S(4) [$122.55(4)$ – $125.40(4)^\circ$]. Debido a que el ángulo S(1)-Ln-S(3) es prácticamente independiente del radio covalente del átomo lantánido, la mayor variación del ángulo S(2)-Ln-S(4) compensa los cambios de los ángulos S-Ln-S dentro de los anillos AlS_2Ln causados por el cambio del radio covalente de los lantánidos. La disminución del valor del ángulo S(2)-Ln-S(4) esta acompañada por crecimiento del ángulo O(1)-Ln-O(2).

Tabla 5.3. Distancias de enlace (Å) seleccionados para los compuestos **3**, **3a**, **4**, **4a**, **5** y **6**.

| Enlace | 3 | 3a | 4 | 4a | 5 | 6 |
|---------------|----------|-----------|----------|-----------|----------|----------|
| Ln(1)–O(1) | 2.566(4) | 2.519(3) | 2.505(4) | 2.517(4) | 2.469(4) | 2.534(3) |
| Ln(1)–O(2) | 2.572(4) | 2.534(3) | 2.515(4) | 2.533(4) | 2.484(4) | 2.725(4) |
| Ln(1)–O(3) | – | – | – | – | – | 2.519(3) |
| Ln(1)–S(1) | 2.910(1) | 2.864(1) | 2.848(1) | 2.873(1) | 2.816(1) | 2.967(1) |
| Ln(1)–S(2) | 2.830(1) | 2.790(1) | 2.783(1) | 2.828(1) | 2.758(1) | 2.869(1) |
| Ln(1)–S(3) | 2.928(1) | 2.884(1) | 2.868(1) | 2.800(1) | 2.838(1) | 3.020(1) |
| Ln(1)–S(4) | 2.830(1) | 2.786(1) | 2.775(1) | 2.795(1) | 2.756(1) | 2.837(1) |
| Ln(1)···Al(1) | 3.490(2) | 3.461(1) | 3.451(2) | 3.547(2) | 3.434(1) | 3.602(1) |
| Ln(1)···Al(2) | 3.503(2) | 3.472(1) | 3.469(2) | 3.422(2) | 3.449(2) | 3.627(1) |
| Ln(1)···Li(1) | 3.725(9) | 3.711(7) | 3.697(8) | – | 3.692(7) | 3.652(8) |
| S(1)–Al(1) | 2.192(2) | 2.187(2) | 2.197(2) | 2.186(2) | 2.188(2) | 2.186(2) |
| S(2)–Al(1) | 2.180(2) | 2.179(2) | 2.174(2) | 2.175(2) | 2.179(2) | 2.162(2) |
| S(3)–Al(2) | 2.195(2) | 2.191(2) | 2.191(2) | 2.183(2) | 2.191(2) | 2.192(2) |
| S(4)–Al(2) | 2.175(2) | 2.173(2) | 2.175(2) | 2.191(2) | 2.180(2) | 2.163(2) |
| S(1)–Li(1) | 2.39(1) | 2.372(7) | 2.37(1) | 2.27(1) | 2.362(9) | 2.292(8) |
| S(3)–Li(1) | 2.43(1) | 2.407(8) | 2.41(1) | – | 2.406(9) | 2.294(8) |
| Al(1)–N(1) | 1.945(5) | 1.941(4) | 1.937(5) | 1.949(5) | 1.938(5) | 1.946(4) |
| Al(1)–N(2) | 1.933(5) | 1.925(4) | 1.930(5) | 1.940(4) | 1.930(4) | 1.919(4) |
| Al(2)–N(3) | 1.935(5) | 1.938(4) | 1.937(5) | 1.931(4) | 1.949(5) | 1.952(4) |
| Al(2)–N(4) | 1.927(5) | 1.925(4) | 1.927(5) | 1.937(4) | 1.924(4) | 1.926(4) |
| O(3)–Li(1) | 1.98(1) | 1.971(9) | 1.98(1) | 1.88(1) | 1.97(1) | – |
| O(4)–Li(1) | 1.98(1) | 1.986(9) | 1.99(1) | 1.91(1) | 1.99(1) | 1.904(9) |

Tabla 5.4. Ángulos de enlace (°) seleccionados para los compuestos **3**, **3a**, **4**, **4a**, **5** y **6**.

| Ángulos | 3 | 3a | 4 | 4a | 5 | 6 |
|------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| O(1)-Ln(1)-O(2) | 142.9(1) | 143.8(1) | 144.0(1) | 149.6(1) | 145.01(1) | 76.8(1) |
| O(1)-Ln(1)-S(1) | 103.07(9) | 102.59(7) | 102.5(1) | 103.5(1) | 101.88(9) | 90.48(7) |
| O(1)-Ln(1)-S(2) | 81.20(9) | 81.41(7) | 81.5(1) | 81.37(9) | 81.66(9) | 88.35(7) |
| O(1)-Ln(1)-S(3) | 104.09(9) | 103.69(7) | 103.4(1) | 99.7(1) | 103.03(9) | 106.79(8) |
| O(1)-Ln(1)-S(4) | 81.82(9) | 81.67(7) | 81.6(1) | 83.54(1) | 81.47(9) | 85.82(7) |
| O(2)-Ln(1)-S(1) | 104.96(9) | 104.80(7) | 104.75(9) | 98.68(9) | 104.63(8) | 142.95(9) |
| O(2)-Ln(1)-S(2) | 81.77(9) | 81.74(7) | 81.6(1) | 84.35(9) | 81.58(9) | 71.11(9) |
| O(2)-Ln(1)-S(3) | 104.1(1) | 103.83(8) | 103.8(1) | 102.9(1) | 103.55(9) | 141.30(9) |
| O(2)-Ln(1)-S(4) | 81.65(8) | 81.84(7) | 81.77(9) | 81.01(9) | 82.05(8) | 68.30(9) |
| S(1)-Ln(1)-S(2) | 77.30(4) | 77.95(3) | 78.31(4) | 75.79(4) | 78.68(4) | 73.90(3) |
| S(1)-Ln(1)-S(3) | 80.40(4) | 80.17(3) | 80.44(4) | 84.48(4) | 80.43(3) | 75.60(3) |
| S(1)-Ln(1)-S(4) | 157.28(4) | 157.73(3) | 158.10(5) | 163.11(4) | 158.70(4) | 146.29(3) |
| S(2)-Ln(1)-S(3) | 157.70(4) | 158.11(3) | 158.75(4) | 159.85(4) | 159.11(4) | 145.93(3) |
| S(2)-Ln(1)-S(4) | 125.40(4) | 124.29(3) | 123.56(4) | 120.79(4) | 122.55(4) | 139.27(3) |
| S(3)-Ln(1)-S(4) | 76.89(4) | 77.59(3) | 77.69(4) | 79.18(4) | 78.33(4) | 73.50(3) |
| Al(1)-S(1)-Ln(1) | 85.08(6) | 85.38(5) | 85.30(7) | 87.94(6) | 85.71(6) | 76.01(13) |
| Al(1)-S(2)-Ln(1) | 87.28(6) | 87.39(5) | 87.33(6) | 89.31(6) | 87.33(6) | 90.31(5) |
| Al(2)-S(3)-Ln(1) | 84.99(6) | 85.17(5) | 85.48(7) | 85.81(6) | 85.59(6) | 86.66(5) |
| Al(2)-S(4)-Ln(1) | 87.83(6) | 87.94(5) | 88.14(7) | 85.79(6) | 87.83(6) | 91.98(5) |
| Al(1)-S(1)-Li(1) | 173.4(3) | 174.5(2) | 174.4(3) | 123.2(3) | 175.3(3) | 171.7(2) |
| Al(2)-S(3)-Li(1) | 172.4(3) | 173.4(2) | 173.5(2) | - | 174.2(2) | 145.4(2) |
| Li(1)-S(1)-Ln(1) | 88.8(2) | 89.8(2) | 89.8(2) | 148.8(3) | 90.5(2) | 87.0(2) |
| Li(1)-S(3)-Ln(1) | 87.6(2) | 88.6(2) | 88.5(2) | - | 89.1(2) | 85.7(2) |
| S(1)-Al(1)-S(2) | 110.19(8) | 109.10(6) | 108.86(9) | 106.84(8) | 108.03(8) | 107.64(6) |
| S(3)-Al(2)-S(4) | 110.07(9) | 109.02(6) | 108.39(9) | 109.17(8) | 107.88(8) | 107.30(6) |
| O(3)-Li(1)-S(1) | 117.2(6) | 117.8(4) | 117.7(5) | 132.2(7) | 118.6(5) | - |
| O(4)-Li(1)-S(1) | 111.3(5) | 111.4(4) | 111.7(5) | 110.1(6) | 111.7(5) | 114.1(4) |
| O(3)-Li(1)-S(3) | 112.1(5) | 112.7(4) | 112.9(5) | - | 112.9(5) | - |
| O(4)-Li(1)-S(3) | 115.4(5) | 116.1(4) | 116.3(5) | - | 116.7(5) | 130.9(4) |
| S(1)-Li(1)-S(3) | 103.1(3) | 101.5(3) | 101.2(3) | - | 99.9(3) | 106.3(3) |
| O(3)-Li(1)-O(4) | 98.4(4) | 98.1(4) | 97.9(4) | 116.6(6) | 98.1(3) | - |

Continuación **Tabla 5.4.**

| Ángulos | 3 | 3a | 4 | 4a | 5 | 6 |
|-----------------|----------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|
| O(3)-Ln(1)-O(1) | - | - | - | - | - | 156.7(1) |
| O(3)-Ln(1)-O(2) | - | - | - | - | - | 80.00(1) |
| O(3)-Ln(1)-S(1) | - | - | - | - | - | 107.23(7) |
| O(3)-Ln(1)-S(2) | - | - | - | - | - | 82.42(7) |
| O(3)-Ln(1)-S(3) | - | - | - | - | - | 92.47(7) |
| O(3)-Ln(1)-S(4) | - | - | - | - | - | 87.34(7) |

Las distancias de enlace Al-S no presentan variaciones con el cambio del lantánido, pero dependen del modo de coordinación. Por lo tanto, la magnitud de las distancias Al(1)-S(1) [2.187(2)-2.197(2) Å] y Al(2)-S(3) [2.191(2)-2.195(2) Å] pone de manifiesto la coordinación del átomo de azufre a tres átomos, lo cual resulta en distancias de enlace ligeramente más largas comparadas con Al(1)-S(2) [2.174(2) - 2.180(2) Å] y Al(2)-S(4) [2.173(2)-2.180(2) Å] donde los átomos de azufre se coordinan solamente a dos metales. El mismo efecto se puede observar para las enlaces Ln-S, donde las distancias de enlace para los átomos de azufre tricoordinados están en el intervalo de 2.816(1)-2.928(1) Å mientras que las distancias Ln-S(2) y Ln-S(4) son aproximadamente 0.1 Å más cortas [2.756(1)-2.830(1) Å]. Las distancias de enlace Li(1)-S(1) y Li(1)-S(3) son prácticamente idénticas para los cuatro compuestos [2.36(1)-2.43(1) Å].

La transformación de **3** a **3a** se puede explicar como la migración de una molécula de THF desde el átomo de litio al átomo de lantano. Sin embargo, este cambio en números de coordinación tiene un efecto importante en la geometría del núcleo inorgánico. Como se comentó anteriormente, la planaridad del núcleo inorgánico depende del radio covalente del átomo lantánido y este también influye los ángulos S-Ln-S y por lo tanto también el ángulo entre las dos moléculas de THF en los compuestos **3-6**. En el caso donde se coordina una tercera molécula de THF al átomo de lantano, se cambia el ángulo O-La-O desde 142.9(1)° en **3** a 156.7(1)° en **3a**. Esto resulta en un cambio en el ángulo S(2)-La(1)-S(4) desde 125.4(1) en **3** a 139.3(1)° en **3a**. Sin embargo, debido a que los otros ángulos S-Ln-S se encuentran geoméricamente restringidos por su naturaleza endocíclica

[77.30(4)–73.90(3), 80.40(4)–75.60(3) y 76.89(4)–79.18(4)°], esto resulta en una deformación severa de la planaridad del núcleo inorgánico (desviación promedio de los átomos de 0.201 Å, *vide supra* Figura 5.7, pag 27). Esta deformación se refleja también en el incrementos de las distancias de enlace La–S [desde 2.830(1)–2.928(1) a 2.837(1)–3.020(1) Å]. Las distancias Al–S son comparables en ambos isómeros, sin embargo, las distancias Li–S en el isómero **3a** [2.29(1) Å] son significativamente más cortas que aquellas en el compuesto **3** [2.39(1) y 2.43(1) Å]. Esto es consistente con el cambio electrónico que ocurre alrededor de los átomos de La y Li, donde el átomo de La recibió una densidad electrónica adicional vía el enlace donador-aceptor de la tercera molécula de THF. El átomo de litio, con la disminución de las distancias de enlace hacía el átomo de azufre, compensa la pérdida de la densidad electrónica causada por la pérdida de la coordinación a una molécula de THF. La distancia Li–O no está afectada por el cambio en el número de coordinación [Li–O 1.98(1) Å en **3** y 1.90(1) Å en **3a**]. Sin embargo, la distancia de enlace La(1)–O(2) [2.725(4) Å] es significativamente más larga que las otras dos distancias de enlace Ln–O [2.534(3) y 2.519(3) Å] de las moléculas de THF coordinadas y se encuentra entre las cinco distancias La···THF más largas informadas en la literatura.^[72-75] Esto sugiere que la coordinación de la tercera molécula de THF hacía el átomo de lantano es muy débil lo cual se refleja también en el desorden de esta molécula sobre dos posiciones.

En el caso de los isómeros de praseodimio **4** y **4a** no se observó migración de THF, sino ruptura de un enlace Li–S resultando en un núcleo asimétrico con conectividad [^{Dipp}LaI(μ-S)(μ³-S){Li(thf₂)₂}[^{Dipp}LaI(μ-S)₂]{Pr(thf)₂}] (Figura 5.8, pag. 28). Como en el caso de **3a**, en **4a** el átomo de litio se coordina solamente a tres átomos; un átomo de azufre y dos moléculas de THF. Cabe mencionar, que la estabilización de átomo de litio con número de coordinación tres, enlazado a un átomo de azufre y dos de oxígeno es poco común debido a que en la literatura se encuentra solamente un ejemplo estructuralmente caracterizado con este modo de coordinación.^[76] Debido a este modo de coordinación se puede proponer que la carga positiva del átomo de litio está compensada por el átomo S(1) resultando en una distancia de enlace Li–S de 2.27(1) Å, la cual es comparable con enlaces Li–

S en **3a** [2.29(1) Å] pero significativamente más corta que en el caso de los compuestos **3–6** [2.36(1) – 2.43(1) Å]. Este modo de coordinación causa también una fuerte coordinación de las moléculas de THF, reflejada en menores distancias de enlace Li–O [1.88(1) y 1.91(1) Å] en **4a** comparado con 1.97(1) y 1.99(1) Å en **4** y en el tamaño del ángulo O–Li–O [98.1(4)° en **4** vs. 116.6(6)° en **4a**]. Las distancias entre los átomos Al(1) y Al(2) y el átomo de praseodimio [Al(1)⋯Pr(1) = 3.545(1); Al(2)⋯Pr(1) = 3.422(2) Å] reflejan claramente la diferencia en la fuerza de coordinación de las dos unidades LAl(μ-S) al átomo de praseodimio causada por la coordinación de litio al átomo de S(1). En el compuesto **4**, estas dos separaciones son prácticamente idénticas [3.461(1) y 3.472(1) Å] y se encuentran entre los dos valores observados para **4a**. Esta diferencia prácticamente no afecta las distancias de enlace Pr–S (Tabla 5.3) probablemente debido a que los valores en ambos compuestos son unos de los más cortos informados para esta unidad. Por otro lado, la falta de un enlace Li–S tiene solamente ligero efecto a los valores de los ángulos S(1)–Pr(1)–S(3) y S(2)–Pr(1)–S(4) en **4** y **4a**. Las diferencias de los ángulos entre los dos compuestos son de 4.3 y 3.5°, respectivamente (Figura 5.10). Por lo tanto, es posible constatar que estos ángulos están controlados por la presencia de las dos moléculas de THF y por el entorno estérico de los ligantes β-dicetiminato y el efecto eléctrico de la coordinación del átomo de litio es mínimo. Esta observación está sostenida también por la desviación promedio de 0.0646 Å del núcleo inorgánico.

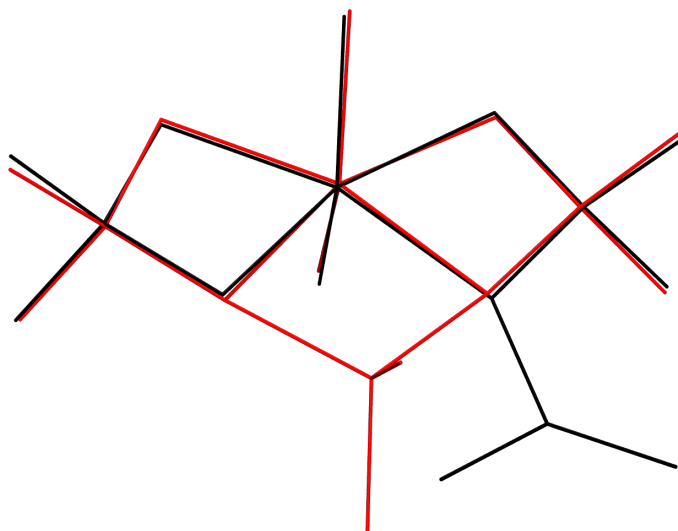


Figura 5.10. Comparación de la geometría del núcleo inorgánico en **4** (rojo) y **4a** (negro).

Por último, después de análisis de todos los enlaces Li–S informadas en la Base de datos de Estructuras Cristalinas de Cambridge se puede constatar que la distancia Li(1)–S(1) en **4a** es la más corta observada hasta ahora y es prácticamente idéntica a la suma de radios covalentes para los átomos de litio y azufre ($\Sigma r_{cov}(\text{Li},\text{S}) = 2.24 \text{ \AA}$).

6. CONCLUSIONES

El uso del ligante β -dicetiminato ^{Dipp}L ($^{Dipp}L = [HC\{C(NAr)Me\}_2]^-$; Ar = 2,6- $^{i}Pr_2C_6H_3$) permitió obtener sistemas heterotrimetálicos basados en sulfuros de aluminio y lantánidos con fórmula general de $[\{(^{Dipp}LAl)(\mu-S)(\mu^3-S)\}_2\{La(thf)_2\}\{Li(thf)_2\}]$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm) en condiciones suaves de reacción. Particularmente la reactividad observada en **1** frente a las sales de litio $Li[Ln\{N(SiHMe_2)_2\}_4]$ (Ln = La, Pr, Sm) y **2** con cloruros de lantánidos, abre un panorama de estudio orientado hacia la síntesis y el estudio estructural de sistemas multimetálicos novedosos empleando una variedad de metales.

Con relación a la información estructural obtenida, es posible discernir algunas tendencias generales del comportamiento de los compuestos sintetizados. De manera general, se observa la presencia de un núcleo inorgánico simétrico Al_2S_4LnLi formado por tres anillos de 4 miembros fusionados. Estos núcleos inorgánicos son prácticamente planos, los primero en su clase. También se observa que la magnitud de la desviación del plano es inversamente proporcional al radio covalente de los lantánidos.

Otra característica estructural interesante y digna de hacer hincapié, consiste en la existencia de dos isómeros en estado sólido para los compuestos de lantano y praseodimio. La formación de estos isómeros es debida a la baja estabilidad de los cristales. El isómero de lantano es producto de la migración de una molécula de thf del átomo de litio al átomo de lantano aumentando la desviación de la planaridad del núcleo inorgánico Al_2S_4LaLi . El isómero de praseodimio se forma por la ruptura de un enlace S–Li cambiando ligeramente los ángulos y distancias de enlace en el núcleo Al_2S_4Ln pero alterando la distancia S–Li siendo la más corta reportada hasta ahora en la Base de datos de Estructuras Cristalinas de Cambridge. Ambos isómeros pasan de tener 4.5 moléculas de thf en su celda unitaria a solo una molécula proporcionando mayor estabilidad a su forma cristalina.

7. SECCIÓN EXPERIMENTAL

7.1. Consideraciones Generales

Todas las reacciones (con excepción de la preparación del ligante β -dicetiminato (^{Dipp}LH) y la manipulación de los reactivos se llevaron a cabo bajo atmósfera de nitrógeno, mediante el uso de técnicas de Schlenk^[77] y caja de guantes, con niveles de O_2 y H_2O por debajo de 0.1 ppm y 1.0 ppm respectivamente. Todo el material de vidrio se secó en una estufa por 24 h a 150 °C, se ensambló caliente y se enfrió bajo nitrógeno antes de utilizarse. Los disolventes utilizados fueron adquiridos en Aldrich de pureza HPLC o anhidros, fueron secados mediante un purificador de disolvente MBraun SPS, equipado con columnas de alumina tipo Grubbs.

La caracterización de los compuestos **3** – **6** se realizó por medio de análisis elemental y las técnicas analíticas de difracción de Rayos X de monocristal, infrarrojo. La caracterización por resonancia magnética nuclear multinuclear (1H , 7Li ^{13}C) solo fue posible para el compuesto **3** debido a que los compuestos de praseodimio, neodimio y samario son paramagnéticos.

El C_6D_6 utilizado en la caracterización por RMN se secó utilizando una aleación Na/K y se destiló utilizando una línea Swagelok a -196 °C. Los espectros de resonancia magnética nuclear se obtuvieron en un equipo Bruker Avance III de 300 MHz. Los desplazamientos químicos se reportan en ppm. Los espectros de RMN 1H y $^{13}C\{^1H\}$ se referenciaron con los protones residuales de los disolventes empleados, para el espectro de RMN 7Li la referencia empleada fue una solución 1.0 M de LiCl en D_2O .

Los puntos de fusión fueron determinados en capilares sellados empleando un equipo Büchi Melting Point B.

Los espectros de infrarrojo se midieron en un espectrómetro FT IR Bruker Alpha-P con módulo ATR de diamante colocado en la caja de guantes, en el intervalo entre $4000-400\text{ cm}^{-1}$.

Los espectros de masas se obtuvieron en un equipo Shimadzu, modelo GCMS-QP2010 Plus, con analizador de cuadrupolo, acoplado a un cromatógrafo de gases (GC-2010), mediante ionización por impacto electrónico con una ventana de 40–1090 m/z .

Los análisis elementales se realizaron en un equipo marca Elementar modelo VarioMICRO cube, con una temperatura de 1150 °C en el tubo de combustión y 850 °C en el tubo de reducción, con una corriente de He de 20 mL/min. y O₂ de 30 mL/min., la introducción de la muestra se realizó en charolas de estaño.

Las estructuras de rayos X fueron determinadas a –173 °C bajo un flujo de nitrógeno en un difractómetro marca Bruker APEX Duo equipado con detector de área Apex II CCD y microfuentes de cobre y molibdeno INCOATEC 1 μ S. El refinamiento de las estructuras cristalinas se realizó con el software Shelx^[78] utilizando el gui ShelXle^[79]. Los átomos de hidrógeno de enlaces C–H fueron colocados en posiciones idealizadas. El desorden fue trabajado empleando restricciones de distancia o valores U_{jj} (SAME, SIMU, DELU, FLAT). La suma de las ocupancias fue restringida a un valor unitario usando variables libres.

7.2. Materias Primas

El sulfuro de aluminio ^{Dipp}Al(SH)₂ (**1**),^[45] la sal de litio [^{Dipp}Al(SLi)₂] (**2**),^[48] y los cloruros de lantánidos LnCl₃·(thf)_n^[68] fueron sintetizados de acuerdo con los métodos informados en la literatura. Las sales LiLn{N(SiHMe₂)₂}₃(thf)_n^[67] fueron sintetizadas con modificaciones al método reportado en la literatura. Los demás reactivos y disolventes se adquirieron de fuentes comerciales y se utilizaron sin purificación adicional.

7.3. Síntesis [(^{Dipp}Al)(μ -S)(μ -S))₂{Ln(thf)₂}{Li(thf)₂}] [Ln= La (**3**), Pr (**4**), Nd(**5**) Sm(**6**)].

Método A. Li{Ln[N(SiHMe₂)₂]₄} (0.30 g) se disolvió en THF (30 mL). Esta disolución se enfrió a –108 °C y se le adicionó una disolución del ligante

$\text{DippLAl}(\text{SH})_2$ en una estequiometria 1:2 en THF (15 mL). La reacción se mantuvo en agitación por una hora.

Método B. $\text{LnCl}_3 \cdot (\text{thf})_n$ (0.350 g) y 1:2 equivalentes de $[\text{DippLAl}(\text{SLi})_2]$ (**2**) se suspendieron en THF (30 mL). Después de que se disolvieron ambos sólidos, la mezcla de reacción y se mantuvo en agitación por dos horas.

$\{(\text{DippLAl})(\mu\text{-S})(\mu^3\text{-S})\}_2\{\text{La}(\text{thf})_2\}\{\text{Li}(\text{thf})_2\}$ (3**).** Sólido blanco. (**Método A**) $\text{Li}[\text{La}\{\text{N}(\text{SiMe}_2\text{H})_2\}_4 \cdot 4\text{thf}]$ (0.30 g, 0.34 mmol) y $\text{DippLAl}(\text{SH})_2$ (0.344 g, 0.67 mmol). Rendimiento 70 % (0.341 g, 0.23 mmol). (**método B**) $\text{DippLAl}(\text{SLi})_2 \cdot 2\text{thf}$ (0.350 g, 0.53 mmol) y $\text{LaCl}_3 \cdot 2\text{thf}$ (0.102 g, 0.26 mmol). Rendimiento 64 % (0.243 g, 0.17 mmol) P.f. 139.5 °C. RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 1.20 (d, 12H, CHMe_2 , $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz), 1.60 (d, 12H, CHMe_2 , $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz), 1.63 (s, 6H, Me), 3.87 (sept, 4H, CHMe_2 , $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz) 4.86 (s, 1H, $\gamma\text{-H}$) 7.17–7.12 (m, 6H, Ar-H) ppm. RMN ^{13}C (75 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 24.2 (Me), 25.232 (CHMe_2), 25.7 (CHMe_2), 28.754 (CHMe_2), 97.0 ($\gamma\text{-C}$), 124.3, 126.6, 142.5, 146.0 (Ar), 168.3 (CN) ppm. RMN ^7Li (500 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ -0.65 (s, $\text{Li} \cdot \text{thf}_2$) ppm. IR: $\tilde{\nu}$ 3057 md, 2960 m, 2926 d, 2864 d cm^{-1} (C=N). Análisis elemental (%) calculado para $\text{C}_{74}\text{H}_{114}\text{Al}_2\text{LaLi}_4\text{O}_4\text{S}_4$ (1451.79): C 61.22, H 7.91, N 3.86; encontrado C: 60.96, H 7.72, N 3.81.

$\{(\text{DippLAl})(\mu\text{-S})(\mu^3\text{-S})\}_2\{\text{Pr}(\text{thf})_2\}\{\text{Li}(\text{thf})_2\}$ (4**).** Sólido marrón palido (**Método A**) $\text{Li}[\text{Pr}\{\text{N}(\text{SiMe}_2\text{H})_2\}_4 \cdot \text{thf}]$ (0.30 g, 0.40 mmol) y $\text{DippLAl}(\text{SH})_2$ (0.410 g, 0.80 mmol). Rendimiento 57 % (0.331 g, 0.23 mmol). P.f. 362.9 °C; IR: $\tilde{\nu}$ 3057 md, 2960 m, 2865 d cm^{-1} (C=N). Análisis elemental (%) calculado para $\text{C}_{74}\text{H}_{114}\text{Al}_2\text{Li}_4\text{O}_4\text{PrS}_4$ (1453.79): C 61.14, H 7.90, N 3.85; encontrado C 60.33, H 7.76, N 3.74.

$\{(\text{DippLAl})(\mu\text{-S})(\mu^3\text{-S})\}_2\{\text{Nd}(\text{thf})_2\}\{\text{Li}(\text{thf})_2\}$ (5**).** Sólido azul. (**método B**) $\text{DippLAl}(\text{SH})_2$ (0.350 g, 0.53 mmol) y $\text{NdCl}_3 \cdot 4\text{thf}$ (0.142 g, 0.26 mmol). Rendimiento 64 % (0.243 g, 0.17 mmol) P.f. 298.2 °C; IR: $\tilde{\nu}$ 3058 md, 2961 m, 2926 d, 2866 d cm^{-1} (C=N). Análisis elemental (%) calculado para $\text{C}_{74}\text{H}_{114}\text{Al}_2\text{Li}_4\text{NdO}_4\text{PrS}_4$ (1457.13): C 61.00, H 7.89, N 3.85; encontrado C 59.20, H 7.60, N 3.65.

$[\{(\text{Dipp})\text{LAl}(\mu\text{-S})(\mu^3\text{-S})\}_2\{\text{Sm}(\text{thf})_2\}\{\text{Li}(\text{thf})_2\}]$ (**6**). Sólido amarillo verdoso pálido. (*método A*) $\text{Li}[\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_2\text{H})_2\}_4 \cdot 3\text{thf}]$ (0.30 g, 0.33 mmol) y $\text{LAl}(\text{SH})_2$ (0.341 g, 0.66 mmol). Rendimiento 64 % (0.309 g, 0.21 mmol). P.f. 283.1 °C; IR: $\tilde{\nu}$ 3064.3 md, 2960.4 m, 2927.9 d, 2865.3 d cm^{-1} (C=N). Análisis elemental (%) calculado para $\text{C}_{74}\text{H}_{114}\text{Al}_2\text{LiN}_4\text{O}_4\text{S}_4\text{Sm}$ (1463.25): C 60.74, H 7.85, N 3.83; encontrado C 58.94, H 7.26, N 4.12.

8. Referencias

- [1] David B. Brown , Jon A. Zubieta , P. A. Vella , James T. Wroblewski , Timothy Watt , William E. Hatfield , Peter Day, *Inorg. Chem.*, **1980**, 19, pp 1945–1950.
- [2] Mary Rakowski DuBois, *Chem. Rev.*, **1989**, 89, pp 1–9
- [3] S. K. Mandal, H. W. Roesky, *Acc. Chem. Res.* **2010**, 43, 248–259, y las referencias citadas en este artículo.
- [4] V. Ritleng, M. J. Chetcuti, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 797–858.
- [5] N. Wheatly, P. Kalck, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 3379–3419.
- [6] S. Singh, V. Jancik, H. W. Roesky, R. Herbst-Irmer, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 949–951.
- [7] S. Singh, A. Pal, H. W. Roesky, R. Herbst-Irmer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4029–4032.
- [8] S. K. Mandal, P. Gurubasavaraj, H. W. Roesky, G. Schwab, D. Stalke, R. Oswald, V. Dolle, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 10158–10167.
- [9] J.-C. G. Bünzli, *J. Alloys Compd.* **2006**, 934, 408–412.
- [10] M. H. V. Werts, *Sci. Prog.* **2005**, 88, 101–131.
- [11] Metal Ions in Biological Systems: The Lanthanides and their Inter- relations with Biosystems, A. Sigel, H. Sigel, Eds.; Frontis Media S. A., Marcel Dekker Inc: New York, **2003**.
- [12] H. Tsukube, S. Shinoda, H. Tamiaki, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 226, 227–234.
- [13] K. Mikami, M. Terada, H. Matsuzawa, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, 41, 3554–3571.
- [14] H. C. Aspinall, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 1807–1850.
- [15] N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S. Koshihara, Y. Kaizu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 8694–8695.

- [16] H. Schumann, I. Albrecht, E. Hahn, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1985**, *24*, 985–986.
- [17] H.-X. Li, M.-L. Cheng, Z.-G. Ren, W.-H. Zhang, J.-P. Lang, Q. Shen, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1885–1887.
- [18] H.-X. Li, Z.-G. Ren, Y. Zhang, W.-H. Zhang, J.-P. Lang, Q. Shen, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1122–1123.
- [19] S. M. Cendrowski-Guillaume, G. Le Gland, M. Nierlich, M. Ephritikhine *Organometallics* **2000**, *19*, 5654–5660.
- [20] S. N. Konchenko, T. Sanden, N. A. Pushkarevsky, R. Koppe, P. W. Roesky, *Chem.-Eur. J.* **2010**, *16*, 14278–14280.
- [21] M. Roger, L. Belkhiri, P. Thuery, T. Arliguie, M. Fourmigue, A. Boucekkine, M. Ephritikhine, *Organometallics* **2005**, *24*, 4940–4952.
- [22] R. Peyrot-Mendoza, Tesis de licenciatura, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, **2012**.
- [23] M. Brookhart, M. L. H. Green, G. Pichard, *PNAS* **2007**, *104*, 6908–6914.
- [24] A. R. Barron, *Adv. Mater. Opti. Electron.* **1995**, *5*, 245–258.
- [25] J. L. Atwood, in *Coordination Chemistry of Aluminum* (Ed.: G. H. Robinson), VCH, Nueva York, **1993**, p. 197.
- [26] C. Cui, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Organometallics* **1999**, *18*, 5120–4276.
- [27] C. Cui, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3678–3681.
- [28] W. Zheng, N. C. Mösch-Zanetti, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, M. Hewitt, H.-G. Schmidt, T. R. Schneider, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4276–4279.
- [29] W. J. Grigsby, C. L. Raston, V.-A. Tolhurst, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, *15*, 2547–2556.
- [30] M. G. Gardiner, C. L. Raston, V.-A. Tolhurst, *Chem. Commun.* **1995**, 2501–

2503.

- [31] P. D. Godfrey, C. L. Raston, B. W. Skelton, V.-A. Tolhurst, A. H. White, *Chem. Commun.* **1997**, 2235–2237.
- [32] C. Schnitter, A. Klemp, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, C. Ropken, R. Herbst-Irmer, M. Noltemeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 2033–2039.
- [33] A. Ecker, R. Koppe, C. Uffing, H. Schnockel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 817–822.
- [34] R. J. Wehmschulte, P. P. Power, *Chem. Commun.* **1998**, 335–337.
- [35] H. Zhu, J. Chai, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, D. Vidovic, J. Magull, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3113–3119.
- [36] K. S. Klimek, J. Prust, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Organometallics* **2001**, 20, 2047–2051.
- [37] C. H. Harlan, E. G. Gillan, S. G. Bott, A. R. Barron, *Organometallics* **1996**, 15, 5479–5488.
- [38] S. Schulz, H. W. Roesky, H. J. Koch, G. M. Sheldrick, D. Stalke, A. Kuhn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, 32, 1729–1731.
- [39] A. H. Cowley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, 30, 1143–1453.
- [40] T. Hirabayashi, K. Inoune, K. Yokota, Y. Ishii, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 92, 139–145.
- [41] G. H. Robinson, M. F. Self, W. T. Pennington, S. A. Sangokoya, *Organometallics* **1988**, 7, 2424–2426.
- [42] W. Uhl, A. Vester, W. Hiller, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 443, 9–17.
- [43] W. Uhl, R. Gerding, I. Hahn, S. Pohl, W. Saak, *Polyhedron* **1996**, 15, 3987–3992.
- [44] W. Zheng, H. Hohmeister, N. C. Mösch-Zanetti, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 2363–2367.
- [45] V. Jancik, Y. Peng, H. W. Roesky, J. Li, D. Neculai, A.-M. Neculai, R. Herbst-

- Irmer, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1452–1453.
- [46] V. Jancik, M. M. Moya-Cabrera, H. W. Roesky, R. Herbst-Irmer, D. Neculai, A.-M. Neculai, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3508–3512.
- [47] Y. Peng, H. Fan, V. Jancik, H. W. Roesky, R. Herbst-Irmer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6190–6192.
- [48] V. Jancik, H. W. Roesky, D. Neculai, A.-M. Neculai, R. Herbst-Irmer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6192–6196.
- [49] Z. Yang, X. Ma, H. W. Roesky, Y. Yang, J. Magull, A. Ringe, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7093–7096.
- [50] Z. Yang, X. Mai, V. Jancik, Z. Zhang, H. W. Roesky, J. Magull, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, R. Cea-Olivares, R. A. Toscano, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3312–3315.
- [51] A. P. Gómora-Figueroa, V. Jancik, R. Cea-Olivares, R. A. Toscano, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10749–10753.
- [52] V. Jancik, H. W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6016–6018.
- [53] S. González-Gallardo, V. Jancik, R. Cea-Olivares, R. A. Toscano, M. Moya-Cabrera, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2895–2899.
- [54] S. Hidalgo-Bonilla, R. Peyrot, V. Jancik, J. Barroso-Flores, M. Reyes-Lezama, M. Moya-Cabrera, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, DOI:10.1002/ejic.201300108.
- [55] N. Burford, M. D'eon, P. J. Ragogna, R. McDonald, M. J. Ferguson, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 734–738.
- [56] A. Panda, M. Stender, R. J. Wright, M. M. Olmstead, P. Klavins, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3909–3916.
- [57] I. Saur, S. G. Alonso, H. Gornitzka, V. Lemierre, A. Chrostowska, J. Barrau, *Organometallics* **2005**, *24*, 2988–2996.

- [58] L. Bourget-Merle, M. F. Lappert, J. R. Severn, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3031–3065.
- [59] P. H. M. Budzelaar, A. B. van Oort, A. G. Orpen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *10*, 1485–1494.
- [60] G. Scheibe, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1923**, *56*, 137–148.
- [61] S. S. Malhotra, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc. Abstr.* **1960**, 3812–3822.
- [62] B. Qian, D. L. Ward, M. R. Smith, *Organometallics* **1998**, *17*, 3070–3076.
- [63] C.-S. Hwang, P. P. Power, *Organometallics* **1998**, *18*, 697–700
- [64] B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, et al. *Dalton Trans.* **2008**, (21), 2832–2838
- [65] Y. Arikawa, H. Kawaguchi, K. Kashiwabara & K. Tatsumi, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 513–520.
- [66] D. Fenske, I. Issac, & A. Rothenberger, *Journal of Cluster Science*, **2007**, *18*(1), 19–26.
- [67] S. Kuwata, Y. Mizobe & M. Hidai, *J. Chem. Soci. Dalton Trans.* **1997**, *4*, 1753–1758.
- [68] C. Ling, Y. Heng, W. Liming, D. Wenxin, G. Xiancheng, L. Ping, Z. Wenjian, et al. *J. Solid State Chem.* **2000** *151*(2), 286–293.
- [69] R. Pätow, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, (30), 2790–2794.
- [70] D. E. Schwarz, T. B., Rauchfuss, & S. R. Wilson, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2410–2417.
- [71] M. Yuki, K. Kuge, M. Okazaki, T. Mitsui, S. Inomata, H. Tobita, & H. Ogino, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *291*, 395–402.
- [72] S. Bamberra, A. Meetsma, B. Hessen, A. P. Bruins. *Organometallics* **2006**, *25*, 3486–3495
- [73] C. J. Schaverien, N. Meijboom, A. G. Orpen. *Chem. Commun.* **1992**, 124–126
- [74] T. Grob, G. Seybert, W. Massa, F. Weller, R. Palaniswami, A. Greiner, K.

Dehnicke. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, 39, 4373–4375

- [75] D. Robert, E. Abinet, T. P. Spaniol, J. Okuda. *Chem.-Eur. J.* **2009**, 15, 11937–119347
- [76] K. Baranowska, J. Chojnacki, W. Wojnowski & I. Krossing, *Acta Crystallogr. E.* **2002**, 58, m569–m570.
- [77] D. F. Shriver, M. A. Drezdon, *The Manipulation of Air-Sensitive Compounds*, 2a. ed., McGraw-Hill, Nueva York, **1969**.
- [78] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, A64, 112–122.
- [79] *SHELXL*: C. B. Hüsbicgli, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, 44, 1281–1284.
- [80] W. Shi-Hui, D. Zong-Biao, L. Xue-Jing, *Polyhedron* **1994**, 13, 2679–2681.
- [81] J. Eppinger, E. Herdtweck, R. Anwender, *Polyhedron* **1998**, 17, 1195–1201.

9. APÉNDICE

Tabla 9.1. Datos cristalográficos y detalles del refinamiento de los compuestos **3** y **3a**.

| Compuesto | 3 | 3a |
|---|--|---|
| Fórmula | C ₉₂ H ₁₅₀ Al ₂ LaLiN ₄ O _{8.50} S ₄ | C ₇₈ H ₁₂₀ Al ₂ LaLiN ₄ O ₅ S ₄ |
| Peso Molecular | 1776.20 | 1521.82 |
| Sistema Cristalino | monoclínico | ortorrombico |
| Grupo Espacial | <i>P2₁/c</i> | <i>Pbca</i> |
| Temperatura, K | 100(2) | 100(2) |
| λ , Å | 0.71073 | 1.54178 |
| <i>a</i> , Å | 22.974(2) | 16.8646(3) |
| <i>b</i> , Å | 16.682(1) | 21.7932(4) |
| <i>c</i> , Å | 25.272(2) | 43.8065(7) |
| α , deg | 90 | 90 |
| β , deg | 101.35(1) | 90 |
| γ , deg | 90 | 90 |
| Volumen, Å ³ | 9496.1(13) | 16100.4(5) |
| <i>Z</i> | 4 | 8 |
| $\rho_{\text{calc.}}$, g·cm ⁻³ | 1.242 | 1.256 |
| μ , mm ⁻¹ | 0.611 | 5.661 |
| <i>F</i> (000) | 3792 | 6448 |
| Tamaño del Cristal, mm ³ | 0.297 x 0.297 x 0.190 | 0.153 x 0.083 x 0.060 |
| Intervalo θ , deg | 1.640 to 25.030 | 2.017 to 68.343 |
| Índices | -27 ≤ <i>h</i> ≤ 26 0 ≤ <i>k</i> ≤ 19 0 ≤ <i>l</i> ≤ 30 | 0 ≤ <i>h</i> ≤ 20 0 ≤ <i>k</i> ≤ 26 0 ≤ <i>l</i> ≤ 52 |
| Reflexiones Colectadas | 16791 | 15267 |
| Reflexiones Independientes (<i>R</i> _{int}) | 16791 (0.0978) | 15267 (0.1125) |
| No. de Datos / Restricciones / | 16791 / 1763 / 1437 | 15267 / 559 / 1006 |
| Parámetros | | |
| GoF on <i>F</i> ² | 1.094 | 1.080 |
| <i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) | 0.0585, 0.1427 | 0.0548, 0.1339 |
| <i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (todos los datos) | 0.0704, 0.1485 | 0.0727, 0.1434 |
| Punto Residual | 2.118 / -2.313 | 1.667 / -1.003 |
| máximo/mínimo, e·Å ⁻³ | | |

^a $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$. ^b $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum (F_o^2)^2]^{1/2}$.

Tabla 9.2. Datos cristalográficos y detalles del refinamiento de los compuestos **4** y **4a**.

| Compuesto | 4 | 4a |
|--|--|---|
| Fórmula | C ₉₂ H ₁₅₀ Al ₂ LiN ₄ O _{8.50} PrS ₄ | C ₇₈ H ₁₂₂ Al ₂ LiN ₄ O ₅ PrS ₄ |
| Peso Molecular | 1778.20 | 1525.85 |
| Sistema Cristalino | monoclínico | monoclínico |
| Grupo Espacial | <i>P2₁/c</i> | <i>P2₁/c</i> |
| Temperatura, K | 100(2) | 100(2) |
| λ , Å | 0.71073 | 1.54178 |
| <i>a</i> , Å | 22.9492(12) | 23.1199(3) |
| <i>b</i> , Å | 16.6417(9) | 16.6205(2) |
| <i>c</i> , Å | 25.2843(13) | 22.0939(3) |
| α , deg | 90 | 90 |
| β , deg | 101.617(1) | 109.110(1) |
| γ , deg | 90 | 90 |
| Volumen, Å ³ | 9458.6(9) | 8022.03(18) |
| <i>Z</i> | 4 | 4 |
| $\rho_{\text{calc.}}$, g·cm ⁻³ | 1.249 | 1.263 |
| μ , mm ⁻¹ | 0.676 | 6.224 |
| <i>F</i> (000) | 3800 | 3240 |
| Tamaño del Cristal, mm ³ | 0.245 x 0.075 x 0.060 | 0.12 x 0.10 x 0.09 |
| Intervalo θ , deg | 1.522 to 25.027 | 2.02 to 66.59 |
| Índices | -27 ≤ <i>h</i> ≤ 27 -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19 -30 ≤ <i>l</i> ≤ 30 | -27 ≤ <i>h</i> ≤ 27 -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19 -26 ≤ <i>l</i> ≤ 26 |
| Reflexiones Colectadas | 122937 | 54368 |
| Reflexiones Independientes (<i>R</i> _{int}) | 16705 (0.0476) | 14089 (0.0370) |
| No. de Datos / Restricciones / | 16705 / 1786 / 1424 | 14089 / 302 / 950 |
| Parámetros | | |
| GoF on <i>F</i> ² | 1.193 | 1.180 |
| <i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)) | 0.0568, 0.1427 | 0.0625, 0.1531 |
| <i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (todos los datos) | 0.0612, 0.1449 | 0.0664, 0.1551 |
| Punto Residual máximo/mínimo, e·Å ⁻³ | 3.785 / -1.757 | 4.077 / -1.125 |

$$^a R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|. \quad ^b wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum (F_o^2)^2]^{1/2}.$$

Tabla 9.3. Datos cristalográficos y detalles del refinamiento de los compuestos 5 y 6.

| Compuesto | 5 | 6 |
|---|--|---|
| Fórmula | C ₉₂ H ₁₅₀ Al ₂ LiN ₄ NdO _{8.50} S ₄ | C ₉₂ H ₁₅₀ Al ₂ LiN ₄ O _{8.50} S ₄ Sm |
| Peso Molecular | 1781.53 | 1787.64 |
| Sistema Cristalino | monoclínico | monoclínico |
| Grupo Espacial | <i>P2₁/c</i> | <i>P2₁/c</i> |
| Temperatura, K | 100(2) | 100(2) |
| λ , Å | 0.71073 | 0.71073 |
| <i>a</i> , Å | 22.9502(14) | 22.9353(14) |
| <i>b</i> , Å | 16.6442(10) | 16.6357(9) |
| <i>c</i> , Å | 25.3256(15) | 25.3757(15) |
| α , deg | 90 | 90 |
| β , deg | 101.832(1) | 102.333(1) |
| γ , deg | 90 | 90 |
| Volumen, Å ³ | 9468.5(10) | 9458.5(10) |
| Z | 4 | 4 |
| $\rho_{\text{calc.}}$, g·cm ⁻³ | 1.250 | 1.255 |
| μ , mm ⁻¹ | 0.709 | 0.782 |
| <i>F</i> (000) | 3804 | 3812 |
| Tamaño del Cristal, mm ³ | 0.227 x 0.212 x 0.178 | 0.207 x 0.205 x 0.187 |
| Intervalo θ , deg | 1.813 to 25.030 | 1.525 to 25.407 |
| Índices | -27 ≤ <i>h</i> ≤ 26 0 ≤ <i>k</i> ≤ 19 0 ≤ <i>l</i> ≤ 30 | -27 ≤ <i>h</i> ≤ 27 0 ≤ <i>k</i> ≤ 20 0 ≤ <i>l</i> ≤ 30 |
| Reflexiones Colectadas | 16307 | 17317 |
| Reflexiones Independientes (<i>R</i> _{int}) | 16307 (0.0768) | 17317 (0.0794) |
| No. de Datos / Restricciones / Parámetros | 16307 / 1634 / 1391 | 17317 / 1766 / 1431 |
| GoF on <i>F</i> ² | 1.050 | 1.048 |
| <i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) | 0.0607, 0.1471 | 0.0506, 0.1170 |
| <i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (todos los datos) | 0.0756, 0.1538 | 0.0646, 0.1239 |
| Punto Residual | 4.883 / -2.719 | 1.506 / -2.244 |
| máximo/mínimo, e·Å ⁻³ | | |

$$^a R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, \quad ^b wR_2 = \left[\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum (F_o^2)^2} \right]^{1/2}.$$

10. Glosario

| | |
|-------------|---|
| Å | Angstrom ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$) |
| Ar | Grupo Aromático |
| d | Doblete en espectros de RMN |
| d | Señal débil en infrarrojo |
| d | Deuterado |
| E | Calcogeno |
| EI-MS | Espectrometría de masas por impacto electrónico |
| Et | Etilo |
| Exp | Valores obtenidos experimentalmente |
| g | Gramos |
| Hz | Hertz |
| IR | Infrarrojo |
| <i>i</i> Pr | Isopropilo |
| L | $[\text{HC}\{\text{C}(\text{NAr})\text{Me}\}_2]^-$; Ar = 2,6- <i>i</i> Pr ₂ C ₆ H ₃ |
| Ln | Lantánidos |
| M | Molar |
| M | Metal diferente de M' |
| M' | Metal diferente de M |
| m | Señal múltiple en espectros de RMN |
| m | Señal media en infrarrojo |
| md | Señal muy débil en infrarrojo |
| Me | Metilo |
| Min | Minutos |
| mL | mililitros |

mmol

milimol

MOCVD

Deposición química en fase vapor metalo organica

m/z

masa/carga

S

Singulete en espectros de RMN