



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS
DERIVADOS DE TIERRAS RARAS CON LOS LIGANTES N-
PROPIL Y N-BENCIL DEL ÁCIDO-2-AMINO-1-
CICLOPENTÉN-1-CARBODITIOICO (ACDA)”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUIMICO

PRESENTA

JORGE JESUS VILLA RIVERA



MÉXICO, CDMX

2019



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: RAYMUNDO CEA OLIVARES**

VOCAL: **Profesor: JESÚS GRACIA MORA**

SECRETARIO: **Profesor: VERÓNICA GARCÍA MONTALVO**

1er. SUPLENTE: **Profesor: DIEGO SOLIS IBARRA**

2° SUPLENTE: **Profesor: SERGIO SANTIAGO ROZENEL DOMENELLA**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO 1 DE QUÍMICA INORGÁNICA, INSTITUTO DE QUÍMICA, UNAM.

DR. RAYMUNDO CEA OLIVARES

ASESOR DEL TEMA

JORGE JESUS VILLA RIVERA

SUSTENTANTE

ÍNDICE

LISTA DE ABREVIATURAS	1
LISTA DE FIGURAS	5
LISTA DE TABLAS	8
LISTA DE ESPECTROS	11
RESUMEN	13
1. INTRODUCCIÓN	15
2. ANTECEDENTES	19
3. HIPÓTESIS	63
4. OBJETIVOS	64
5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	66
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	74
7. CONCLUSIONES	136
8. ESPECTROS	138
9. REFERENCIAS	169

LISTA DE ABREVIATURAS

Abreviatura	Significado
Ln	Para este trabajo se refiere a tierras raras y/o lantánidos (Y, La, Ce, Pr, Nd).
L	Ligante o ligantes.
fen o 1,10 fen	En el caso de esta tesis 1,10-fenantrolina.
ACDA	Ácido 2-amino-1-ciclopentén-1-carbodioico
PropACDA	Ácido 2-[N-propil(amino)]-1-ciclopentén-1-carbodioico, para evitar confusión debido a que se utiliza el elemento praseodimio (Pr) en este trabajo, se utiliza la abreviatura Prop para el radical propilo en lugar de la convencional Pr acordada por la IUPAC.
BzACDA	Ácido 2-[N-bencil(amino)]-1-ciclopentén-1-carbodioico
IR	Infrarrojo
AE	Análisis elemental
EM	Espectrometría de masas
ESI	“Electrospray ionization” o ionización por electroespray
RMN de ¹ H	Resonancia Magnética Nuclear de protón
RMN de ¹³ C	Resonancia Magnética Nuclear de carbono 13
DRX	Difracción de rayos X
$\tilde{\nu}$	Frecuencia de vibración de alargamiento
δ	Frecuencia de vibración de ángulo o desplazamiento químico en RMN.
s	Singulete
sa	Singulete ancho
d	Doblete
da	Doblete ancho
t	Triplete
tt	Triplete tripleteado o triple de triples
c	Cuarteto

q	Quinteto
sex	Sextuplete
m	Múltiple
cm ⁻¹	Centímetros (unidad de longitud de onda)
p.f	Punto de fusión
Φ	Fenilo
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DMSO-D ₆	Dimetilsulfóxido deuterado
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
THF	Tetrahidrofurano
HSAB	“Hard and soft acids and bases” o en español ABDB, ácido-base duro-blando.
dtc	Ditiocarbamato o NCS ₂ ⁻
HMPA	Hexametilfosforamida
2,2'-Bipi	2,2'-bipiridina
6,6'-Biq	6,6'-biquinoleína o 6,6'-biquinoline en inglés
Et	Etilo
i-Pr	Isopropilo
i-Bu	Isobutilo
t-Bu	Terbutilo
n-Bu o Bu	Butilo
B3LYP	Aproximación Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr.
ab initio	Cálculo " <i>ab initio</i> "
NBO	Natural bond orbital u orbitales naturales de enlace en español.
N/A	No aplica
N/D	No disponible
R	Radical
Å	Angstrom
sim	Simétrica
asim	Asimétrica

Rto	Rendimiento
m	Masa
evap	Evaporado
a	Parámetro de red cristalina (a)
b	Parámetro de red cristalina (b)
c	Parámetro de red cristalina (c)
α	Ángulo entre ejes (α)
β	Ángulo entre ejes (β)
γ	Ángulo entre ejes (γ)
ρ	Densidad (g/cm^3)
μ	Ángulo de incidencia (mm^{-1})
LaBzACDAfen	tris{2-[N-bencil(amino)]-1-ciclopentén-1-carboditioato}-1,10-fenantrolina de lantano(III). $\text{La}(\text{BzACDA})_3(\text{fen})$
PrBzACDAfen	tris{2-[N-bencil(amino)]-1-ciclopentén-1-carboditioato}-1,10-fenantrolina de praseodimio(III). $\text{Pr}(\text{BzACDA})_3(\text{fen})$
NdBzACDAfen	tris{2-[N-bencil(amino)]-1-ciclopentén-1-carboditioato}-1,10-fenantrolina de neodimio(III). $\text{Nd}(\text{BzACDA})_3(\text{fen})$
LaPropACDAfen	tris{2-[N-propil(amino)]-1-ciclopentén-1-carboditioato}-1,10-fenantrolina de lantano(III). $\text{La}(\text{PropACDA})_3(\text{fen})$
PrPropACDAfen	tris{2-[N-propil(amino)]-1-ciclopentén-1-carboditioato}-1,10-fenantrolina de praseodimio(III). $\text{Pr}(\text{PropACDA})_3(\text{fen})$
NdPropACDAfen	tris{2-[N-propil(amino)]-1-ciclopentén-1-carboditioato}-1,10-fenantrolina de neodimio(III). $\text{Nd}(\text{PropACDA})_3(\text{fen})$
LaBzACDA	tris{2-[N-bencil(amino)]-1-ciclopentén-1-carboditioato} de lantano(III). $\text{La}(\text{BzACDA})_3$; o tetrakis{2-[N-bencil(amino)]-1-ciclopentén-1-carboditioato}-lantanoato(III) de potasio. $\text{K}[\text{La}(\text{BzACDA})_4]$
PrBzACDA	tris{2-[N-bencil(amino)]-1-ciclopentén-1-carboditioato} de praseodimio(III). $\text{Pr}(\text{BzACDA})_3$; o tetrakis{2-[N-bencil(amino)]-1-ciclopentén-1-carboditioato}-praseodimioato(III) de potasio. $\text{K}[\text{Pr}(\text{BzACDA})_4]$

NdBzACDA	tris{2-[N-bencil(amino)]-1-ciclopentén-1-carboditioato} de neodimio(III). Nd(BzACDA) ₃ ; o tetrakis{2-[N-bencil(amino)]-1-ciclopentén-1-carboditioato}-preaseodimioato(III) de potasio. K[Nd(BzACDA) ₄]
LaPropACDA	acuotris{2-[N-propil(amino)]-1-ciclopentén-1-carboditioato} de lantano(III). La(PropACDA) ₃ (H ₂ O); o acuotetrakis{2-[N-propil(amino)]-1-ciclopentén-1-carboditioato}-lantanoato(III) de potasio. K[La(PropACDA) ₄ (H ₂ O)]
PrPropACDA	tris{2-[N-propil(amino)]-1-ciclopentén-1-carboditioato} de praseodimio(III). Pr(PropACDA) ₃ o tetrakis{2-[N-propil(amino)]-1-ciclopentén-1-carboditioato}-preaseodimioato(III) de potasio. K[Pr(PropACDA) ₄]
NdPropACDA	tris{2-[N-propil(amino)]-1-ciclopentén-1-carboditioato} de neodimio(III). Nd(PropACDA) ₃ o tetrakis{2-[N-propil(amino)]-1-ciclopentén-1-carboditioato}-neodimioato(III) de potasio. K[Nd(PropACDA) ₄]
CeBzACDAfen	Producto(s) de la reacción entre CeCl ₃ · 7H ₂ O, K[BzACDA] y 1,10- fenantrolina en relación molar 1:3:1.
YBzACDAfen	Producto(s) de la reacción entre YCl ₃ · 6H ₂ O, K[BzACDA] y 1,10- fenantrolina en relación molar 1:3:1.
YPropACDAfen	Producto(s) de la reacción entre YCl ₃ · 6H ₂ O, K[PropACDA] y 1,10- fenantrolina en relación molar 1:3:1.
YBzACDA	Producto(s) de la reacción entre YCl ₃ · 6H ₂ O y K[BzACDA] en relación molar 1:3.
YPropACDA	Producto(s) de la reacción entre YCl ₃ · 6H ₂ O y K[PropACDA] en relación molar 1:3.
(PropACDA) ₂	[2-(propilamino)ciclopenteno-1-carbotioil]sulfanil-2-(propilamino)ciclopenteno-1-carboditioato, o bis[2-(propilamino)-1-ciclopentén-1-carboditioil] disulfuro
PDB	“Protein Data Bank”, Banco de Datos de Proteínas en español.

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
Figura 1.2- 1. Estructura de ligantes 1,1-ditioato.	16
Figura 1.2- 2. Deslocalización de carga en ligantes carboditioato.	17
Figura 1.3- 1. Ácido-2-amino-1-cicloopentén-1-carboditioico.	18
Figura 2.1- 1. Clasificación de las tierras raras.	20
Figura 2.1- 2. Estructura de $\text{Na}[\text{La}(\text{Et}_2\text{dtc})_4]$ (extraída de V. Ciampolini, 1977 ^[47]).	22
Figura 2.1- 3. Estructuras de 1,10-fenantrolina y 2,2'-bipiridina.	24
Figura 2.1- 4. Estructura molecular del complejo $[\text{Eu}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3(2,2'\text{-Bipy})]$ extraída de [41].	25
Figura 2.1- 5. Principales geometrías adoptadas por los complejos mencionados.	26
Figura 2.1- 6. Estructura del complejo $[\text{Eu}(\text{fen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3]$ extraída de [41].	28
Figura 2.1- 7. Estructura del complejo $[\text{Y}(\text{fen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$ extraída de [41].	28
Figura 2.1- 8. Fragmento de la cadena polimérica en la estructura del compuesto $[\text{Sm}(\text{Biq})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3]_n$ extraída de [41].	29
Figura 2.1- 9. Poliedro de coordinación del anión $[\text{Ln}(\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2)_4]^-$, los grupos etoxi fueron omitidos con fines de claridad. Extraída de [65].	30
Figura 2.1- 10. Estructura del compuesto $[\text{Ln}(\text{DMSO})_2((i\text{-PrO})_2\text{PS}_2)_3]$ A) Estructura completa sin H, B) poliedro LaO_2S_6 , propuesta por T. Imai y obtenida de [67].	31
Figura 2.1- 11. A) Estructura hexacoordinada para $[\text{La}(o-, m- \text{ y } p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OCS}_2)_3]$. B) Estructura octacoordinada para $[\text{La}(o-, m- \text{ y } p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OCS}_2)_3 2\text{N/P}]$ ($\text{N} = \text{NC}_5\text{H}_5$ y $\text{P} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$). C) Estructura octacoordinada propuesta para $[\text{La}(o-, m- \text{ y } p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OCS}_2)_3 \text{N}_2\text{C}_{12}\text{H}_8/\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_8]$. Propuestas y extraídas de [70].	33
Figura 2.2- 1. Cinco estructuras tautoméricas propuestas para el ACDA y A) coordinación (N,S), B) coordinación (S,S) anisobidentada, C) coordinación (S,S) isobidentada.	34
Figura 2.2- 2. Posible orientación de dos anillos ciclopenteno en el modo de coordinación bis-(N, S) (isómero trans mostrado) propuesto y extraído de M. Amado[78].	35
Figura 2.2- 3. B3LYP/3-21G(NS)*/LANL2DZ(f) Gráfica energía vs. Geometría de coordinación para los complejos $\text{M}(\text{ACDA})_2$ estudiados. Extraída de M. Amado[78].	36
Figura 2.2- 4. Ordenes de enlace seleccionados por B3LYP/3-21G(NS)*/LANL2DZ(f) NBO para ACDA, ACDA^- y complejos metálicos considerados. Los órdenes de enlace entre el metal central y los átomos donadores son mostrados en la tabla central. Extraído de M. Amado[78].	37

Figura 2.2- 5. Sexta forma tautomérica considerada por K. Nag.	37
Figura 2.2- 6. Estructura de DRX del ACDA propuesta por H. Miyamae y extraída de [88].	39
Figura 2.2- 7. Estructura de hiperconjugación del ACDA propuesta por H. Miyamae.	40
Figura 2.3- 1. Reacción de transaminación del ACDA partiendo de ciclopentanona para obtener sus derivados N-alquilados.	42
Figura 2.3- 2. Reacción de oxidación de ACDA propuesta por Takeshima.	42
Figura 2.3- 3. Estructura del dímero del ácido-(R)-2-[N-(1-feniletíl)amino]-1-ciclopenténditiocarboxílico propuesta por R. Cea y extraída de [90].	43
Figura 2.3- 4. Estructura cristalina del BzACDA propuesta por A. Tarassoli y extraída de [39].	44
Figura 2.3- 5. Estructura de PropACDA.	46
Figura 2.4- 1. Síntesis y estructura de los complejos $Ln(ACDA)_3fen$ propuesto por A. Ghosh y extraída de [10].	48
Figura 2.4- 2. Estructura cristalina del complejo $Bz_2SnCl(ACDA)$ reportada por A. Tarassoli y extraída de [37].	49
Figura 2.4- 3. Estructura cristalina del complejo $Bz_2Sn(ACDA)_2 \cdot THF$ reportada por A. Tarassoli y extraída de [37].	50
Figura 2.4- 4. Estructura cristalina del complejo $Bz_3Sn(ACDA)$ reportada por A. Tarassoli y extraída de [37].	51
Figura 2.4- 5. Síntesis general de los complejos $BznSnCl_{4-n-m}(ACDA)_m$ reportados por A. Tarassoli y extraída de [37].	53
Figura 2.4- 6. Estructura cristalina del complejo $Bu_2Sn(PropACDA)_2$ propuesta por M. López y extraída de [1].	54
Figura 2.4- 7. Estructura cristalina del complejo $Me_2Sn(BzACDA)_2$ propuesta por M. López y extraída de [1].	55
Figura 2.4- 8. Síntesis general de los complejos $R_nSn(R'-ACDA)_n$ reportados por M. López y extraída de [1].	56
Figura 2.4- 9. Síntesis general de los complejos R_nSnL_{4-n} reportados por M. López y extraída de [83].	58
Figura 2.4- 10. Estructura cristalina del complejo $\Phi_3Sn(PropACDA)$ propuesta por M. López y extraída de [83].	58
Figura 2.4- 11. Estructura cristalina del complejo $\Phi_3Sn(BzACDA)$ propuesta por M. López y extraída de [83].	59
Figura 2.4- 12. Estructura cristalina del complejo $Me_3Sn(BzACDA)$ propuesta por M. López y extraída de [83].	60
Figura 3.0- 1. Ruta de síntesis completa partiendo de ACDA para sintetizar los complejos	

deseados.	63
Figura 5.1- 1. Ruta de síntesis de ACDA.	66
Figura 5.2- 1. Ruta de síntesis de PropACDA.	67
Figura 5.3- 1. Ruta de síntesis de BzACDA.	68
Figura 5.4- 1. Síntesis general de los complejos entre tierras raras y BzACDA y PropACDA en presencia de 1,10 fenantrolina.	70
Figura 5.5- 1. Síntesis general de los complejos entre tierras raras y BzACDA y PropACDA en ausencia de 1,10 fenantrolina.	71
Figura 6.1- 1 . Estructura del complejo $\text{La}(\text{BzACDA})_3(\text{fen})$ y sus asignaciones.	75
Figura 6.1- 2. Estructura del complejo $\text{Pr}(\text{BzACDA})_3(\text{fen})$ y sus asignaciones.	77
Figura 6.1- 3. Estructura del complejo $\text{Nd}(\text{BzACDA})_3(\text{fen})$ y sus asignaciones.	78
Figura 6.2- 1. Estructura del complejo $\text{La}(\text{PropACDA})_3(\text{fen})$ y sus asignaciones.	80
Figura 6.2- 2. Estructura del complejo $\text{Pr}(\text{PropACDA})_3(\text{fen})$ y sus asignaciones.	81
Figura 6.2- 3. Estructura del complejo $\text{Nd}(\text{PropACDA})_3(\text{fen})$ y sus asignaciones.	82
Figura 6.3- 1. Estructuras probables del complejo LaBzACDA , A) $\text{La}(\text{BzACDA})_3$, B) $\text{K}[\text{La}(\text{BzACDA})_4]$.	84
Figura 6.3- 2. Estructuras probables del complejo PrBzACDA , A) $\text{Pr}(\text{BzACDA})_3$, B) $\text{K}[\text{Pr}(\text{BzACDA})_4]$.	85
Figura 6.3- 3. Estructuras probables del complejo NdBzACDA , A) $\text{Nd}(\text{BzACDA})_3$, B) $\text{K}[\text{Nd}(\text{BzACDA})_4]$.	87
Figura 6.4- 1. Estructuras probables del complejo LaPropACDA , A) $\text{La}(\text{PropACDA})_3(\text{H}_2\text{O})$, B) $\text{K}[\text{La}(\text{PropACDA})_4(\text{H}_2\text{O})]$.	89
Figura 6.4- 2. Estructuras probables del complejo PrPropACDA , A) $\text{Pr}(\text{PropACDA})_3$, B) $\text{K}[\text{Pr}(\text{PropACDA})_4]$.	90
Figura 6.4- 3. Estructuras probables del complejo NdPropACDA , A) $\text{Nd}(\text{PropACDA})_3$, B) $\text{K}[\text{Nd}(\text{PropACDA})_4]$.	92
Figura 6.5- 1. Estructura molecular del compuesto $(\text{PropACDA})_2$.	94
Figura 6.6- 1. Forma tautomérica del dímero del ligante PropACDA propuesta por N. Fukada.	98
Figura 6.8- 1. Forma tautomérica para el ACDA determinada por los datos espectroscópicos y que concuerda con la propuesta por K. Nag.	104
Figura 6.9- 1. Formas tautoméricas de BzACDA y PropACDA.	105

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
<i>Tabla 2.2- 1. Asignaciones de RMN de ^1H para ACDA por Nag y Takeshima.</i>	38
<i>Tabla 2.2- 2. Bandas de espectroscopía infrarroja de ACDA.</i>	39
<i>Tabla 2.2- 3. Distancias de enlace y ángulos dentro de la molécula de ACDA.</i>	40
<i>Tabla 2.2- 4. Frecuencias de IR del ACDA comparadas con las de algunos de sus complejos con metales transicionales.</i>	41
<i>Tabla 2.3- 1. Distancias de enlace y ángulos dentro de la molécula anterior.</i>	43
<i>Tabla 2.3- 2. Distancias y ángulos de enlace del BzACDA.</i>	44
<i>Tabla 2.3- 3. Desplazamiento de señales y sus atribuciones de RMN de ^1H para BzACDA.</i>	45
<i>Tabla 2.3- 4. Desplazamiento de señales y sus atribuciones de RMN de ^{13}C para BzACDA.</i>	45
<i>Tabla 2.3- 5. Desplazamiento de señales y sus atribuciones de RMN de ^1H en CDCl_3 para PropACDA.</i>	46
<i>Tabla 2.3- 6. Desplazamiento de señales y sus atribuciones de RMN de ^{13}C en CDCl_3 para PropACDA.</i>	47
<i>Tabla 2.4- 1. Datos de IR para el complejo $\text{Eu}(\text{ACDA})_3(\text{fen})$.</i>	48
<i>Tabla 2.4- 2. Desplazamiento de señales y sus atribuciones de RMN de ^1H para $\text{Bz}_2\text{SnCl}(\text{ACDA})$.</i>	50
<i>Tabla 2.4- 3. Desplazamiento de señales y sus atribuciones de RMN de ^1H para $\text{Bz}_2\text{Sn}(\text{ACDA})_2 \cdot \text{THF}$.</i>	51
<i>Tabla 2.4- 4. Desplazamiento de señales y sus atribuciones de RMN de ^1H y ^{13}C para $\text{Bz}_3\text{Sn}(\text{ACDA})$.</i>	52
<i>Tabla 2.4- 5. Desplazamiento de señales y sus atribuciones de RMN de ^1H y ^{13}C para $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{PropACDA})_2$.</i>	54
<i>Tabla 2.4- 6. Desplazamiento de señales y sus atribuciones de RMN de ^1H y ^{13}C para $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{BzACDA})_2$.</i>	55
<i>Tabla 2.4- 7. Desplazamiento de señales y sus atribuciones de RMN de ^1H y ^{13}C para $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{BzACDA})_2$.</i>	56

Tabla 2.4- 8. Desplazamiento de señales y sus atribuciones de RMN de ^1H y ^{13}C para $\Phi_3\text{Sn}(\text{PropACDA})$.	59
Tabla 2.4- 9. Desplazamiento de señales y sus atribuciones de RMN de ^1H y ^{13}C para $\Phi_3\text{Sn}(\text{BzACDA})$.	60
Tabla 2.4- 2. Desplazamiento de señales y sus atribuciones de RMN de ^1H y ^{13}C para $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{BzACDA})$.	61
Tabla 2.4- 11. Datos de IR para los complejos $\Phi_3\text{Sn}(\text{PropACDA})$, $\Phi_3\text{Sn}(\text{BzACDA})$ y $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{BzACDA})$.	66
Tabla 6.5- 1. Datos cristalográficos y refinamiento de la estructura del compuesto $(\text{PropACDA})_2$.	95
Tabla 6.5- 2. Distancias de enlace del compuesto $(\text{PropACDA})_2$.	95
Tabla 6.5- 3. Ángulos de enlace del compuesto $(\text{PropACDA})_2$.	96
Tabla 6.6- 1. Comparación de distancias de enlace equivalentes y su variación entre las dos unidades que forman el dímero del ligante PropACDA .	99
Tabla 6.6- 2. Comparación de algunas distancias de enlace equivalentes entre el ACDA y el compuesto $(\text{PropACDA})_2$ y sus variaciones.	100
Tabla 6.8- 1. Comparación de señales de RMN de ^1H para ACDA.	103
Tabla 6.9- 1. Comparación de desplazamientos de RMN de ^1H de ACDA, PropACDA y BzACDA en ppm.	105
Tabla 6.9- 2. Comparación de desplazamientos de RMN de ^{13}C de ACDA, PropACDA y BzACDA en ppm.	106
Tabla 6.9- 3. Comparación de las principales bandas de IR en cm^{-1} y sus asignaciones para ACDA, BzACDA y PropACDA .	107
Tabla 6.10- 1. Asignación de señales de RMN de ^1H en ppm para los complejos LaBzACDAfen , CeBzACDAfen , PrBzACDAfen , NdBzACDAfen e YBzACDAfen y su comparación con el ligante BzACDA .	108
Tabla 6.10- 2. Asignación de señales de RMN de ^{13}C en ppm para los complejos LaBzACDAfen , CeBzACDAfen , PrBzACDAfen , NdBzACDAfen e YBzACDAfen y su comparación con el ligante BzACDA .	111
Tabla 6.10- 3. Asignación de bandas de IR en cm^{-1} para los complejos LaBzACDAfen , CeBzACDAfen , PrBzACDAfen , NdBzACDAfen e YBzACDAfen y su comparación con el ligante BzACDA .	113
Tabla 6.11- 1. Asignación de señales de RMN de ^1H en ppm para los complejos LaPropACDAfen , PrPropACDAfen , NdPropACDAfen e YPropACDAfen y su comparación con el ligante PropACDA .	117

<i>Tabla 6.11- 2. Asignación de señales de RMN de ¹³C en ppm para los complejos LaPropACDAfen, PrPropACDAfen, NdPropACDAfen e YPropACDAfen y su comparación con el ligante PropACDA.</i>	119
<i>Tabla 6.11- 3. Asignación de bandas de IR en cm⁻¹ para los complejos LaPropACDAfen, PrPropACDAfen, NdPropACDAfen e YPropACDAfen y su comparación con el ligante PropACDA.</i>	120
<i>Tabla 6.11- 4. Resumen del análisis elemental obtenido experimentalmente para los compuestos con 1,10-fen.</i>	123
<i>Tabla 6.12- 1. Asignación de señales de RMN de ¹H en ppm para los complejos LaBzACDA, PrBzACDA, NdBzACDA e YBzACDA y su comparación con el ligante BzACDA.</i>	123
<i>Tabla 6.12- 2. Asignación de señales de RMN de ¹³C en ppm para los complejos LaBzACDA, PrBzACDA, NdBzACDA e YBzACDA y su comparación con el ligante BzACDA.</i>	125
<i>Tabla 6.12- 3. Asignación de bandas de IR en cm⁻¹ para los complejos LaBzACDA, PrBzACDA, NdBzACDA e YBzACDA y su comparación con el ligante BzACDA.</i>	126
<i>Tabla 6.13- 1. Asignación de señales de RMN de ¹H en ppm para los complejos LaPropACDA, PrPropACDA, NdPropACDA e YPropACDA y su comparación con el ligante PropACDA.</i>	129
<i>Tabla 6.13- 2. Asignación de señales de RMN de ¹³C en ppm para los complejos LaPropACDA, PrPropACDA, NdPropACDA e YPropACDA y su comparación con el ligante PropACDA.</i>	131
<i>Tabla 6.13- 3. Asignación de bandas de IR en cm⁻¹ para los complejos LaPropACDA, PrPropACDA, NdPropACDA e YPropACDA y su comparación con el ligante PropACDA.</i>	132
<i>Tabla 6.13- 4. Resumen del análisis elemental obtenido experimentalmente para los compuestos sin 1,10-fen.</i>	135

LISTA DE ESPECTROS

Tabla	Página
<i>Espectro 1. IR del ácido-2-amino-1-ciclopentén-1-carboditioico (ACDA).</i>	138
<i>Espectro 2. RMN de ¹H del ácido-2-amino-1-ciclopentén-1-carboditioico (ACDA).</i>	139
<i>Espectro 3. RMN de ¹³C del ácido-2-amino-1-ciclopentén-1-carboditioico (ACDA).</i>	140
<i>Espectro 4. IR del Ácido 2-[N-bencil(amino)]-1-ciclopentén-1-carboditioico (BzACDA).</i>	141
<i>Espectro 5. RMN de ¹H del Ácido 2-[N-bencil(amino)]-1-ciclopentén-1-carboditioico (BzACDA).</i>	142
<i>Espectro 6. RMN de ¹³C del Ácido 2-[N-bencil(amino)]-1-ciclopentén-1-carboditioico (BzACDA).</i>	143
<i>Espectro 7. IR del Ácido 2-[N-propil(amino)]-1-ciclopentén-1-carboditioico (PropACDA).</i>	144
<i>Espectro 8. RMN de ¹H del Ácido 2-[N-propil(amino)]-1-ciclopentén-1-carboditioico (PropACDA).</i>	145
<i>Espectro 9. RMN de ¹³C del Ácido 2-[N-propil(amino)]-1-ciclopentén-1-carboditioico (PropACDA).</i>	146
<i>Espectro 10. IR del complejo tris{2-[N-bencil(amino)]-1-ciclopentén-1-carboditioato}-1,10-fenantrolina de lantano(III). La(BzACDA)₃(fen), LaBzACDAfen.</i>	147
<i>Espectro 11. RMN de ¹H del complejo tris{2-[N-bencil(amino)]-1-ciclopentén-1-carboditioato}-1,10-fenantrolina de lantano(III). La(BzACDA)₃(fen), LaBzACDAfen.</i>	148
<i>Espectro 12. RMN de ¹³C del complejo tris{2-[N-bencil(amino)]-1-ciclopentén-1-carboditioato}-1,10-fenantrolina de lantano(III). La(BzACDA)₃(fen), LaBzACDAfen.</i>	149
<i>Espectro 13. Masas de ESI(+) del complejo tris{2-[N-bencil(amino)]-1-ciclopentén-1-carboditioato}-1,10-fenantrolina de lantano(III). La(BzACDA)₃(fen), LaBzACDAfen.</i>	150
<i>Espectro 14. IR del complejo acuotris{2-[N-propil(amino)]-1-ciclopentén-1-carboditioato} de lantano(III). La(BzACDA)₃(H₂O); o acuotetrakis{2-[N-propil(amino)]-1-ciclopentén-1-carboditioato}-lantanoato(III) de potasio. K[La(BzACDA)₄(H₂O)], LaPropACDA.</i>	151
<i>Espectro 15. RMN de ¹H del complejo acuotris{2-[N-propil(amino)]-1-ciclopentén-1-carboditioato} de lantano(III). La(BzACDA)₃(H₂O); o acuotetrakis{2-[N-propil(amino)]-1-ciclopentén-1-carboditioato}-lantanoato(III) de potasio. K[La(BzACDA)₄(H₂O)], LaPropACDA.</i>	152
<i>Espectro 16. RMN de ¹³C del complejo acuotris{2-[N-propil(amino)]-1-ciclopentén-1-carboditioato} de lantano(III). La(BzACDA)₃(H₂O); o acuotetrakis{2-[N-propil(amino)]-1-</i>	

<i>ciclopentén-1-carboditioato}-lantanoato(III) de potasio. $K[La(BzACDA)_4(H_2O)]$, $LaPropACDA$.</i>	153
<i>Espectro 17. Masas de ESI(+) del complejo acuotris{2-[N-propil(amino)]-1-ciclopentén-1-carboditioato} de lantano(III). $La(BzACDA)_3(H_2O)$; o acuotetrakis{2-[N-propil(amino)]-1-ciclopentén-1-carboditioato}-lantanoato(III) de potasio. $K[La(BzACDA)_4(H_2O)]$, $LaPropACDA$.</i>	154
<i>Espectro 18. IR del complejo tris{2-[N-propil(amino)]-1-ciclopentén-1-carboditioato}-1,10-fenantrolina de praseodimio(III). $Pr(PropACDA)_3(fen)$, $PrPropACDAfen$.</i>	155
<i>Espectro 19. RMN de 1H del complejo tris{2-[N-propil(amino)]-1-ciclopentén-1-carboditioato}-1,10-fenantrolina de praseodimio(III). $Pr(PropACDA)_3(fen)$, $PrPropACDAfen$.</i>	156
<i>Espectro 20. RMN de ^{13}C del complejo tris{2-[N-propil(amino)]-1-ciclopentén-1-carboditioato}-1,10-fenantrolina de praseodimio(III). $Pr(PropACDA)_3(fen)$, $PrPropACDAfen$.</i>	157
<i>Espectro 21. Masas de ESI(+) del complejo tris{2-[N-propil(amino)]-1-ciclopentén-1-carboditioato}-1,10-fenantrolina de praseodimio(III). $Pr(PropACDA)_3(fen)$, $PrPropACDAfen$.</i>	158
<i>Espectro 22. IR del complejo tris{2-[N-bencil(amino)]-1-ciclopentén-1-carboditioato} de neodimio(III). $Nd(BzACDA)_3$; o tetrakis{2-[N-bencil(amino)]-1-ciclopentén-1-carboditioato}-preaseodimioato(III) de potasio. $K[Nd(BzACDA)_4]$, $NdBzACDA$.</i>	159
<i>Espectro 23. RMN de 1H del complejo tris{2-[N-bencil(amino)]-1-ciclopentén-1-carboditioato} de neodimio(III). $Nd(BzACDA)_3$; o tetrakis{2-[N-bencil(amino)]-1-ciclopentén-1-carboditioato}-preaseodimioato(III) de potasio. $K[Nd(BzACDA)_4]$, $NdBzACDA$.</i>	160
<i>Espectro 24. Masas de ESI(+) del complejo tris{2-[N-bencil(amino)]-1-ciclopentén-1-carboditioato} de neodimio(III). $Nd(BzACDA)_3$; o tetrakis{2-[N-bencil(amino)]-1-ciclopentén-1-carboditioato}-preaseodimioato(III) de potasio. $K[Nd(BzACDA)_4]$, $NdBzACDA$.</i>	161
<i>Espectro 25. IR del complejo $YPropACDA$.</i>	162
<i>Espectro 26. RMN de 1H del complejo $YPropACDA$.</i>	163
<i>Espectro 27. RMN de ^{13}C del complejo $YPropACDA$.</i>	164
<i>Espectro 28. Masas de ESI(+) del complejo $YPropACDA$.</i>	165
<i>Espectro 29. IR del complejo $CeBzACDAfen$.</i>	166
<i>Espectro 30. RMN de 1H del complejo $CeBzACDAfen$.</i>	167
<i>Espectro 31. Masas de ESI(+) del complejo $CeBzACDAfen$.</i>	168

RESUMEN

En este proyecto de investigación se informa de la síntesis de nuevos complejos de tierras raras, en su estado de oxidación (III) derivados de los cloruros hidratados del tipo $\text{LnCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ln(III)} = \text{La, Ce, Pr, Nd e Y}$; $n = 6, 7$; y los ligantes (L) ácido-2-[(N-propil)amino]ciclopenten-1-carboditioico (PropACDA) y ácido-2-[(N-bencil)amino]ciclopenten-1-carboditioico (BzACDA), en presencia y ausencia de 1,10-fenantrolina (fen), para dar lugar posiblemente a los complejos del tipo $\text{Ln(L)}_3(\text{fen})$, Ln(L)_3 , $\text{K}[\text{Ln(L)}_4]$, $\text{LnCl}_n(\text{L})_m(\text{fen})$ o $\text{LnCl}_n(\text{L})_m$ ($n=0,1,2$ y $m=3,2,1$). Estos complejos se sintetizaron mediante la reacción directa de soluciones metanólicas de los cloruros hidratados de La, Ce, Pr, Nd e Y con una disolución en metanol de la sal de potasio del ligante. Una vez obtenidos, se realizó la caracterización de los complejos mediante las técnicas espectroscópicas y espectrométricas convencionales como espectroscopía infrarroja, resonancia magnética nuclear y espectrometría de masas de ESI(+), así como análisis elemental, además de las correspondientes pruebas de solubilidad y punto de fusión/descomposición.

Los resultados de las pruebas previamente mencionadas muestran que para la síntesis de complejos en presencia de 1,10-fenantrolina con los ligantes PropACDA y BzACDA, los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C y la espectroscopía de IR confirman la coordinación de los ligantes 1,1-ditioatos y de la fenantrolina hacia los átomos de tierras raras(III) y el tipo de coordinación bidentada del grupo carboditioato, CSS^- , para todos los compuestos, mientras que la espectrometría de masas de ESI(+) y el análisis elemental de estos complejos, aclaran una estructura tipo $\text{Ln(L)}_3(\text{fen})$ para los complejos de La(III), Pr(III) y Nd(III) con los ligantes (L) PropACDA y BzACDA, que implican una coordinación de 8 sobre el átomo de tierra rara(III).

En la síntesis de los complejos en ausencia de 1,10-fenantrolina, también se confirma la coordinación de los ligantes por medio del grupo CSS^- del tipo bidentada mediante los espectros de IR y RMN de ^1H y ^{13}C . Los espectros de masas de ESI(+) y los datos del análisis elemental de este grupo de complejos señalan dos estructuras con la misma probabilidad de encontrarse que son las sales $\text{K}[\text{Ln(L)}_4]$ y los trisquelatos Ln(L)_3 ($\text{Ln(III)} = \text{La, Pr y Nd}$; $\text{L} = \text{PropACDA y}$

BzACDA) con números de coordinación de ocho y seis respectivamente, y las estructuras $\text{La}(\text{PropACDA})_3(\text{H}_2\text{O})$ y $\text{K}[\text{La}(\text{PropACDA})_4(\text{H}_2\text{O})]$ para el complejo de La(III) con el ligante PropACDA en ausencia de 1,10-fenantrolina, esto confirmado por su análisis elemental.

Los cuatro complejos de Y(III) y el complejo de Ce(III) muestran una importante cantidad de señales no esperadas que impide la elucidación estructural, sin embargo, existe evidencia suficiente en los espectros de IR y RMN de ^1H y ^{13}C de la desaparición de la señal S-H, que sugiere la formación de complejos de estas tierras raras en los sólidos analizados.

Adicionalmente durante el proceso de crecimiento de un cristal del complejo LaPropACDAfen en THF/EtOH, se obtuvo posiblemente por descomposición, el compuesto bis[2-(propilamino)-1-ciclopentén-1-carboditioil] disulfuro $(\text{PropACDA})_2$, cuya estructura se informa en este trabajo.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Complejos de Lantánidos

Dentro del campo de estudio de la química de coordinación se encuentran los compuestos tipo quelato, los cuales son conformados por un centro metálico que está enlazado con uno o más ligantes bidentados o polidentados. Este tipo de compuestos, desde el punto de vista tradicional, son el resultado de una reacción ácido-base de Lewis, donde el ligante actúa como la base que dona al menos un par de electrones al ion metálico, que actúa como el ácido, formando así un enlace covalente coordinado, por esta razón estos compuestos son llamados compuestos de coordinación. Los ligantes requieren en su estructura la presencia de átomos electrodonadores como por ejemplo oxígeno, nitrógeno y azufre. Estos átomos dentro de un ligante pueden formar anillos quelato desde mínimo cuatro miembros en adelante.

Es común encontrar nombrados a los ligantes en la literatura como monodentados, bidentados, tridentados o polidentados; esto se refiere a los puntos de unión que existen entre el ligante y su centro metálico en un complejo, por lo que un ligante monodentado está unido al centro metálico por medio de un punto de unión y así sucesivamente se emplea el prefijo bi-, tri-, etc., conforme aumentan los puntos de unión del ligante a su centro metálico.

Los complejos de tierras raras han recibido una atención especial que ha ido en aumento en las últimas décadas, principalmente por sus posibles aplicaciones biomédicas y sus especiales propiedades magnéticas, ópticas y catalíticas[2-9]. Los iones de tierras raras (III) pueden formar complejos con una amplia variedad de ligantes y la síntesis de nuevos compuestos está influenciada principalmente por los radios iónicos de los iones metálicos. Por otro lado, los compuestos que contienen átomos de tierras raras(III) son extremadamente sensibles al oxígeno y tienden a formar los óxidos correspondientes; incluso, en algunos casos las moléculas de agua atrapadas en el precursor o la humedad pueden descomponer con facilidad los complejos formados[10].

Los iones de tierras raras(III) tienen una preferencia de unirse al oxígeno, una menor preferencia por nitrógeno y mucho menos por azufre, esto es debido a su alta densidad de carga, siendo

electropositivos y ácidos duros de Lewis[11]. En particular el propósito de esta investigación es el interés que existe en los compuestos de lantánidos con ligantes multidentados con azufre derivados de 1,1-ditioatos como lo son los ditiocarboxilatos.

1.2 Ligantes 1,1-ditioatos (carboditioatos o ditiocarboxilatos)

Si bien la química de los ácidos carboxílicos con elementos pertenecientes al bloque f ha sido relativamente bien estudiada, particularmente en función de sus aplicaciones[12-16], el estudio de la química de elementos del bloque f con los ligantes análogos de azufre, los ácidos ditiocarboxílicos, ha sido mucho menos explorada[17-26], principalmente debido a que los ácidos ditiocarboxílicos tienden a ser inestables en el aire y aún en ausencia del mismo, sufriendo una lenta oxidación para dar lugar al correspondiente disulfuro de carbotoiolo $(RCS_2)_2$ [27,28], siendo más extensamente estudiada la química de los ditiocarbamatos de lantánidos y actínidos, que la de los otros ditiocarboxilatos cercanamente relacionados[27,29,30].

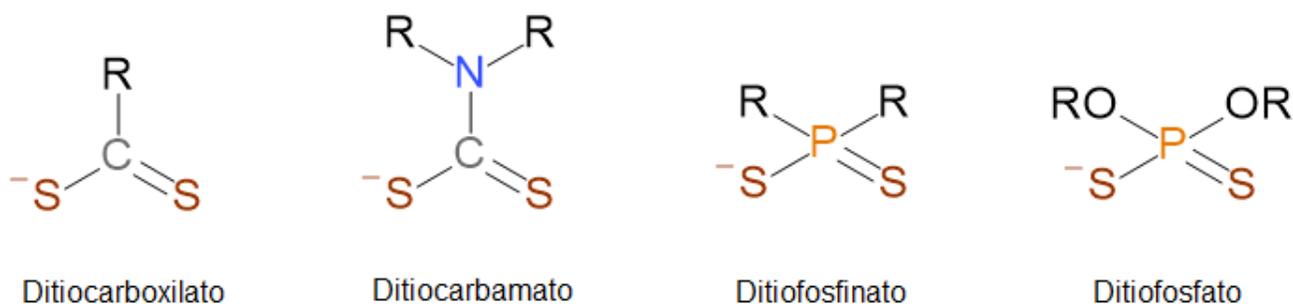


Figura 1.2- 1. Estructura de ligantes 1,1-ditioato

Dentro de la clasificación de ligantes 1,1-ditioato se encuentran los ditiocarbamatos, ditiofosfatos, ditiofosfinatos y carboditioatos (Figura 1.2-1). Los ditiocarboxilatos o carboditioatos, constan de un par de átomos de azufre enlazados a un átomo de carbono, donde existe una carga deslocalizada entre los átomos de azufre, la cual, puede ser compartida para acomplejarse como donadores 1,1, formándose como consecuencia un quelato de cuatro miembros.

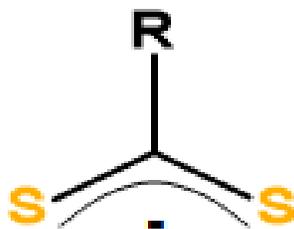


Figura 1.2- 2. Deslocalización de carga en ligantes carboditioato.

Se han reportado complejos de ligantes carboditioicos con elementos de los grupos representativos como Si, Ge, Sn, Pb y As, así como con todos los iones derivados de los metales de transición d como Mn, Cu, Ru, Os, Ir, Pt, Re, Ag, Au y Ni, obtenidos por la reacción entre sales de metales alcalinos de los ligantes con los halogenuros metálicos, produciendo variadas y diferentes estructuras, muchas de las cuales han sido determinadas por análisis cristalográficos. Sin embargo, existen relativamente escasos reportes de investigación de los sistemas 1,1-ditioatos frente a cationes de tierras raras, por lo que surge el interés mediante este proyecto de investigación, de evaluar el comportamiento de los sistemas 1,1-ditioatos, particularmente los carboditioatos, ante cationes de la serie de las tierras raras como lo son el La, Ce, Pr, Nd e Y.

1.3 Ácido 2-aminociclopenten-1-carboditioico (ACDA) y sus derivados

El ácido 2-amino-1-ciclopentén-1-carboditioico (ACDA), normalmente utilizado en su forma aniónica, es un ligante que ha sido ampliamente utilizado y tiene capacidad de coordinarse en diversas formas hacia los cationes derivados de diversos elementos químicos metálicos.

La coordinación del anión del ACDA (Figura 1.3-1) y sus derivados N-alquilados y S-alquilados se puede dar a través del sistema carboditioato o a través de la donación de densidad electrónica del nitrógeno.

Los complejos que se han estudiado comprenden a la mayoría de los cationes de elementos transicionales d y en menor medida a cationes derivados de los elementos representativos, como son el As(III), Sb(III), Bi(III), In(III), Ga(III), así como sistemas organometálicos de estaño(IV), plomo(IV) y así como algunos sistemas organoarsenicales.

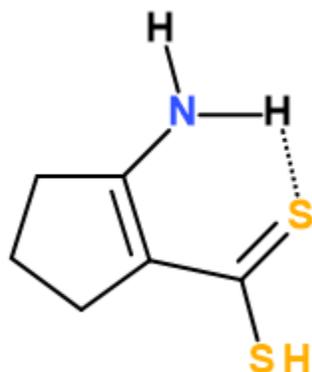


Figura 1.3- 1. Ácido-2-amino-1-cicloopentén-1-carboditioico.

Sistemas derivados de ACDA conteniendo puentes de amina han sido utilizados para mimetizar metaloproteínas y recientemente complejos de ACDA y sus derivados han sido exitosamente utilizados para la generación de nanopartículas[31,32]. El interés existente en los complejos que puede formar el ACDA, surge en parte debido a su notable diversidad estructural, así como sus probables actividades antitumorales y diferentes usos industriales[33-37].

No obstante lo anterior, es interesante el hecho que la química de coordinación de ACDA y sus derivados con cationes de las tierras raras ha sido muy poco explotada y prácticamente desconocida desde el punto de vista estructural y comparativa en la serie lantánida, incluyendo a Sc e Y. Solamente existe hasta la fecha dos reportes de complejos de lantánidos con ACDA uno en presencia de fenantrolina, la cual es necesaria, con objeto de obtener un número de coordinación de ocho, frecuente para este tipo de cationes con estructuras tipo $\text{Ln}(\text{ACDA})_3(\text{fen})$ y la otra referencia en ausencia de 1,10-fenantrolina para formar sales del tipo $\text{M}[\text{Ln}(\text{ACDA})_4]$ [10,91], sin embargo dada la naturaleza y objetivos de estos dos trabajos la caracterización y descripción es limitada.

2. ANTECEDENTES

2.1 Tierras raras, lantánidos y sus compuestos de coordinación con ligantes 1,1-ditioatos

Tierra rara es el término asociado a elementos, que surge debido a que se les llamaba coloquialmente “tierras” a los óxidos metálicos que eran insolubles en agua, que no se veían afectados o modificados por el calor, mientras que con el término “raro” se refiere a que una vez descubiertos, su separación del mineral madre se tornó muy difícil y en consecuencia se aplicó el término de raro, por dicho comportamiento extraño, respecto a su separación. Algunos de estos elementos se encuentran naturalmente sobre el planeta en concentraciones relativamente altas, por ejemplo, el cerio que se encuentra en el lugar 25 en la lista de abundancia de elementos químicos en la corteza terrestre[40] y el neodimio que es más abundante que por ejemplo, el estaño.

La historia de las tierras raras comienza entre los años 1794 y 1803 cuando se descubren en Suecia dos minerales que a la postre fueron nombrados como itria y ceria respectivamente. Comenzando aquí un lento proceso de extracción a partir de estas dos tierras raras, en las que se observaba la aparición de cada vez más óxidos desconocidos que posteriormente se conocería que pertenecían a nuevos elementos metálicos. Conforme se estudiaba más sobre la química de las tierras raras se comprobó lo difícil que es separarlas de sus minerales madre con lo que nace la química especializada en las tierras raras que concentró una gran cantidad de científicos especializados en el tema[40].

Conforme transcurrió tiempo, se fue conociendo la existencia de nuevos elementos que se nombraron según el óxido del que se suponía formaban parte, tales fueron: el cerio(1803), erbio, itrio y terbio (1843); escandio (1876); holmio e iterbio (1878); samario y tulio (1879); gadolinio (1880); neodimio y praseodimio (1885); disprosio (1886); lantano (1839); europio (1901); lutecio (1907), nombrados por su descubrimiento cronológicamente. Siendo un total de diecisiete elementos pertenecientes al bloque d y f donde se incluye al prometio descubierto años más

tarde (1945) y dada la similitud de los comportamientos químicos del itrio y escandio con los elementos del grupo de los lantánidos, también son incluidos entre los elementos conocidos como tierras raras tal como se conocen en la actualidad^[40]. Por este motivo, en este trabajo de investigación dado que se incluye el estudio del itrio en la síntesis de nuevos complejos con derivados del ACDA, se nombran como tierras raras, aunque en su mayoría los metales aquí estudiados pertenecen al grupo de los lantánidos del bloque f.

CLASIFICACIÓN DE LAS TIERRAS RARAS



Figura 2.1- 1. Clasificación de las tierras raras.

Los complejos que pueden formar las tierras raras con ligantes 1,1-ditioatos son interesantes tanto para el desarrollo de la química en el aspecto de compuestos de coordinación como por las aplicaciones que presentan. Existen reportes entre los últimos 20 años del estudio de los complejos de tierras raras con algunos ditiocarbamatos, ditiolosfinatos, ditiolosfosfatos y xantatos y se describen sus principales características y usos industriales como por ejemplo su empleo como aditivos para lubricantes y combustibles, fungicidas, catalizadores, su empleo como precursores de sulfuros de lantánidos, entre otros, y sus importantes propiedades físicas de magnetismo, luminiscencia y óptica[41], sin embargo, apenas en los años recientes se ha despertado el interés en los complejos que generan las tierras raras con los ligantes del tipo carboditioatos o también conocidos como ditiocarboxilatos.

De manera general, los ligantes que contienen el grupo 1,1-ditioato como CS_2^- o PS_2^- , son bases blandas o débiles según el principio propuesto por Pearson (principio HSAB por sus siglas en inglés) que se hacen reaccionar con iones de tierras raras considerados como ácidos duros (de acuerdo al principio HSAB), lo que resulta en la formación de complejos con una baja estabilidad que conlleva una dificultad en el estudio de las interacciones en estos complejos debido a la insuficiente estabilidad cinética que suele generarse en los complejos formados entre un ácido duro y una base blanda, este factor entre otros, explica la relativa baja cantidad de reportes de síntesis de complejos de tierras raras y ligantes 1,1-ditioato[41].

Complejos de lantánidos conteniendo ligantes ditiocarbamato.

La mayor cantidad de reportes de síntesis de complejos de tierras raras con ligantes azufrados, es con los que contienen el grupo ditiocarbamato. Esto debido a que muchas sales de ditiocarbamatos son accesibles y con una alta estabilidad para ser utilizados como reactivos químicos. De estas reacciones se han podido obtener trisquelatos y sales de los complejos del tipo $\text{Ln}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3$ y las sales de tetrakis(complejos) como $\text{Et}_4\text{N}[\text{Ln}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_4]$ ($\text{Ln}(\text{III}) = \text{La-Lu}$ excepto Pm) [42,43]. Los trisquelatos fueron sintetizados por la reacción de LnBr_3 anhidro con la sal $\text{NaS}_2\text{CNEt}_2$ anhidro con MeOH anhidro como disolvente, para después ser añadido acetonitrilo y dietiléter, que se añade para inducir la precipitación del trisquelato. Las sales $\text{Et}_4\text{N}[\text{Ln}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_4]$, se obtuvieron haciendo reaccionar $\text{NaS}_2\text{CNEt}_2$, Et_4NBr y $\text{Ln}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3$ en metanol anhidro y por último la mezcla de reacción fue tratada como en la síntesis de los trisquelatos y los compuestos resultantes se almacenaron en una atmósfera inerte de nitrógeno. Se pudo encontrar mediante los análisis de difracción de rayos X de polvos, que los trisquelatos forman dos series de complejos isoestructurales que van de La a Nd y de Sm a Lu; todas las sales resultaron isoestructurales. Los parámetros de la celda unitaria para $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Eu}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_4]$ resultaron similares a los de $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Np}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_4]$ donde gracias a los análisis de la difracción de rayos X de monocristal se conoce que el ion $\text{Et}_2\text{NCS}_2^-$ es un ligante quelante bidentado y la coordinación del poliedro formado por los ocho azufres en el átomo de Np(III) tiene una estructura de dodecaedro distorsionado.

Otro tipo de complejos quelatos exitosamente sintetizados y caracterizados son $\text{Ln}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3$ [44], $\text{Ln}(\text{S}_2\text{CN}(\text{i-Pr})_2)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ln}(\text{S}_2\text{CN}(\text{i-Bu})_2)_3$ ($\text{Ln}(\text{III}) = \text{Nd, Er}$) [45,46], estos fueron sintetizados en una atmósfera inerte empleado tricloruro del lantánido y $\text{NaS}_2\text{CNEt}_2$ en un medio

de MeOH anhidro, estos complejos se han utilizado como precursores del depósito químico en fase gaseosa de películas del sulfuro metálico. Se ha encontrado que estos quelatos se pueden sublimar en vacío con calentamiento con una descomposición parcial como efecto colateral, presentando también una estabilidad al aire libre menor a tres días para los complejos $\text{Ln}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3$ y $\text{Ln}(\text{S}_2\text{CN}(\text{i-Bu})_2)_3$ [44-46].

Como se ha podido comprobar la síntesis de complejos de tierras raras(III) con ligantes conteniendo el grupo ditiocarbamato, es viable realizada al aire libre, aunque no siempre para todos los lantánidos, como ejemplo tenemos el trabajo realizado por V. Ciampolini y colaboradores[47], que reportan la síntesis en un solo paso de las sales de complejos del tipo $\text{Na}[\text{Ln}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_4]$ ($\text{Ln}(\text{III}) = \text{La-Yb}$, excepto Pm) donde emplearon LnCl_3 anhidro, $\text{NaS}_2\text{CNET}_2$ y EtOH , en la síntesis y solo fue requerido el uso de atmosfera de nitrógeno para la síntesis del compuesto con Ce(III). El análisis estructural fue determinado por DRX, la cual desveló que los iones del ligante $\text{Et}_2\text{NCS}_2^-$ son quelantes bidentados, que la coordinación de los ocho S es un dodecaedro distorsionado y que el promedio de la distancia de enlace entre los átomos Ln-S es de 2.97 Å (Figura 2.1-2). También se pudo estudiar la descomposición térmica de las sales complejas $\text{Na}[\text{Ln}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_4]$ ($\text{Ln}(\text{III}) = \text{La, Sm}$) que arroja como productos La_2S_3 y una mezcla de Sm_2S_3 y SmS [48]

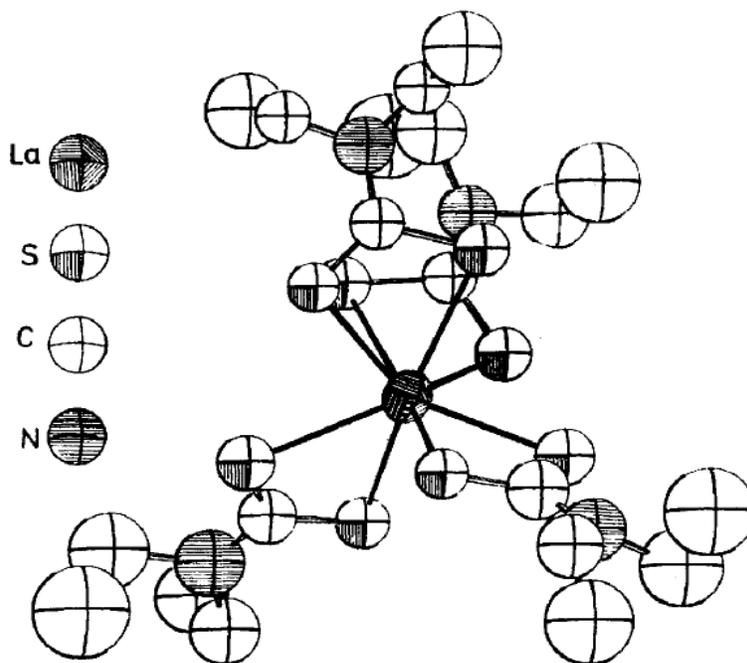


Figura 2.1- 2. Estructura de $\text{Na}[\text{La}(\text{Et}_2\text{dtc})_4]$ (extraída de V. Ciampolini, 1977^[47]).

Algunos de estos compuestos es necesario sintetizarlos bajo atmósferas modificadas, principalmente de nitrógeno la cual resulte inerte, sin embargo como es evidente, la estabilidad de las sales de los complejos de tierras raras depende considerablemente de la naturaleza de los grupos orgánicos presentes en los ligantes y del tipo de catión empleado, por lo que es muy probable que no siempre sea necesario el uso de reactivos y disolventes anhidros y atmosferas inertes en la síntesis de este tipo de complejos[41].

Como se ha mencionado anteriormente, en la mayoría de los complejos y sales de complejos de tierras raras con ligantes 1,1-ditioato, la baja estabilidad que presentan al aire y a la temperatura, e incluso a la luz, resulta en un grave problema para su caracterización, estudio y aplicación, por este motivo los investigadores han buscado rutas de síntesis que permitan aumentar la estabilidad de nuevos sistemas más estables con estos ligantes. Una forma en la que se ha podido resolver parcialmente este problema es con la síntesis de este tipo complejos con heteroligantes, de esta manera se aprovechan ligantes, generalmente neutros, conteniendo O- y N- clasificados como bases duras, como grupos electrodonadores empleados como ligantes adicionales.

Un ejemplo de estos complejos derivados de ligantes tipo ditiocarbamato que se estabilizan con heteroligantes O-donadores son los sintetizados con dietilditiocarbamato y hexametilfosforamida (HMPA con Ln(III) = La, Pr-Gd) del tipo, $\text{Ln}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3(\text{HMPA})_2$ donde la reacción de $\text{NaS}_2\text{CNEt}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{LnCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ y HMPA en acetona anhidra con presencia de formiato de ortoetilo produce estos complejos, que de acuerdo con los datos obtenidos por la DRX la coordinación del poliedro de coordinación de La(III) en $\text{La}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3(\text{HMPA})_2$ es O_2S_6 con geometría de dodecaedro distorsionado[49]. También podemos encontrar ligantes adicionales O-donadores de diferente procedencia y naturaleza como el caso del complejo $[\text{La}(\text{THF})(\text{H}_2\text{O})(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_3]$ que proviene de la reacción del tricloruro de lantano con $\text{La}(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en THF[50] y de acuerdo con la DRX el átomo de La se coordina con seis átomos de tres iones de pirrolidinditiocarbamato y dos átomos de oxígeno uno del H_2O y otro del THF donde el poliedro LaO_2S_6 es un dodecaedro distorsionado.

Por la cantidad de reportes que existen sobre este tema sabemos que la mayor atención por parte de los investigadores se encuentra en sintetizar complejos con heteroligantes que contengan heterociclos con nitrógeno, en particular el uso de 1,10 fenantrolina y 2,2' bipyridina

(2,2'-bipi) (Figura 2.1-3) como ligantes adicionales. Como prueba de lo anterior tenemos la síntesis de los complejos $\text{Ln}(\text{Me}_2\text{NCS}_2)_3(2,2'\text{-bipi})$ y $\text{Ln}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3(2,2'\text{-bipi})$ ($\text{Ln}(\text{III}) = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}-\text{Yb}, \text{Y}$) que se generan a partir de $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{R}_2\text{NCS}_2\text{NH}_2\text{Et}_2$ y 2,2'-bipi en MeCN. Estos complejos resultan ser estables al oxígeno del aire y de acuerdo con la difracción de rayos X de monocristal, la coordinación N_2S_6 del átomo de Eu en la estructura del complejo mononuclear $[\text{Eu}(\text{Me}_2\text{NCS}_2)_3(2,2'\text{-bipi})]$ es un antiprisma cuadrado distorsionado y el ion $\text{Me}_2\text{NCS}_2^-$ y la 2,2'-bipi son ligantes quelantes bidentados[41].

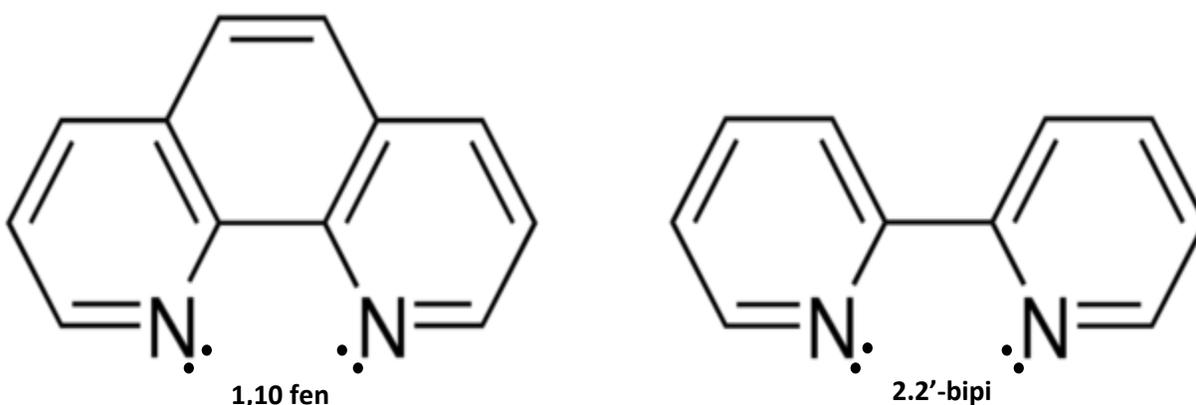


Figura 2.1- 3. Estructuras de 1,10-fenantrolina y 2,2'-bipiridina.

Para el caso del complejo $[\text{Er}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3(2,2'\text{-bipi})]$ la coordinación N_2S_6 del átomo de Er(III) tiene geometría de dodecaedro distorsionado. Otra síntesis de este tipo de complejos se describe detalladamente en [51] donde se reportan los complejos $[\text{Eu}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3(2,2'\text{-bipi})]$ y $[\text{Eu}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3(\text{fen})]$; en estas síntesis se emplea una disolución en acetona de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Et}_2\text{NCS}_2\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ que se mezclan al aire para después ser añadida una disolución de formiato de ortoetilo y el ligante auxiliar (fen o 2,2'-bipi) en acetona. El resultado son dos complejos que son estables en aire y la interpretación de la DRX indica que la estructura mononuclear de los complejos y la coordinación del poliedro N_2S_6 del átomo de Eu resulta en un dodecaedro distorsionado, tal como se muestra en la figura 2.1-4.

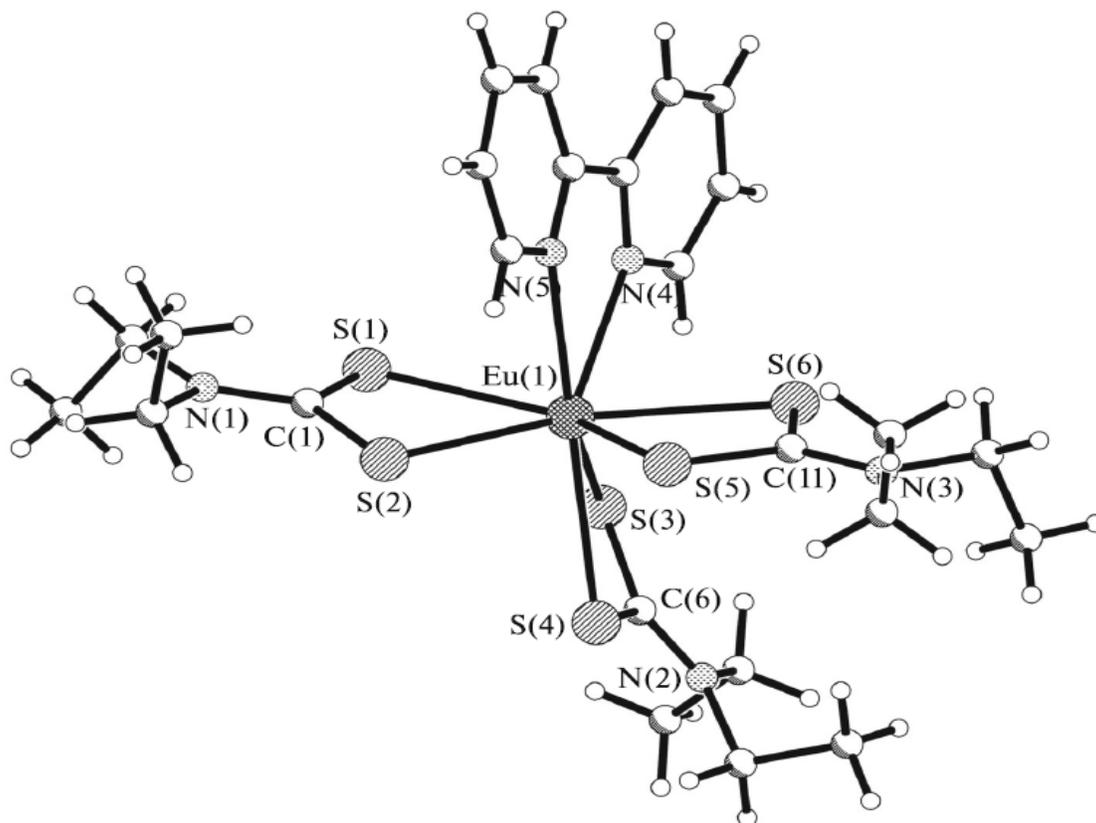


Figura 2.1- 4. Estructura molecular del complejo $[Eu(S_2CNEt_2)_3(2,2'-bipi)]$ extraída de [41].

La estabilidad de complejos con heteroligantes tipo ditiocarbamato en aire hace posible el estudio de sus posibles aplicaciones, en particular, como precursores de sulfuros de lantánidos. La atención se centra en la preparación de nanopartículas de sulfuros de Ln, como precursores, debido al interés en desarrollar nuevas rutas síntesis de nanomateriales. Otra propiedad funcional que puede ser interesante de los complejos de Ln con heteroligantes conteniendo ligantes ditiocarbamatos es su aplicación como aditivos y catalizadores que mejoran las propiedades anti desgaste de lubricantes[52], y en sus aplicaciones catalíticas que mejoran la eficiencia en la cianocilacion de aldehídos[53,54] y también son capaces de mejorar la catálisis en la síntesis asimétrica de cianohidrinás[55].

De manera general y a modo de resumen, podemos considerar que para el caso de los complejos de lantánidos con ligantes que contienen el grupo ditiocarbamato ($-NCS_2^-$) la coordinación que prefieren estos ligantes es del tipo bidentada con una coordinación de ocho, que es común en este tipo de cationes y se pueden obtener por la síntesis de sales de los

complejos que generan un poliedro de coordinación LnS_8 o por el empleo de ligantes adicionales principalmente con N-donadores, que generan un poliedro de coordinación LnN_2S_6 , los cuales ayuden a la estabilización de estos complejos mediante una interacción de ácido duro – base dura, donde en la mayoría de los reportes se emplea 1,10 fenantrolina o 2,2'-bipiridina como ligantes adicionales. La geometría más común para estos compuestos resulta ser el dodecaedro distorsionado, pero también se puede encontrar la geometría de antiprisma cuadrado distorsionado (Figura 2.1-5) y antiprisma tetragonal, y finalmente mencionar su ya conocida aplicación como precursores en la síntesis de sulfuros de lantánidos, aditivos y catalizadores[41].

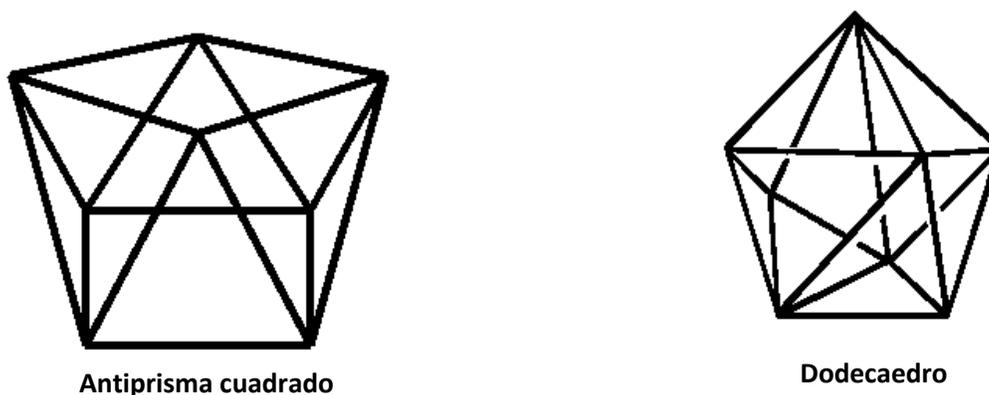


Figura 2.1- 5. Principales geometrías adoptadas por los complejos mencionados.

Complejos de tierras raras conteniendo ligantes ditiofosfinato.

Basado en los reportes existentes sobre este tipo de compuestos conocemos que los reactivos empleados para las síntesis de la mayor parte de estos compuestos son similares a los empleados para los demás ligantes 1,1-ditioato, donde generalmente se parte de la reacción de trihalogenuros (Cl, Br) o nitratos de tierras raras(III) que pueden ser hidratados o anhidros, dependiendo de los requerimientos de la síntesis, con ligantes ditiofosfinatos ($-\text{PS}_2^-$) que puede ser exclusivos o acompañados con ligantes auxiliares como los mencionados anteriormente. En la sal $\text{Ph}_4\text{P}[\text{Pr}(\text{S}_2\text{PMe}_2)_4]$ con coordinación LnS_8 con geometría de antiprisma tetragonal distorsionado[56,57], otras sales de complejos de Ln(III) ($\text{Ln(III)} = \text{La-Lu}$ excepto Pm) con el

mismo procedimiento de síntesis que la sal anterior pero en atmosfera de nitrógeno presentan una higroscopicidad que se incrementa desde los lantánidos ligeros a los pesados, son sensibles a humedad pero la estabilidad aumenta con el tamaño del sustituyente[58]. La comparación entre la síntesis de trisquelatos de ditiofosfinatos con la síntesis de ditiocarbamatos similares indican que los complejos con ditiofosfinatos son menos higroscópicos[58].

En los complejos con ligantes ditiofosfinatos se presenta la estabilización de complejos trisquelatos sin heteroligantes, como en los complejos $[\text{Ln}(\text{S}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2)_3]$ ($\text{Ln}(\text{III}) = \text{Pr}, \text{Sm}$) que forman un poliedro de coordinación LnS_6 con geometría de prisma trigonal deformado con evidente coordinación de 6 para el átomo del $\text{Ln}(\text{III})$ [59]. La estructura cristalina de otros complejos trisquelatos de $\text{Dy}(\text{III})$ y $\text{Lu}(\text{III})$ ($[\text{Ln}((\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{PS}_2)_3]$ [60]) también presentan coordinación de seis átomos de S para formar una geometría que se establece como intermediario entre un prisma trigonal y un octaedro[60]. Existen sales de tetrakisquelatos de $\text{Ln}(\text{III})$ ($\text{Ln}(\text{III}) = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}$ e Yb)[61] en las que las pruebas de rayos x indican que la coordinación del grupo $-\text{PS}_2$ en el ion $\Phi_2\text{PS}_2^-$ es del tipo bidentada donde el $\text{Ln}(\text{III})$ central se coordina a ocho átomos de S, pero en el caso del $\text{Yb}(\text{III})$ de un radio más corto en el complejo $\Phi_4\text{P}[\text{Yb}(\text{S}_2\text{PPh}_2)_3\text{Cl}]$, se coordina con seis átomos de S y mantiene un cloruro en su esfera de coordinación.

Como ocurre con los complejos que contienen ligantes ditiocarbamato, la estabilidad cinética puede aumentar si se añaden ligantes adicionales, especialmente N-heterociclos bidentados, como 1,10 fenantrolina, 2,2'-bipiridina, también piridina o inclusive 6,6'-biquinoleína (6,6'-biq). Los complejos sintetizados bajo el principio de adición de un ligante auxiliar, principalmente con N-donadores, por lo general resultan ser estables al aire que de acuerdo con algunos datos de DRX, este tipo de compuestos mononucleares forman regularmente un poliedro N_2S_6 (coordinación de 8) alrededor del catión lantánido central que forma por lo general un dodecaedro distorsionado, y también se puede obtener información del tipo de coordinación de los ligantes tanto principales como auxiliares donde se observa que prefieren mayoritariamente la coordinación bidentada, como ocurre en el complejo $[\text{Eu}(\text{fen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3]$ [62] (Figura 2.1-6).

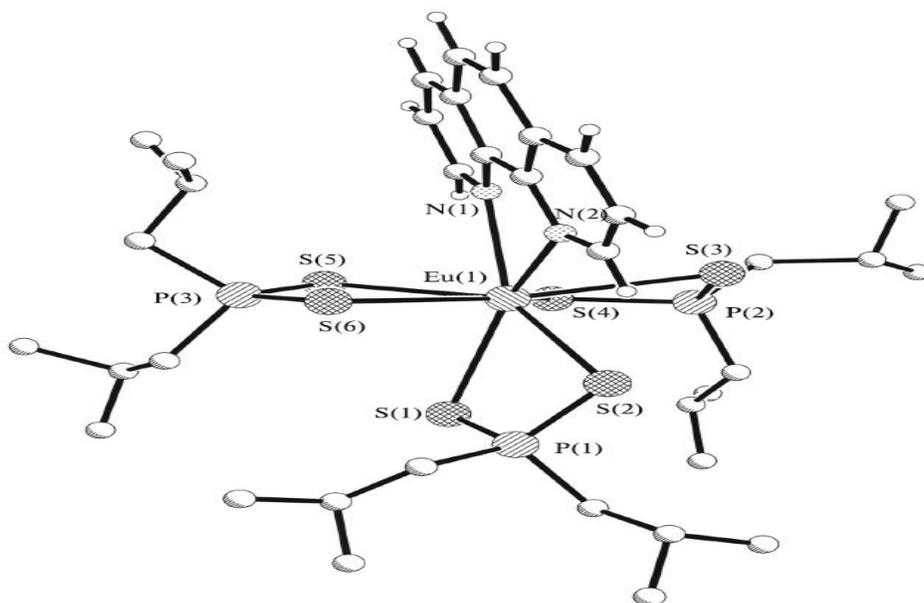


Figura 2.1- 6. Estructura del complejo $[Eu(fen)(i-Bu_2PS_2)_3]$ extraída de [41].

De igual manera, se pudieron encontrar ensamblajes diméricos de los complejos $[Eu(L)(i-Bu_2PS_2)_3]$ ($L = 1,10\text{ fen}, 2,2'\text{-Bipi}$) que se forman por medio de interacciones de van der Waals y un enlace débil de hidrógeno[62]. En este tipo de complejos con ligantes ditiofosfinatos encontramos que también se puede propiciar un aumento en su estabilidad incluyendo diferentes ligantes auxiliares, como podemos encontrar en el compuesto $[Y(fen)(i-Bu_2PS_2)_2(NO_3)]$ donde el grupo nitrato se coordina al Y por medio de dos átomos de oxígeno [63], cuya estructura podemos observar en la Figura 2.1-7.

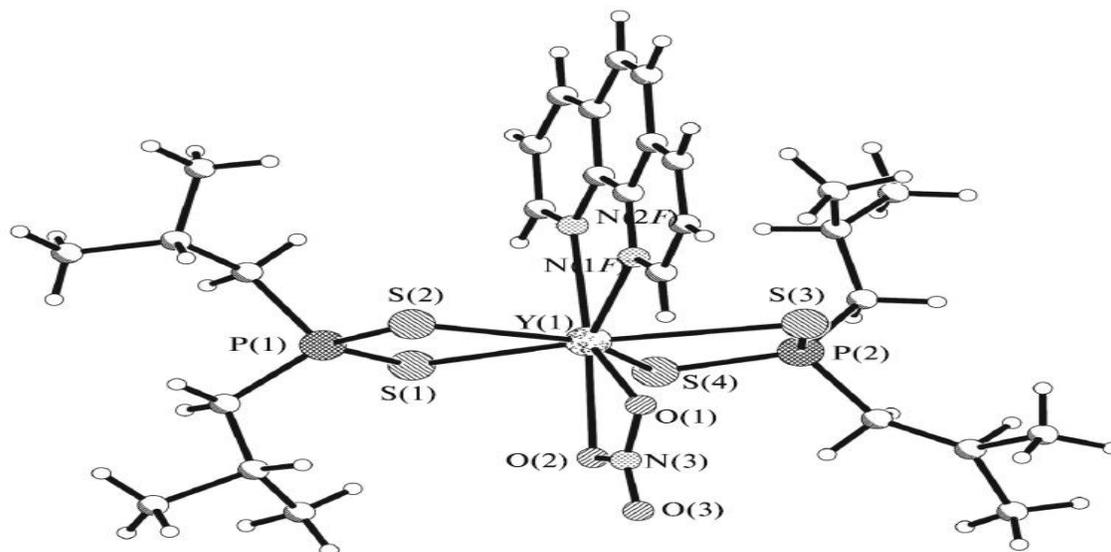


Figura 2.1-7. Estructura del complejo $[Y(fen)(i-Bu_2PS_2)_2(NO_3)]$ extraída de [41].

El primer ejemplo de un polímero de lantánidos con ligantes 1,1-ditioato es el complejo $[\text{Sm}(6,6'\text{-biq})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3]_n$ [64] que según la DRX de monocristal se compone de cadenas con fragmentos de $\text{Sm}(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3$ y moléculas del ligante 6,6'-biq que sirven de puente entre dos unidades (Figura 2.1-8) donde el Sm(III) contiene 6 átomos de S en su esfera de coordinación provenientes de tres ligantes quelantes bidentados $i\text{-Bu}_2\text{PS}_2^-$ y dos átomos de N en el ligante puente bidentado 6,6'-biq, que en conjunto forman un poliedro N_2S_6 que refleja una geometría de antiprisma tetragonal distorsionado.

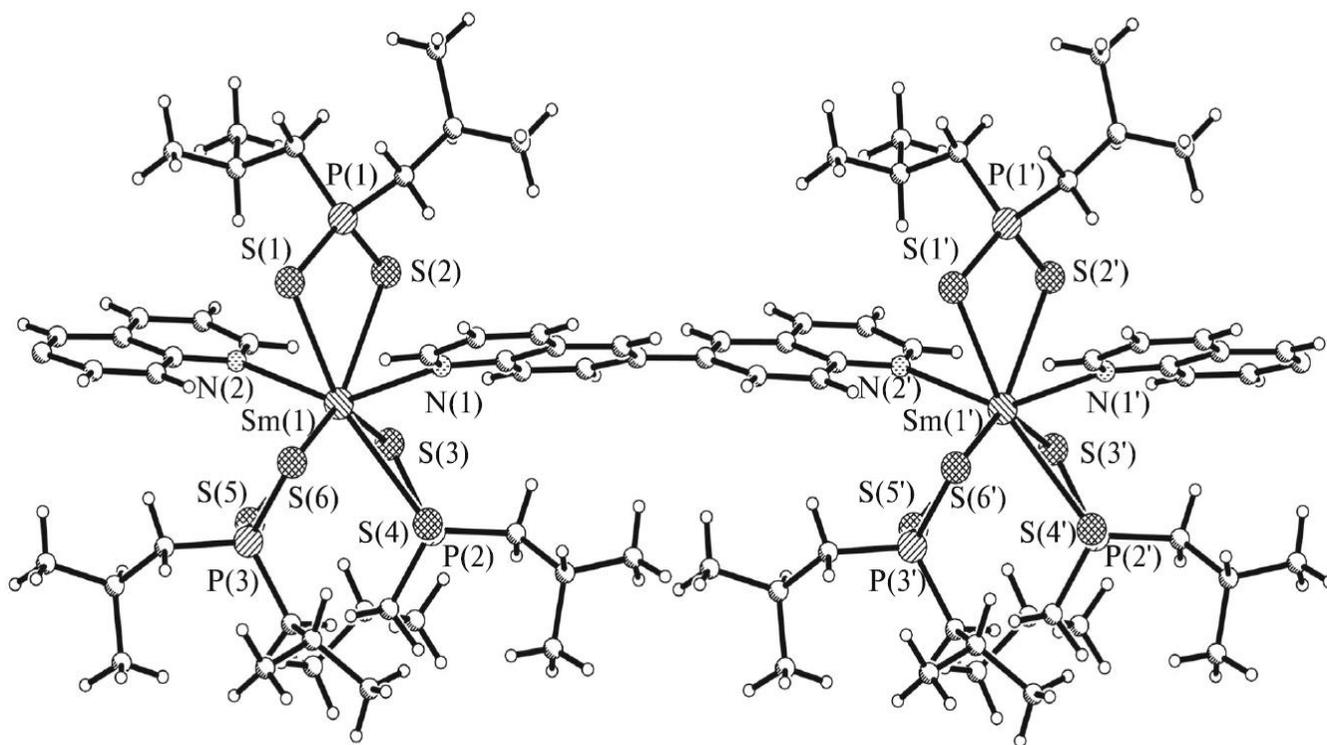


Figura 2.1- 8. Fragmento de la cadena polimérica en la estructura del compuesto $[\text{Sm}(\text{Biq})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3]_n$ extraída de [41].

El número de reportes dedicados a la síntesis y estudio de complejos de lantánidos con ligantes ditiolosfosfinatos es menor al número que se puede encontrar de reportes de complejos de Ln(III) que contienen iones ditiocarbamato. A pesar de esto es interesante las síntesis y estudio de las composiciones y estructuras de complejos de Ln con ditiolosfosfinatos debido al interés que existe en el entendimiento de las reacciones químicas involucradas en los procesos de extracción con fines de separación de lantánidos y actínidos empleando ácidos ditiolosfosfónicos en medios de nitrato[41].

Complejos de tierras raras conteniendo ligantes ditioposfato.

Al igual que el caso de los complejos que se pueden formar con tierras raras y ligantes como los ditiocarbamatos y ditioposfinatos, los complejos que se pueden formar con ligantes ditioposfato y iones de tierras raras(III) incluyen también trisquelatos y sales de complejos donde generalmente se parte de halogenuros de tierras raras(III) hidratados o anhidros que reaccionan con sales, regularmente de Na o K del ligante que se mezclan en un disolvente adecuado, que puede ser MeOH, EtOH, MeCN etc., si se busca la formación de la sal se recurre una relación estequiométrica 1:4 del ligante y se añade el contra ion que se desea emplear.

Dentro de los reportes que existen del tema, observamos que se han sintetizado exitosamente las sales del tipo $\text{Ph}_4\text{As}[\text{Ln}(\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2)_4]$, para $\text{Ln}(\text{III}) = \text{La-Lu}$ menos Pm, en donde el intento de producir sus correspondientes trisquelatos resultó fallido[56,58].

En los complejos tipo $\text{Na}[\text{Ln}(\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2)_4]$ ($\text{Ln}(\text{III}) = \text{La-Er}$) y $\text{NH}_4[\text{Ln}(\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2)_4]$ ($\text{Ln}(\text{III}) = \text{La, Eu}$), se encontró que las sales que contienen el ion Na^+ suelen ser higroscópicas, y el resto de complejos resultan ser poco estables frente al oxígeno del aire para los $\text{Ln}(\text{III})$ ligeros e higroscópicos para los complejos de $\text{Ln}(\text{III})$ más pesados y estos compuestos comparados con sus similares ditiocarbamatos son menos sensibles a la humedad ambiental[58]. En cuestión de estructuras cristalinas, se determinó que para los complejos $\Phi_4\text{As}[\text{Ln}(\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2)_4]$ ($\text{Ln}(\text{III}) = \text{La, Er}$) el átomo de $\text{Ln}(\text{III})$ se encuentra rodeado de ocho átomos de S ubicados sobre los vértices de un dodecaedro denotando una preferencia a la coordinación bidentada por parte del ligante $(\text{OEt})_2\text{PS}_2^-$ (Figura 2.1-9)[65].

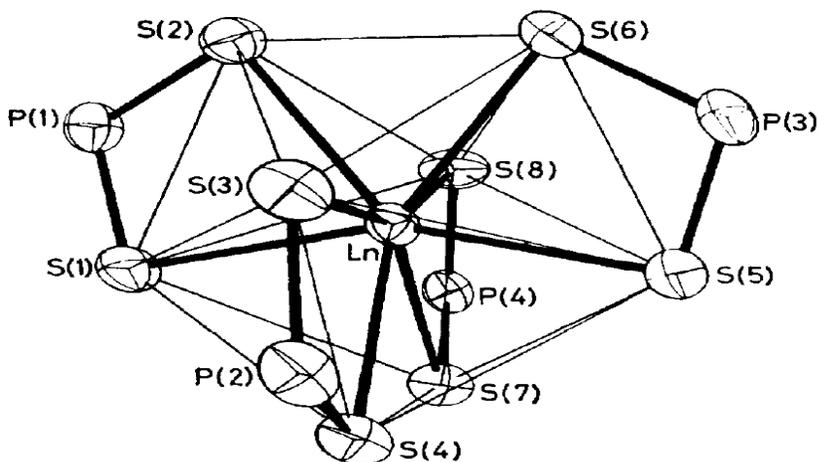


Figura 2.1- 9. Poliedro de coordinación del anión $[\text{Ln}(\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2)_4]^-$, los grupos etoxi fueron omitidos con fines de claridad. Extraída de [65].

Con la finalidad de sintetizar complejos de tierras raras más estables a las condiciones ambientales con ligantes ditioposfato se pueden incluir también ligantes auxiliares, en este rubro encontramos el complejo $[\text{La}(\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2)_3(\Phi_3\text{PO})_2]$ y la sal $[\text{Sm}(\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2)_2(\Phi_3\text{PO})][\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]$, para el complejo de La(III) la coordinación sobre este átomo genera un poliedro LaO_2S_6 que corresponde a una geometría de antiprisma cuadrado. El átomo de La se coordina a dos ligantes bidentados $(\text{EtO})_2\text{PS}_2^-$ y dos O de los ligantes monodentados Ph_3PO , para la sal de Sm(III) se le unen cuatro S de dos ligantes bidentados y un O del Ph_3PO acomodados en los vértices de una bipirámide trigonal y se neutraliza la carga con un ion $(\text{OEt})_2\text{PS}_2^-$ fuera de la esfera de coordinación[66]. Aunque existen variaciones a las tendencias principales de la formación de este tipo de complejos, como lo observamos en los compuestos anteriores, también encontramos complejos que se someten a las principales generalidades, por ejemplo, los complejos $[\text{Ln}(\text{DMSO})_2((i\text{-PrO})_2\text{PS}_2)_3]$ ($\text{Ln}(\text{III}) = \text{La}, \text{Nd}$) donde se pudo observar mediante la DRX la estructura cristalina del complejo de La(III) el cual, se encuentra coordinado a seis átomos de S del ligante quelante bidentado $(i\text{-PrO})_2\text{PS}_2^-$ y dos átomos de oxígeno del ligante monodentado adicional DMSO, resultando en una coordinación de ocho para el átomo de La, donde el poliedro LaO_2S_6 es un dodecaedro[67].

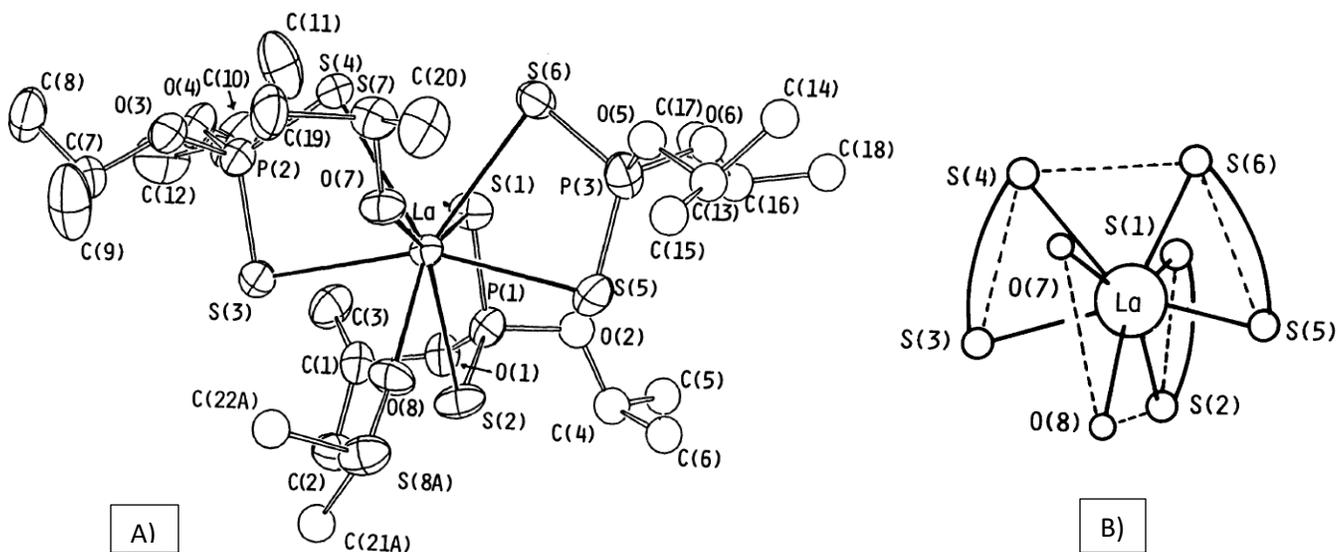


Figura 2.1- 10. Estructura del compuesto $[\text{Ln}(\text{DMSO})_2((i\text{-PrO})_2\text{PS}_2)_3]$ A) Estructura completa sin H, B) poliedro LaO_2S_6 , propuesta por T. Imai y obtenida de [67].

La síntesis de complejos de Ln(III) con iones ditiofosfato está claramente impedida debido al menor número de reportes comparados con los complejos de ditiofosfatos y ditiofosfinatos de Ln(III), este hecho puede ser atribuido a la disminución de la capacidad electrodonadora de los ligantes ditiofosfato[41].

Complejos de tierras raras conteniendo ligantes xantato.

Existen pocos compuestos de Ln(III) con ligantes xantato reportados, en uno de estos reportes se estudió la interacción de iones Ln(III) con ligantes ROCS_2^- para Ln(III) = Eu, Nd; R = Et, i-Pr, i-Bu; los resultados indican la formación de tetrakisquelatos $[\text{Ln}(\text{S}_2\text{COEt})_4]^-$. El número de coordinación del átomo de Ln(III) es de 8 atribuido al modo de coordinación quelante bidentada de los ligantes xantato[68]. Otros compuestos sintetizados y estudiados que están relacionados con los anteriores son las sales $\text{Et}_4\text{N}[\text{Ln}(\text{S}_2\text{COEt})_4]$ (Ln(III) = La, Sm). Para estos complejos se realizó el análisis de descomposición térmica en atmosfera inerte, donde se encontró que el compuesto de La(III) es menos estable que su similar de Sm(III) y la descomposición genera La_2S_3 . En la descomposición térmica del compuesto de Sm(III) se encontró un mezcla de SmS y Sm_2S_3 . Acompañado a la descomposición de los compuestos se da la formación de los trisquelatos volátiles $\text{Ln}(\text{S}_2\text{COEt})_3$ [68,69].

Para la síntesis de los complejos de Ln(III) con ligantes xantatos también se pueden emplear ligantes adicionales, como los trisquelatos $\text{La}(\text{ROCS}_2)_3$ (R = o-, m- y p-MeC₆H₄; PhCH₂) que se hicieron reaccionar con ligantes adicionales para producir los complejos $\text{La}(\text{ROCS}_2)_3\text{L}_2$ (L = Py, Ph₃P) y $\text{La}(\text{ROCS}_2)_3\text{L}$ (L = 2,2'-Bipi, 1,10 fen) [70], los estudios de IR, RMN y espectrometría masas indican que en los trisquelatos el átomo central tiene coordinación de 6, mientras que en los complejos con heteroligantes la coordinación del átomo central es de 8 (Figura 2.1-11). Se encontró una importante actividad antimicrobiana en uno de los complejos y la producción de LaS_2 en la termólisis de otro compuesto.

Una posible explicación de la baja estabilidad de los complejos Ln – ligantes xantatos en presencia de humedad, puede estar relacionada con el hecho que el átomo de O, estéricamente más accesible que el átomo de N en los ditiocarbamatos, puede ser un objetivo potencial para el ataque electrofílico de las moléculas de agua, resultando en la solvólisis del ligante [71].

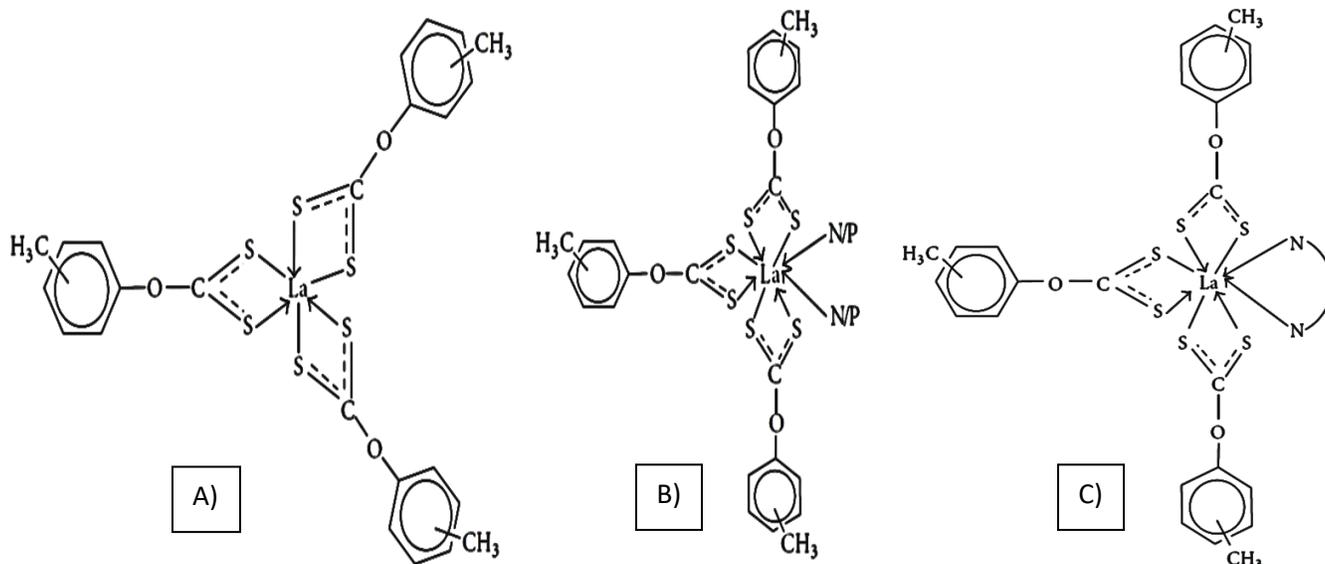


Figura 2.1- 11. A) Estructura hexacoordinada para $[La(o-, m- \text{ y } p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OCS}_2)_3]$. B) Estructura octacoordinada para $[La(o-, m- \text{ y } p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OCS}_2)_3 \cdot 2N/P]$ ($N = \text{NC}_5\text{H}_5$ y $P = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$). C) Estructura octacoordinada propuesta para $[La(o-, m- \text{ y } p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OCS}_2)_3 \cdot N_2\text{C}_{12}\text{H}_8/N_2\text{C}_{10}\text{H}_8]$. Propuestas y extraídas de [70].

2.2 Características principales del ácido-2-amino-1-ciclopentén-1-carboditioico (ACDA)

El ácido-2-amino-1-ciclopentén-1-carboditioico, también conocido como ácido-2-aminociclopentén-1-ditiocarboxílico, abreviado ACDA o HACDA por sus siglas en inglés, es un compuesto orgánico que proviene de la reacción entre la ciclopentanona y disulfuro de carbono en un medio de amoniaco acuoso (hidróxido de amonio) y la posterior protonación del grupo carboditioato. El ACDA ha demostrado tener diversas propiedades que pueden ser empleadas en diferentes áreas de la industria y la investigación química, este interés está principalmente relacionado con sus propiedades fungicidas, adscrito a algunos de sus complejos con metales de transición[72], sin embargo diferentes aplicaciones han sido encontradas para sus propiedades de coordinación, por ejemplo, se ha propuesto como un excelente portador para el transporte selectivo de Cu(II) [73] y sus complejos metálicos han sido utilizados como compuestos modelo para enzimas redox activas[74], de igual manera, se ha utilizado para determinaciones espectrofotométricas simultáneas de iones hierro, níquel y cobalto[75]. Las

propiedades de intercambio iónico de ACDA, químicamente enlazado a la sílice también se han investigado[76].

En la literatura se ha podido comprobar que el ACDA es un ligante que puede formar complejos con gran parte de los metales transicionales d como Ni(II), Pd(II), Pt(II)[77,78]; así como Cr(III), Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III)[79]; Rh(I), Cu(I), Cu(II), Hg(I)[80]; también con cationes de elementos representativos como In(III), Bi(III)[80], Sn(IV)[1], y recientemente se ha reportado la síntesis de complejos con iones de tierras raras como Nd(III), Sm(III), Eu(III), Tb(III) y Yb(III)[10]. A pesar del interés que se ha mostrado por este ligante, la química de coordinación del ACDA sigue siendo poco comprendida, esto principalmente en lo que concierne a los sitios de coordinación, (N, S) vs (S, S), y la geometría de coordinación relativa de los ligantes en los complejos con quelatos bidentados, lo cual se debe en gran parte a la presencia de diferentes formas tautoméricas del ACDA (Figura 2.2-1).

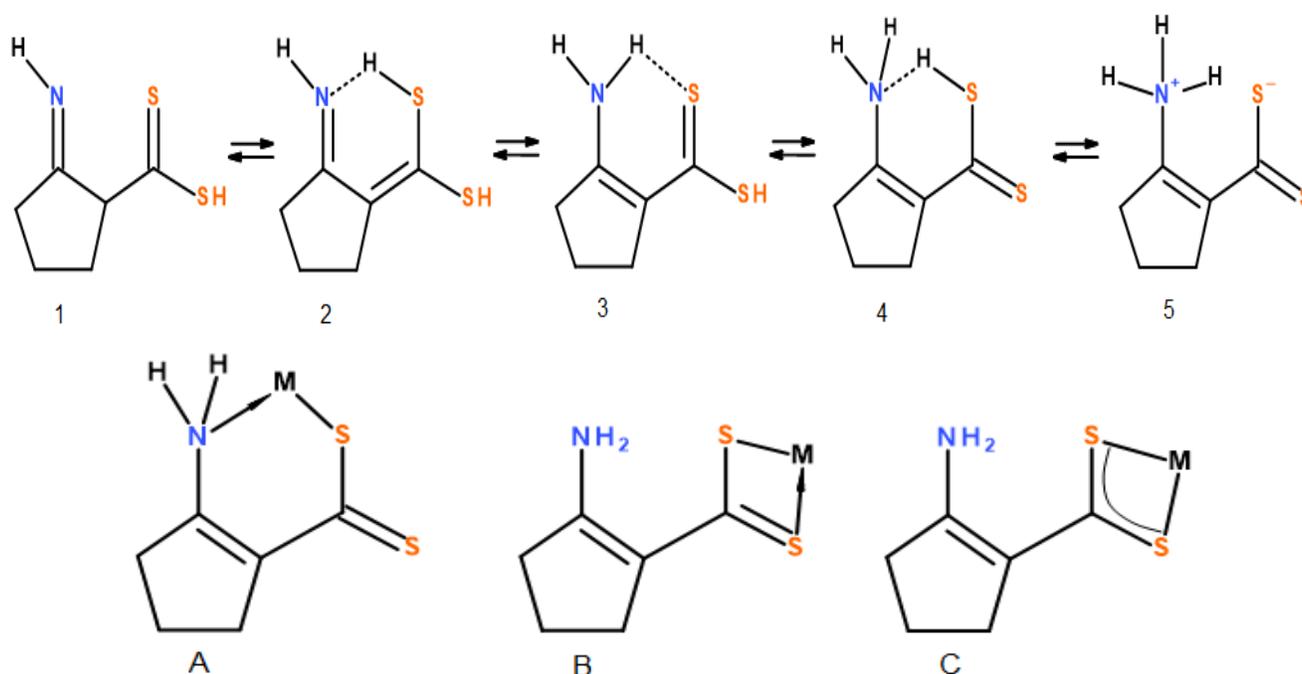


Figura 2.2- 1. Cinco estructuras tautoméricas propuestas para el ACDA y A) coordinación (N,S), B) coordinación (S,S) anisobidentada, C) coordinación (S,S) isobidentada.

Para comprender mejor la forma de coordinación preferencial, es posible revisar el reporte del estudio cristalográfico del complejo Co(II)(ACDA)₃ [81], en el cual se indica la observación del modo de coordinación (S, S) que es complementado por un segundo estudio cristalográfico que

indica la misma coordinación (S, S) para el complejo de Bi(III) de un derivado del ACDA[82]. En años más recientes (2015) se reportó la síntesis de complejos de derivados N-sustituidos del ACDA con derivados de organoestaño(IV) donde se propone una coordinación del tipo anisobidentada por parte del grupo (S, S) en los derivados N-propil y N-bencil del ACDA[1,83]. Por otra parte el estudio de K. Nag y colaboradores [77] y el estudio de Pattnaik [84] en los cuales de manera separada acuerdan la coordinación (N, S) para los complejos de Ni(II), Pd(II) y Pt(II). Sin embargo posteriormente a la publicación de Nag y Pattnaik, las evidencias de Raman reportadas por Cappa de Oliveira y Santos[85], sugieren el modo de coordinación (S, S) para los mismos complejos metálicos. Esta discrepancia entre modos de se puede explicar de modo que, dependiendo del procedimiento de síntesis, se obtienen dos productos con la misma composición molecular pero diferente coloración que se asocia a la formación de diferentes isómeros geométricos (cis/trans) del mismo complejo[77,85].

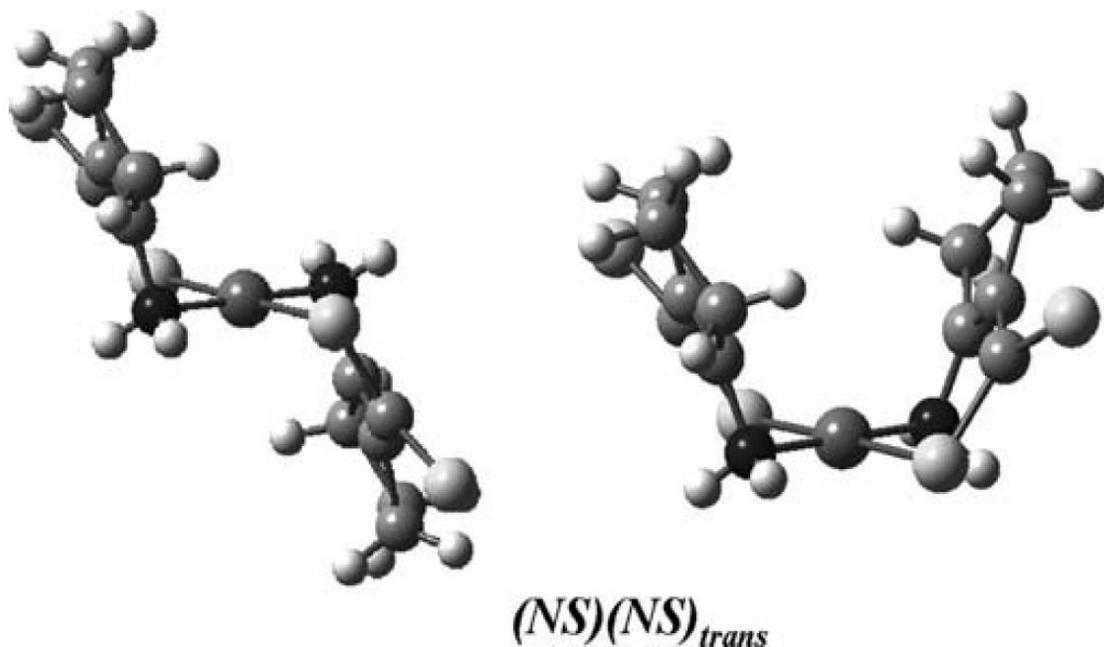


Figura 2.2- 2. Posible orientación de dos anillos ciclopenteno en el modo de coordinación bis-(N, S) (isómero trans mostrado) propuesto y extraído de M. Amado[78].

Para resolver las dudas relacionadas con el modo de coordinación del ACDA (S,S o N,S), M. Amado y colaboradores[78] presentaron el estudio de los complejos de estructura plana cuadrada de Ni(II), Pd(II) y Pt(II) con el ligante ACDA, que tenía como objetivo la comprensión de las preferencias de coordinación en estos quelatos metálicos en términos de estabilidad

energética y la clarificación de las observaciones experimentales presentes en la literatura, que por medio del uso de funcionales híbridos en su versión B3LYP presentaron la aproximación a la energía intercambio-correlación que indicó que el modo de coordinación (S, S) es el más estable con una diferencia energética de ca. 50 kJmol⁻¹ en promedio con respecto al modo de coordinación (N, S). El análisis detallado de los resultados del estudio “ab initio” indican que esta preferencia es el resultado de un efecto combinado de algunas restricciones geométricas y la distribución electrónica entre el complejo y el análisis NBO sugiere que la amplia brecha de energía obtenida entre los modos de coordinación (S, S) y (N,S) no resulta principalmente de la fuerza del enlace metal-ligantes, sino que es mejor explicado por los cambios entre el ligante mismo[78].

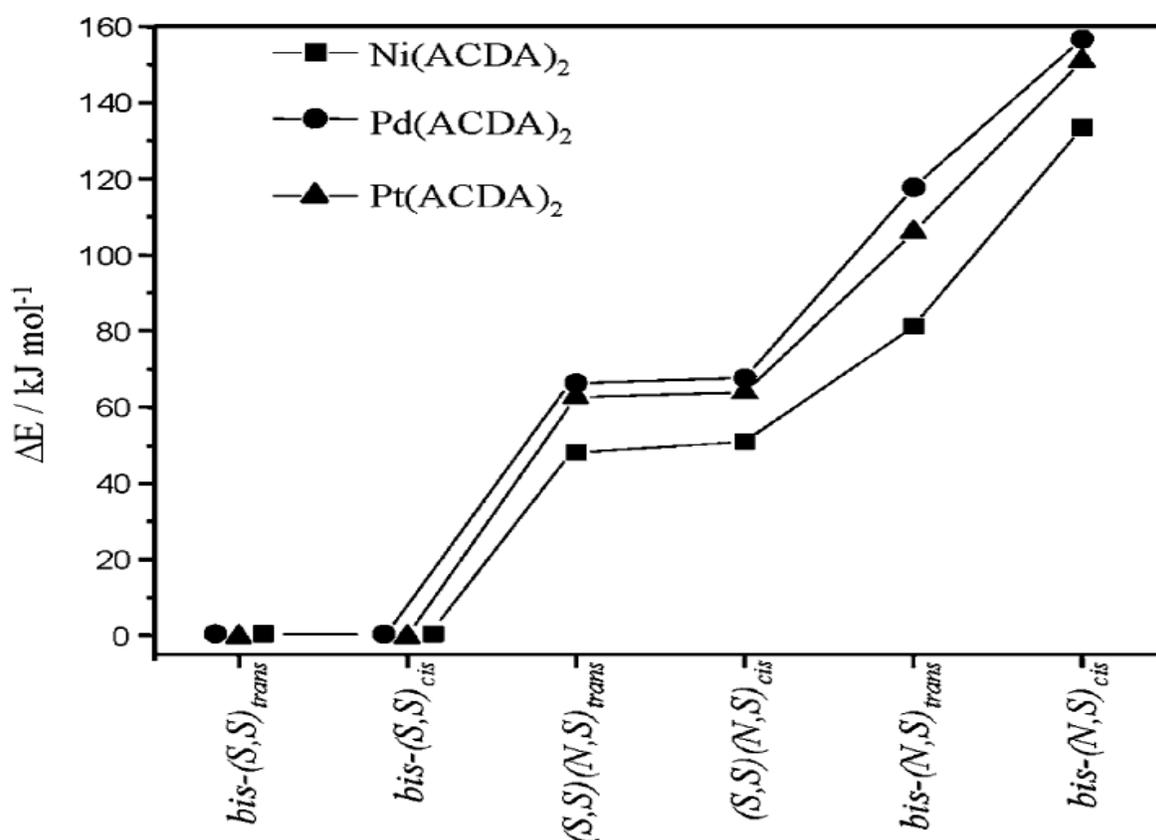


Figura 2.2- 3. B3LYP/3-21G(NS)*LANL2DZ(f) Gráfica energía vs. Geometría de coordinación para los complejos M(ACDA)₂ estudiados. Extraída de M. Amado[78].

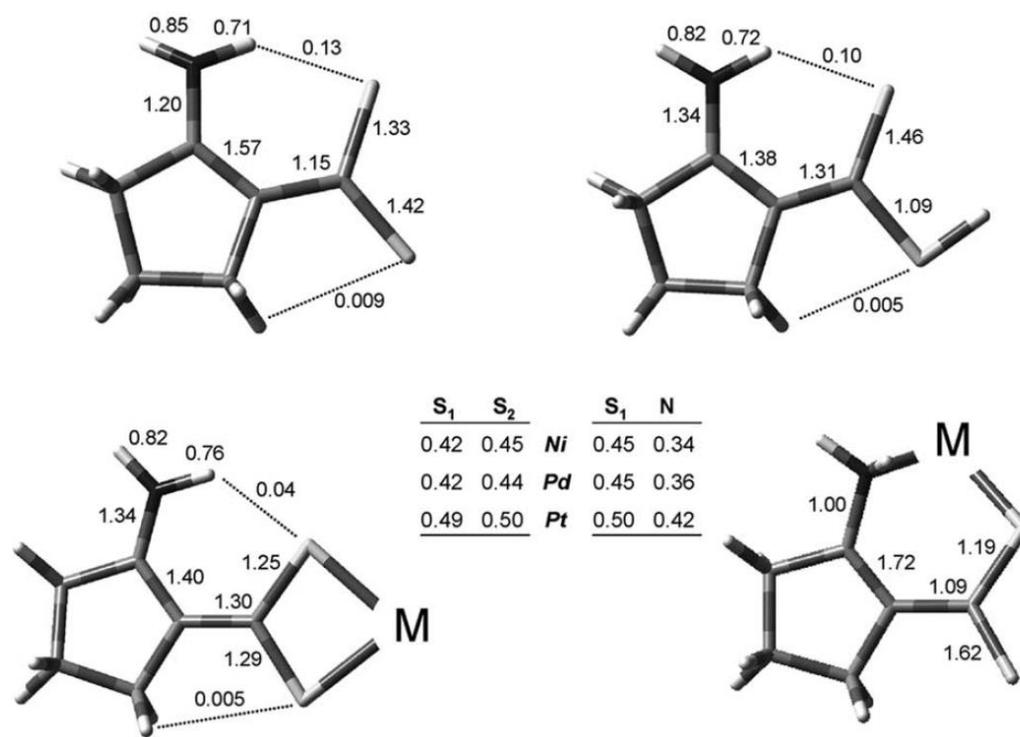


Figura 2.2- 4. Ordenes de enlace seleccionados por B3LYP/3-21G(NS)*/LANL2DZ(f) NBO para ACDA, ACDA⁻ y complejos metálicos considerados. Los ordenes de enlace entre el metal central y los átomos donadores son mostrados en la tabla central. Extraído de M. Amado[78].

Entrando en el terreno de la descripción de la naturaleza de los enlaces presentes en el ACDA, es necesario revisar la naturaleza del mismo y las estructuras que se han propuesto hasta el momento. Como se había mencionado anteriormente, se han propuesto diferentes formas tautoméricas del ACDA, como se observa en la Figura 2.2-1, donde se representan 5 de estas estructuras y en la figura 2.2-5 que se representa la última forma tautomérica que es considerada por Nag y colaboradores[77].

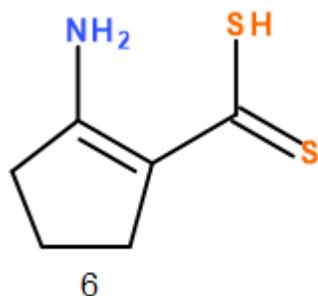
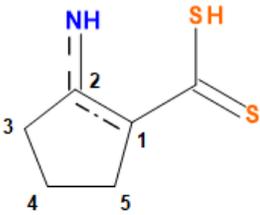


Figura 2.2- 5. Sexta forma tautomérica considerada por K. Nag.

La estructura 1 de la Figura 2.2-1 fue propuesta por Takeshima y colaboradores[86], basándose en los resultados de la RMN ^1H en $\text{DMSO-}d_6$. La estructura 3 de la Figura 2.2-1 fue propuesta por Bordas y colaboradores[87] como la estructura del ACDA con respecto a los resultados de la RMN de ^1H en CDCl_3 . Para intentar determinar una estructura con mayor certeza, Nag y colaboradores[77] realizaron la comparación de los resultados de RMN de ^1H con DMSO deuterado y CDCl_3 , datos que son presentados en la Tabla 2.2-1.

Tabla 2.2- 1. Asignaciones de RMN de ^1H para ACDA por Nag y Takeshima.

								
Referencia	Disolvente	$\text{CH}_2(4)$	$\text{CH}_2(3)$	$\text{CH}_2(5)$	NH	SH	H Quelato	CH(1)
Takeshima [86]	$\text{DMSO-}D_6$	1.85 (m)	2.72 (t)	2.95 (t)	10.7	9.0 (s)	N/A	3.4
Nag [77]	$\text{DMSO-}D_6$	1.84 (m)	2.68 (t)	2.92 (t)	3.34 (a)	9.0 (a)	10.68 (ma)	N/A
	CDCl_3	1.88 (m)	2.66 (t)	2.76 (t)	4.82 (m)	6.1 (ma)	10.82 (ma)	N/A

Aunque se observa una coincidencia en la mayoría de las señales que presentan tanto Nag como Takeshima en DMSO , Takeshima atribuye la señal que aparece a 3.4 ppm al protón resonante del C(1) de la estructura propuesta en la Tabla 2.2-1, mientras que Nag propone que el singulete ancho que integra para 1 protón a 3.34 ppm pertenece al NH. Otro aspecto notorio es que la estructura 3 se forma mayoritariamente en DMSO y la especie 6 (Figura 2.2-5) se favorece más en cloroformo.

Gracias a las pruebas de infrarrojo es posible descartar la estructura 5 de la figura 2.2-1, que es en esencia un zwitterion, ya que en los análisis a los 2550 cm^{-1} se puede observar una banda

de intensidad media que se atribuye a la vibración de alargamiento de enlace S-H[77]. El resto de bandas se muestran en la tabla 2.2-2.

Tabla 2.2- 2. Bandas de espectroscopía infrarroja de ACDA.

Frecuencias (cm ⁻¹)	Enlace asignado
3225 b	N-H
2500 m	S-H
1610 f	C=C y NH ₂
1450 f	C=C y CH ₂
1310 m	C-N y C=S
1280 m	C=S y C-N
880 f	Asim CSS
615 am	Sim CSS

La determinación de la estructura cristalina del ACDA (Figura 2.2-6) por difracción de rayos X se llevó a cabo por Miyamae[88], estudio en el que se indica una distancia de enlace N-C(3), que resulta menor a la suma de los radios covalentes de un enlace sencillo, 1.47 Å, por lo que se asemeja más a un carácter de doble enlace. Las distancias entre C(1)-C(2) y C(2)-C(3) resultan lo suficientemente cortas como para proponer que el átomo C(2) presenta una hibridación sp²; este carbono C(2) está rodeado por dos sistemas de enlace π, -C=S y C=N.

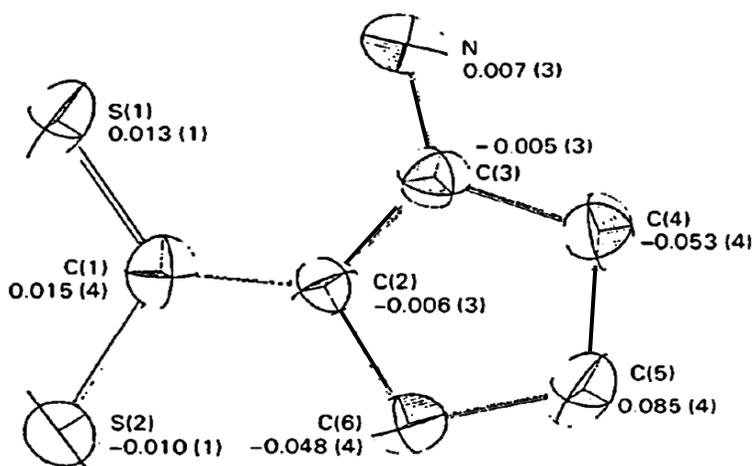


Figura 2.2- 6. Estructura de DRX del ACDA propuesta por H. Miyamae y extraída de [88].

Tabla 2.2- 3. Distancias de enlace y ángulos dentro de la molécula de ACDA.

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
S(1)-C(1)	1.690 (3)	S(1)-C(1)-S(2)	119.0 (2)
S(2)-C(1)	1.762 (3)	S(1)-C(1)-C(2)	127.0 (2)
N-C(3)	1.305 (4)	S(2)-C(1)-C(2)	113.9 (2)
C(1)-C(2)	1.394 (4)	C(1)-C(2)-C(3)	126.1 (2)
C(2)-C(3)	1.400 (4)	C(1)-C(2)-C(6)	124.4 (3)
C(3)-C(4)	1.489 (4)	C(3)-C(2)-C(6)	109.5 (2)
C(4)-C(5)	1.517 (4)	N-C(3)-C(2)	127.0 (3)
C(5)-C(6)	1.522 (5)	N-C(3)-C(4)	121.5 (3)
C(6)-C(2)	1.500 (4)	C(2)-C(3)-C(4)	111.4 (2)
		C(3)-C(4)-C(5)	105.2 (3)
		C(4)-C(5)-C(6)	107.2 (3)
		C(5)-C(6)-C(2)	105.6 (3)



Figura 2.2- 7. Estructura de hiperconjugación del ACDA propuesta por H. Miyamae.

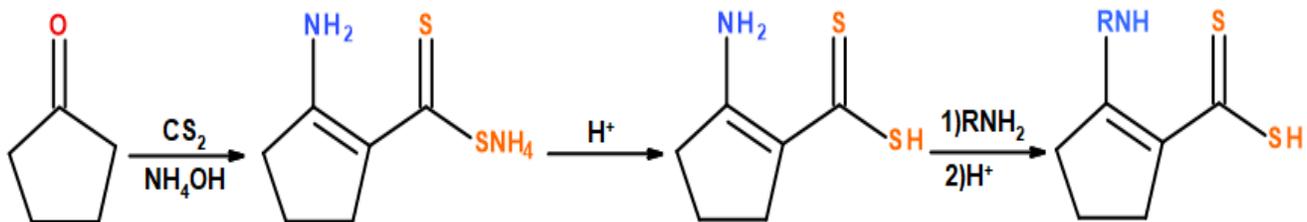
El estudio de la coordinación del ACDA frente a metales de transición se ha apoyado en los espectros de infrarrojo, observándose variaciones o desplazamientos en las bandas del complejo respecto al ligante. En la tabla 2.2-4 se presenta la comparación de estas frecuencias presentes en el ligante ACDA y las presentes en algunos de sus compuestos de coordinación.

Tabla 2.2- 4. Frecuencias de IR del ACDA comparadas con las de algunos de sus complejos con metales transicionales.

Frecuencias (cm ⁻¹) Ligante ACDA	Asignación de bandas a enlaces en ACDA	Frecuencias (cm ⁻¹) Complejos de ACDA
3225 a	N-H	3270 a
2500 m	S-H	N/A
1610 f	NH ₂ y C=C	1610-1615 f
1450 f	CH ₂ y C=C	1460-1468 mf
1310 m	C-N y C=S	1330 f
1280 m	C=S y C-N	1285 f
880 f	Asim. CSS	855-860 m
615 am	Sim. CSS	650-670 a
N/A	M-N	430-465
N/A	M-S	325-345

2.3 Derivados N-alquilados del ácido-2-amino-1-ciclopentén-1-carboditióico ACDA.

El ACDA es un ligante que puede ser modificado, principalmente en el grupo amino por medio de una reacción de transaminación para añadir grupos como metilo-, etilo-, isopropilo-, butilo-, secbutilo-, bencilo-, etcétera (Figura 2.3-1), sobre el átomo de nitrógeno que puedan modificar la estructura o la reactividad respecto al ACDA con la finalidad de emplear estos derivados para diferentes propósitos, ya sean industriales o de investigación, en el caso que nos concierne, se pueden emplear estos derivados para estudiar más a fondo las influencias que tienen los grupos añadidos en las estructuras de los complejos metálicos que pudiesen formar, lo cual lleve a una comprensión más profunda sobre el ACDA y su familia de derivados. Otra reacción que lleva a cabo el ACDA importante de analizar es la oxidación de sus grupos tioles y carboditióico que genera su correspondiente dímero unido por un puente disulfuro; para esta reacción se requiere el calentamiento bajo reflujo de una disolución de ACDA en THF o la oxidación de este con iodo, generando el disulfuro llamado di(2-iminociclopentildenmercaptometilo)[86].



R = metil-, propil-, i-propil-, secbutil-, butil-, bencil-, etilamina-,

Figura 2.3- 1. Reacción de transaminación del ACDA partiendo de ciclopentanona para obtener sus derivados N-alkilados.

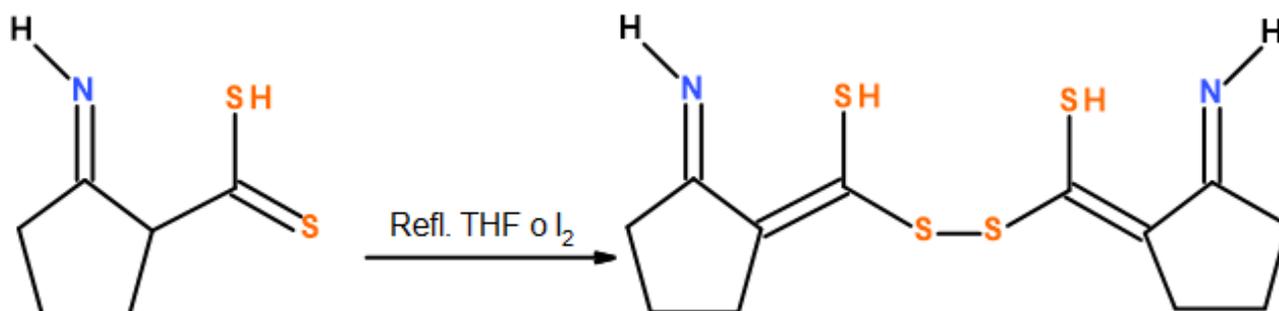


Figura 2.3- 2. Reacción de oxidación de ACDA propuesta por Takeshima.

Se ha podido realizar la preparación de moléculas quirales derivadas del ACDA, por ejemplo el ácido (R)-2-[N-(1-feniletil)amino]-1-ciclopenténditiocarboxílico (Figura 2.3-3), que forma parte de un grupo pequeño de ácidos ditiocarboxílicos que son enantioméricamente puros; este ácido fue utilizado como un auxiliar quiral para incorporar un grupo tiol por medio de adiciones conjugadas a compuestos α , β -insaturados[89,90]. Este ácido quiral derivado del ACDA es más lábil a la oxidación, el cual se oxida fácilmente durante su purificación; los datos obtenidos para la cristalografía de rayos X de este derivado quiral del ACDA indican que la distancia de enlace N-H \cdots S, así como las distancias y ángulos de enlace son las esperadas de acuerdo a las dimensiones que se han reportado para otras estructuras relacionadas hasta el momento.

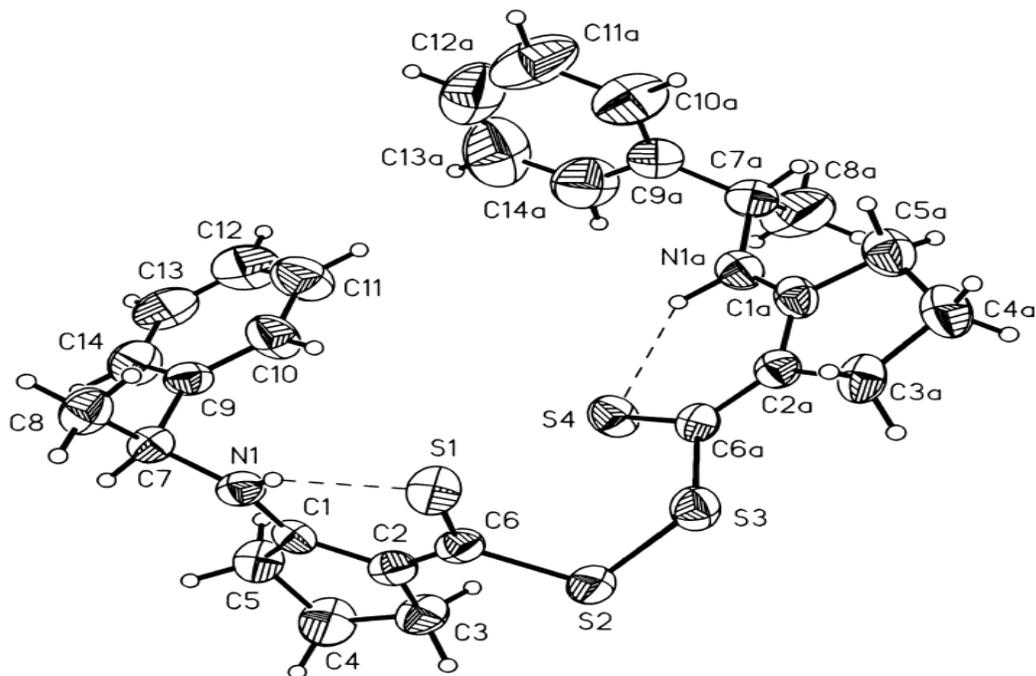


Figura 2.3- 3. Estructura del dímero del ácido-(R)-2-[N-(1-feniletíl)amino]-1-ciclopenténditiocarboxílico propuesta por R. Cea y extraída de [90].

Tabla 2.3- 1. Distancias de enlace y ángulos dentro de la molécula anterior.

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
C(1)-C(2)	1.412 (7)	C(1)-C(2)-C(3)	111.0 (5)
C(2)-C(3)	1.494 (9)	C(2)-C(3)-C(4)	105.3 (5)
C(3)-C(4)	1.502 (10)	C(3)-C(4)-C(5)	106.7 (7)
C(4)-C(5)	1.514 (9)	C(4)-C(5)-C(1)	105.2 (4)
C(1)-C(5)	1.527 (9)	C(3)-C(2)-N(1)	123.9 (5)
C(2)-N(1)	1.326 (7)	C(5)-C(1)-C(6)	125.9 (4)
C(6)-S(1)	1.668 (6)	C(1)-C(6)-S(1)	128.8 (4)
C(6)-S(2)	1.817 (5)	C(1)-C(6)-S(2)	110.9 (4)
S(2)-S(3)	2.009 (3)	C(6)-S(2)-S(3)	105.4 (2)
C(7)-N(1)	1.469 (4)	C(2)-N(1)-C(7)	122.8 (5)

Tabla 2.3- 3. Desplazamiento de señales y sus atribuciones de RMN de ^1H para BzACDA.

δ de RMN de ^1H (ppm)	Atribuciones
1.86	$^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 2H, tt, H(4)
2.70	$^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 2H, t, H(3)
2.76	$^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 2H, t, H(5)
4.57	$^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, 2H, d, N-CH ₂
4.89	1H, s, -SH
7.27-7.38	5H, m, H-arom.
12.72	1H, s, -NH

Tabla 2.3- 4. Desplazamiento de señales y sus atribuciones de RMN de ^{13}C para BzACDA.

δ de RMN de ^{13}C (ppm)	Atribuciones
20.1	C(4)
33.3	C(3)
34.1	C(5)
49.3	N-CH ₂
119.0	C(1)
127.0	<i>m</i> -C
127.9	<i>p</i> -C
129.0	<i>o</i> -C
136.1	<i>i</i> -C
171.3	C(2)
191.0	C(6)

Tarassoli señala que existe evidencia que en la molécula de BzACDA existen enlaces de hidrogeno intramoleculares N(1)H...S(2) y enlaces intermoleculares entre S(1)H y S(2) confirmado que, tanto en el ACDA como en el ligante BzACDA la forma tautomérica 3 de la Figura 2.2-1 es la que existe de manera exclusiva[39]. El procedimiento general para la síntesis de BzACDA se presenta en la Figura 2.3-1.

Para el PropACDA hasta donde es de nuestro conocimiento, no se ha llevado a cabo la determinación de una estructura cristalina por difracción de rayos X, por lo que la caracterización solo se puede dar mediante sus espectros de IR y RMN de ^1H y ^{13}C , información que fue reportada por M. López-Cardoso y colaboradores[1] y es presentada en la figura y tablas siguientes.

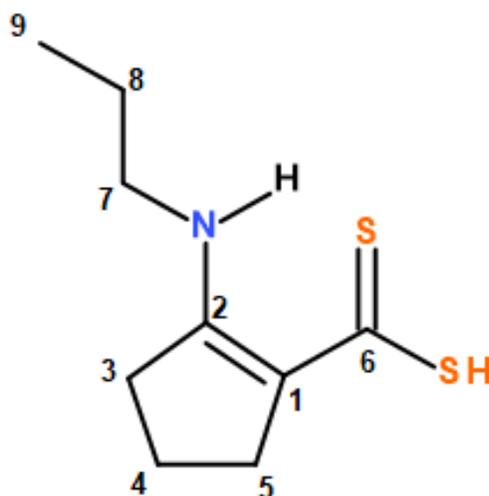


Figura 2.3- 5. Estructura de PropACDA.

Tabla 2.3- 5. Desplazamiento de señales y sus atribuciones de RMN de ^1H en CDCl_3 para PropACDA.

δ de RMN de ^1H (ppm)	Atribuciones
1.0	3H, t, H(9)
1.6	2H, m, H(8)
1.8	2H, qui, H(4)
2.7	2H, t, H(3)
3.1	2H, t, H(5)
3.3	2H, m, H(7)
3.7	1H, b, SH
12.4	1H, s, NH

Tabla 2.3- 6. Desplazamiento de señales y sus atribuciones de RMN de ^{13}C en CDCl_3 para PropACDA.

δ de RMN de ^{13}C (ppm)	Atribuciones
11.7	C(9)
20.0	C(4)
23.2	C(8)
33.4	C(3)
34.3	C(5)
47.7	C(7)
118.9	C(2)
171.6	C(1)
188.4	C(6)

M. López-Cardoso y colaboradores asignan la banda que aparece en el espectro de IR en la región entre $3340\text{-}3350\text{ cm}^{-1}$ al modo de estiramiento N-H, lo que indica que este grupo funcional no está involucrado en el proceso de coordinación[1].

2.4 Complejos del ACDA y de sus derivados N-alquilados BzACDA y PropACDA

En la literatura se ha encontrado muy poca información relacionada con la síntesis de complejos de ACDA con iones de tierras raras(III), si acaso solo existen dos reportes[10,91], y a nuestro conocer son inexistentes los estudios de los complejos de sus derivados (como PropACDA y BzACDA) con estos mismos iones, lo que resulta interesante y de suma importancia su estudio. Sin embargo, se conoce una importante cantidad de reportes sobre los complejos de ACDA y sus derivados N-alquilados principalmente con metales transicionales d y metales del bloque p, como ya se mencionó en la sección correspondiente a las características del ACDA. Esta información es importante para el desarrollo de la presente investigación por lo que se indicaran los puntos más relevantes mencionados dentro de estas investigaciones.

En primer lugar, encontramos el trabajo de A. Ghosh y colaboradores[10] donde se realizó la síntesis de complejos tipo $\text{Ln}(\text{ACDA})_3\text{fen}$ donde $\text{Ln}(\text{III}) = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}$ e Yb , con la finalidad de ser empleados como precursores de nanopartículas de sulfuro de lantánido, descrita por la siguiente imagen:

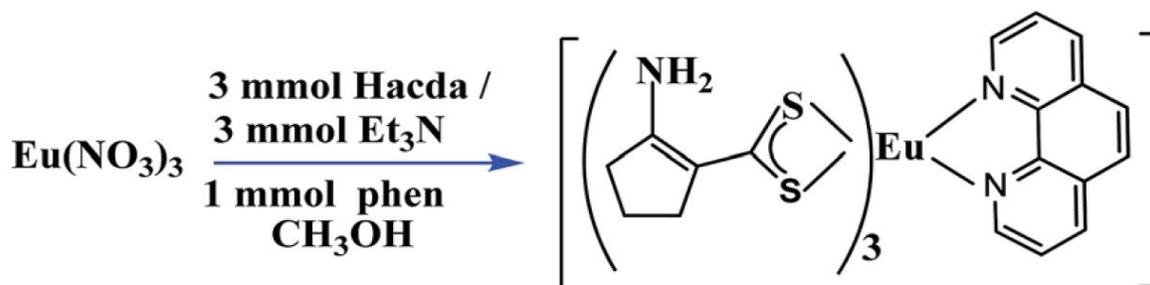


Figura 2.4- 13. Síntesis y estructura de los complejos $\text{Ln}(\text{ACDA})_3\text{fen}$ propuesto por A. Ghosh y extraída de [10].

Como lo mencionan en su estudio, A. Ghosh y colaboradores la pobre solubilidad de los complejos sintetizados en disolventes comunes excepto DMF y DMSO, provocó que los intentos por crecer cristales aptos para DRX resultaran desfavorables, inclusive con el intento en DMF fracasó[10]. A pesar de esto, la caracterización se pudo realizar mediante el análisis de sus espectros de IR, espectrometría de masas (ESI) y análisis elemental, datos que son presentados a continuación:

Tabla 2.4- 1. Datos de IR para el complejo $\text{Eu}(\text{ACDA})_3(\text{fen})$.

Datos de IR (KBr pastilla, cm^{-1})	
3354 (m, br)	1146 (m)
2941 (s, br)	1102 (m)
1609 (s)	1034 (m)
1465 (s)	912 (m)
1421 (s)	853 (m)
1385 (s)	812 (m)
1311 (s)	727 (m)
1219 (m)	

Ghosh señala que el espectro de IR revela la presencia de la banda C-S simétrica en la región de 1034 cm^{-1} y la vibración de flexión característica de C-CH de la fenantrolina a los 727 cm^{-1} . Por otra parte, el espectro de masas de ESI indica el valor m/z a los 807.97 el cual corresponde con la especie positiva $[\text{Eu}(\text{ACDA})_3(\text{fen})\text{H}]^+$ que confirma la composición propuesta para este complejo. Y los datos obtenidos por análisis elemental para el complejo $\text{Eu}(\text{ACDA})_3(\text{fen})$, $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{N}_5\text{EuS}_6$; indican una composición de: C: 44.12, H:4.16, N: 8.62; respecto a la calculada que fue de: C: 44.66, H: 3.97, N: 8.68[10]. En el estudio de A. Ghosh también se reportan datos de UV-vis para la caracterización de los complejos, sin embargo, para este proyecto no se planea hacer uso de esta técnica por lo que se omite esta información.

En lo que respecta a complejos de tierras raras con ACDA no se ha podido encontrar más información hasta el momento por lo que se presentarán algunos reportes de ACDA y derivados en complejos con metales del bloque p, por ejemplo los complejos de organoestaño y ACDA, $\text{Bz}_2\text{Sn}(\text{ACDA})_2 \cdot \text{THF}$, $\text{Bz}_2\text{SnCl}(\text{ACDA})$ y $\text{Bz}_3\text{Sn}(\text{ACDA})$ reportados por A. Tarassoli[37], los cuales fueron caracterizados por espectroscopía de IR, RMN de ^1H , ^{13}C y ^{119}Sn y se logró también la determinación estructural de los tres complejos mediante DRX, información que se presenta a continuación.

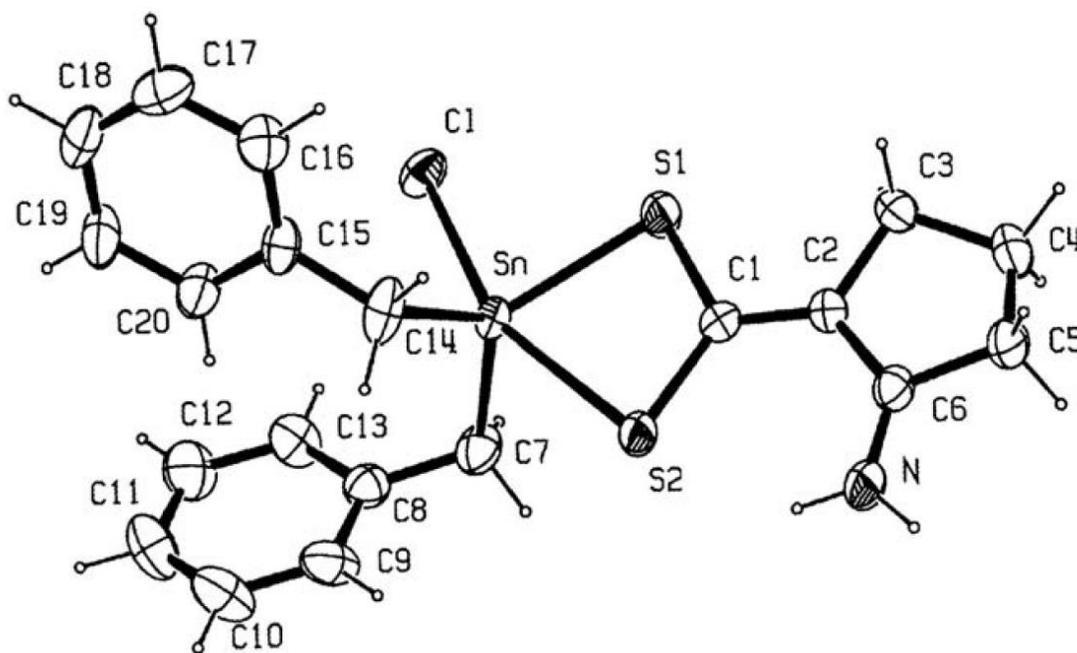


Figura 2.4- 2. Estructura cristalina del complejo $\text{Bz}_2\text{SnCl}(\text{ACDA})$ reportada por A. Tarassoli y extraída de [37].

Tabla 2.4- 2. Desplazamiento de señales y sus atribuciones de RMN de ^1H para $\text{Bz}_2\text{SnCl}(\text{ACDA})$.

δ de RMN de ^1H	Atribuciones
1.86	$^3J_{\text{HH}} = 7.37$ Hz, 2H, q, H(4)
2.69	$^3J_{\text{HH}} = 7.73$ Hz, 2H, t, H(3)
2.76	$^3J_{\text{HH}} = 7.21$ Hz, 2H, t, H(5)
3.11	$^2J_{^{119}\text{SnH}} = 86.27$ Hz, 4H, s, $\text{CH}_2\text{-Ph}$
6.25, 8.71	1H, s, $-\text{NH}_2$
7.02-7.32	10H, m, H-arom

Como podemos observar en la Figura 2.4-2, el átomo de Sn se encuentra pentacoordinado y presenta una geometría de bipirámide trigonal distorsionada, con los dos átomos de carbono y el S(1) en el plano ecuatorial; el cloruro Cl(1) en posición axial, mientras que la posición apical la ocupa el átomo de S(2). Lamentablemente la baja solubilidad del complejo $\text{Bz}_2\text{SnCl}(\text{ACDA})$ en disolventes comunes impidió la obtención de los espectros de RMN de ^{13}C y ^{119}Sn [37].

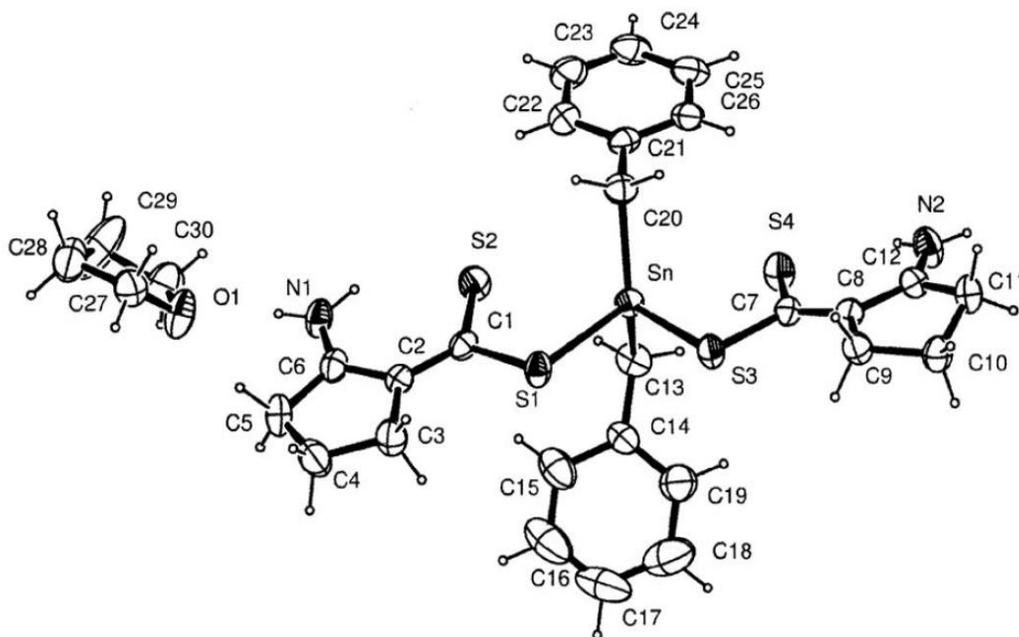


Figura 2.4- 3. Estructura cristalina del complejo $\text{Bz}_2\text{Sn}(\text{ACDA})_2 \cdot \text{THF}$ reportada por A. Tarassoli y extraída de [37].

Tabla 2.4- 3. Desplazamiento de señales y sus atribuciones de RMN de ^1H para $\text{Bz}_2\text{Sn}(\text{ACDA})_2 \cdot \text{THF}$.

δ de RMN de ^1H	Atribuciones
1.86	$^3J_{\text{HH}} = 7.34 \text{ Hz}$, 4H, q, H(4)
2.65	$^3J_{\text{HH}} = 7.70 \text{ Hz}$, 4H, t, H(3)
2.80	$^3J_{\text{HH}} = 7.01 \text{ Hz}$, 4H, t, H(5)
3.33	$^2J_{^{119}\text{SnH}} = 85.87 \text{ Hz}$, 4H, s, $\text{CH}_2\text{-Ph}$
5.81y9.74	1H, s, $-\text{NH}_2$
6.97-7.25	10H, m, H-arom

Para el complejo $\text{Bz}_2\text{Sn}(\text{ACDA})_2 \cdot \text{THF}$ (Figura 2.4-3) se propone una geometría octaédrica severamente distorsionada con ángulo de enlace de 130.64° para el grupo C-Sn-C, donde el átomo de estaño se encuentra hexacoordinado, Tarassoli indica que esto se debe a factores electrónicos y estéricos, la coordinación del S-Sn es anisobidentada con una diferencia de distancias de enlace aproximadamente de 0.5 \AA y significativamente menores a la suma de los radios de van der Waals. La estructura cristalina añade una molécula de disolvente, THF, al ser recristalizado. Al igual que el caso del complejo anterior, la baja solubilidad del complejo $\text{Bz}_2\text{Sn}(\text{ACDA})_2 \cdot \text{THF}$ en disolventes convencionales impidió la obtención de los espectros de RMN de ^{13}C y ^{119}Sn [37].

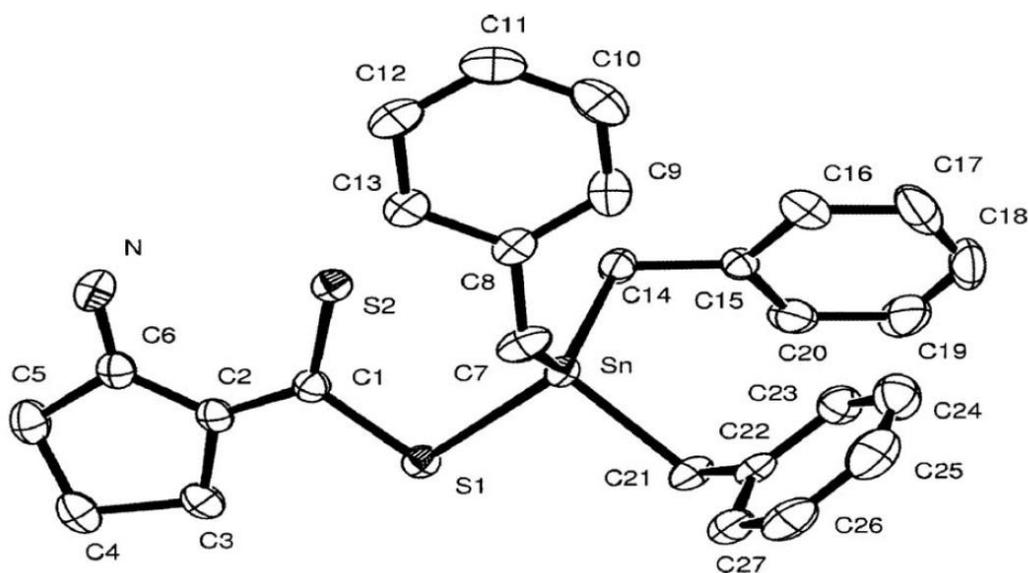


Figura 2.4- 4. Estructura cristalina del complejo $\text{Bz}_2\text{Sn}(\text{ACDA})_2$ reportada por A. Tarassoli y extraída de [37].

Tabla 2.4- 4. Desplazamiento de señales y sus atribuciones de RMN de ^1H y ^{13}C para $\text{Bz}_3\text{Sn}(\text{ACDA})$.

RMN de ^1H		RMN de ^{13}C	
δ de RMN de ^1H	Atribuciones	δ de RMN de ^{13}C	Atribuciones
		19.4	C(4)
1.78	$^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.34 \text{ Hz}$, 2H, q, H(4)	25.1	$^1\text{J}_{^{119}\text{SnC}} = 301.1 \text{ Hz}$, $^1\text{J}_{^{117}\text{SnC}} = 287.7 \text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{-Ph}$
2.58	$^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.77 \text{ Hz}$, 2H, t, H(3)	35.7	C(3)
2.60	$^2\text{J}_{^{119}\text{SnH}} = 66.85 \text{ Hz}$, 6H, s, $\text{CH}_2\text{-Ph}$	36.9	C(5)
2.87	$^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.41 \text{ Hz}$, H, t, H(5)	120.8	C(1)
5.88 y 10.34	1H, s, $-\text{NH}_2$	123.9	$^4\text{J}_{\text{SnC}} = 21.01 \text{ Hz}$, m-C
6.78	$^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.32 \text{ Hz}$, 6H, δ , o-H	127.9	$^5\text{J}_{\text{SnC}} = 30.1 \text{ Hz}$, p-C
7.00	$^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.12 \text{ Hz}$, 3H, t, p-H	128.4	$^3\text{J}_{\text{SnC}} = 17.1 \text{ Hz}$, m-C
7.14	$^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.57 \text{ Hz}$, 6H, t, m-H	140.8	$^2\text{J}_{\text{SnC}} = 40.26 \text{ Hz}$, i-C
		168.0	C(2)
		204.6	C(6)

En el complejo $\text{Bz}_3\text{Sn}(\text{ACDA})$, el átomo de Sn esta asimétricamente enlazado a los dos átomos de azufre del grupo CSS del ligante. La distancia de enlace de Sn-S(1) es cercana a la suma de los radios covalentes del Sn y S (2.42 Å), mientras que la distancia Sn-S(2) se considera como un enlace coordinado débil, así el complejo contiene esencialmente un estaño tetracoordinado, pero una leve distorsión del ambiente tetraédrico normal. En el espectro de RMN de ^{13}C del complejo $\text{Bz}_3\text{Sn}(\text{ACDA})$, los desplazamientos químicos son muy similares a los del ligante; los pequeños desplazamientos en la posición del C(6) son atribuidos a la desprotección de este carbono sobre la desprotonación del grupo tiol y la coordinación a través del otro átomo de S. El espectro de RMN de ^{119}Sn del complejo $\text{Bz}_3\text{Sn}(\text{ACDA})$ muestra una aguda señal a -36.151 ppm que es consistente con la presencia de cuatro especies organoestaño(IV) ditioato coordinadas para un rango de 144 a 120 ppm[37].

En los espectros de RMN de ^1H de los complejos al ser comparados con el de ACDA se observa la desaparición de la señal del protón SH para la formación del enlace Sn-S. Mientras que en el ACDA aparecen dos señales (6.1 y 11.2 ppm) atribuidas a la diferencia entre los protones del grupo NH_2 , en los espectros de los complejos una de las dos señales permanece casi en el

mismo sitio (6.1 ppm) y la otra se desplaza de fuera de campo, esto es atribuido al debilitamiento del enlace de hidrógeno en el acomplejamiento[37]. En el espectro de IR de ACDA se muestra una señal débil en 2550 cm^{-1} , debida a la vibración S-H la cual desaparece en los espectros de los tres complejos y aparece una nueva señal entre los $360\text{-}345\text{ cm}^{-1}$ que Tarassoli asigna a la vibración Sn-S y una nueva señal en el complejo $\text{Bz}_2\text{SnCl}(\text{ACDA})$ que aparece en 280 cm^{-1} que es asignada a la vibración del enlace Sn-Cl. La señal que aparece en los 900 cm^{-1} debida a la vibración asimétrica del grupo CSS, se usa para diferenciar el tipo de enlace de azufre hacia el centro metálico; en el complejo $\text{Bz}_3\text{Sn}(\text{ACDA})$ una señal dividida simétrica indica el modo unidentado de la quelación, sin embargo, en los otros dos complejos una señal dividida asimétricamente indica la coordinación anisobidentada de los átomos de S del ligante en el acomplejamiento[37].

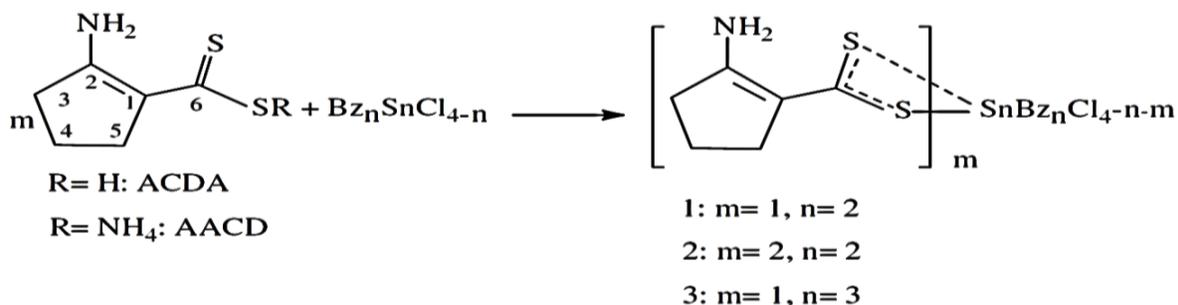


Figura 2.4-5. Síntesis general de los complejos $\text{BznSnCl}_{4-n-m}(\text{ACDA})_m$ reportados por A. Tarassoli y extraída de [37].

En el caso de los derivados N-bencil y N-propil, del ACDA no existen referencias de la síntesis de complejos con iones de tierras raras; solo se encontraron reportes de la formación de complejos de estos derivados con otros metales como los reportados en 2002 por A. Tarassoli y su equipo de trabajo, donde reportaron la síntesis y caracterización de tres complejos con organoestaños(IV) y los derivados N-alquilados, N-etil y N-bencil del ACDA[39] que pueden resultar interesantes y muy relevantes en este proyecto, sin embargo en años más recientes (2015 y 2016) se reportaron las síntesis de complejos también de organoestaño(IV) con los ácidos N-propil y N-bencil derivados del ACDA por el equipo de trabajo de M. López-Cardoso y colaboradores, quienes reportan en primera instancia, en 2015[1], la síntesis de seis complejos de diorganoestaño(IV) (R_2SnCl_2 ; $\text{R} = \text{Ph}, \text{Bu}, \text{Me}, \text{t-Bu}$), con las sales de sodio N-propil y N-bencil-2-amino-1-ciclopenten-1-carboditioico que fueron caracterizados por AE, IR, EM y RMN de ^1H , ^{13}C y ^{119}Sn . En este estudio se reportaron la estructura cristalina por DRX de los

complejos $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{PropACDA})_2$, $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{BzACDA})_2$ y $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{BzACDA})_2$. A continuación se presenta la información más relevante en tablas y figuras.

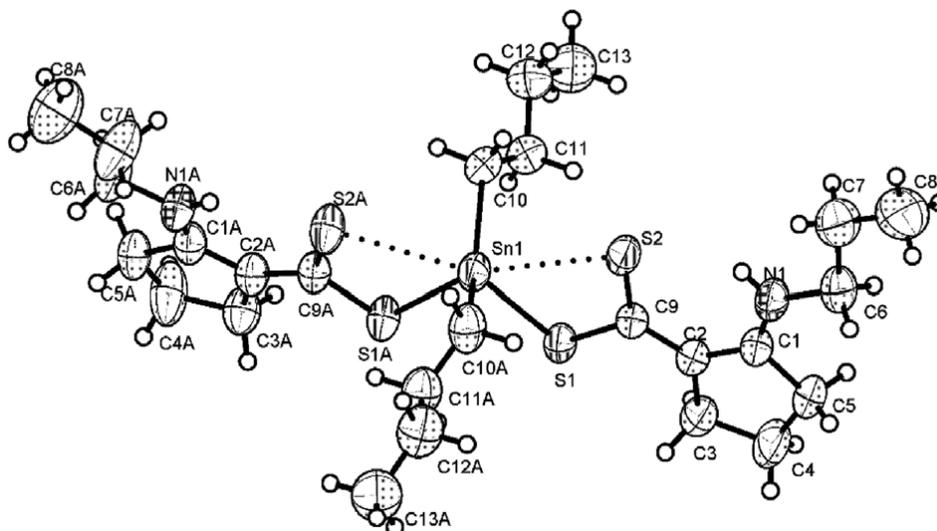


Figura 2.4- 6. Estructura cristalina del complejo $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{PropACDA})_2$ propuesta por M. López y extraída de [1].

Tabla 2.4- 5. Desplazamiento de señales y sus atribuciones de RMN de ^1H y ^{13}C para $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{PropACDA})_2$.

RMN de ^1H		RMN de ^{13}C	
δ de RMN de ^1H	Atribuciones	δ de RMN de ^{13}C	Atribuciones
		11.5	C(9)
0.9	6H, t, $\text{H}\delta$ -nBuSn	14.0	$\text{C}\delta$ -nBuSn
1.0	6H, m, H(9)	19.9	C(4)
1.4	4H, m, $\text{H}\gamma$ -nBuSn	23.3	C(8)
1.6	4H, m, H(8)	26.8	$\text{C}\gamma$ -nBuSn
1.8	4H, m, H(4)	28.6	$\text{C}\beta$ -nBuSn
1.9	4H, m, $\text{H}\alpha$ -nBuSn	30.6	$\text{C}\alpha$ -nBuSn
2.0	4H, m, $\text{H}\beta$ -nBuSn	33.8	C(3)
2.6	3JHH = 7.4 Hz, 4H, t, H(3)	35.7	C(5)
2.8	3JHH = 7.7 Hz, 4H, t, H(5)	47.7	C(7)
3.3	4H, m, H(7)	120.6	C(2)
10.3	2H, s, NH	169.1	C(1)
		199.4	C(6)

Tabla 2.4- 6. Desplazamiento de señales y sus atribuciones de RMN de ^1H y ^{13}C para $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{BzACDA})_2$.

RMN de ^1H		RMN de ^{13}C	
δ de RMN de ^1H	Atribuciones	δ de RMN de ^{13}C	Atribuciones
0.9	6H, m, H δ -nBuSn	14.0	C δ -nBuSn
1.4	4H, m, H γ -nBuSn	19.9	C(4)
1.8	4H, m, H(4)	28.7	C γ -nBuSn
1.9	4H, m, H β -nBuSn	28.9	C β -nBuSn
2.0	4H, m, H α -nBuSn	30.6	C α -nBuSn
2.6	$^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 4H, t, H(3)	34.0	C(3)
2.8	$^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 4H, t, H(5)	35.4	C(5)
4.5	4H, m, H(7)	49.6	C(7)
7.2-7.3	10H, m, arom-H	121.0	C(2)
11.4	2H, s, NH	127.2-136.8	10C, arom-C
		168.8	C(1)
		202.1	C(6)

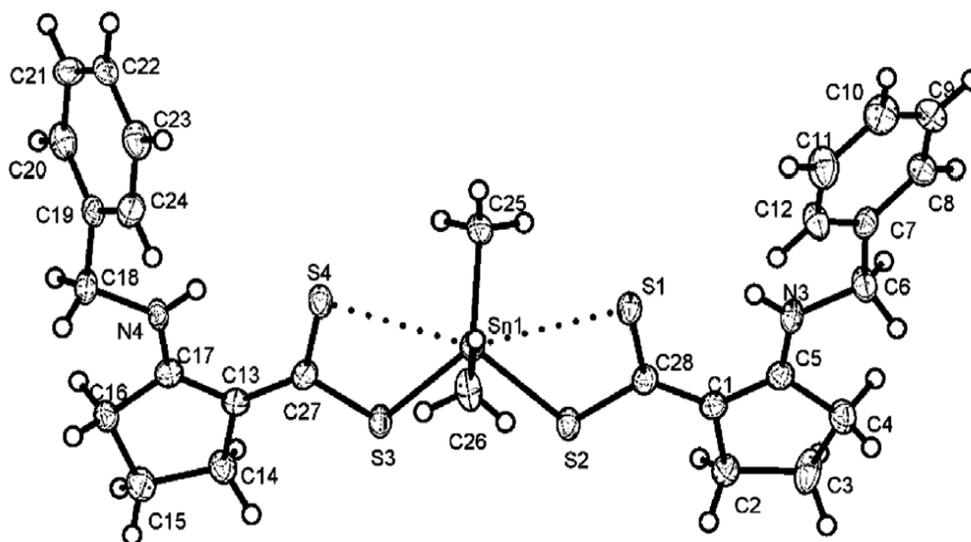


Figura 2.4- 7. Estructura cristalina del complejo $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{BzACDA})_2$ propuesta por M. López y extraída de [1].

Tabla 2.4- 7. Desplazamiento de señales y sus atribuciones de RMN de ^1H y ^{13}C para $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{BzACDA})_2$

RMN de ^1H		RMN de ^{13}C	
δ de RMN de ^1H	Atribuciones	δ de RMN de ^{13}C	Atribuciones
		11.6	$^1J_{\text{SnC}} = 216.1\text{Hz}$, C(8)
1.4	$^2J_{\text{SnH}} = 45.4\text{Hz}$, 6H, s, H(8)	19.8	C(4)
1.8	4H, m, H(4)	33.9	C(3)
2.6	$^3J_{\text{HH}} = 7.4\text{ Hz}$, 4H, t, H(3)	35.2	C(5)
2.8	$^3J_{\text{HH}} = 7.7\text{ Hz}$, 4H, t, H(5)	49.8	C(7)
4.5	4H, m, H(7)	121.0	C(2)
7.2-7.4	10H, m, arom-H	127.1-136.8	10C, arom-C
11.4	2H, s, NH	169.3	C(1)
		202.4	C(6)

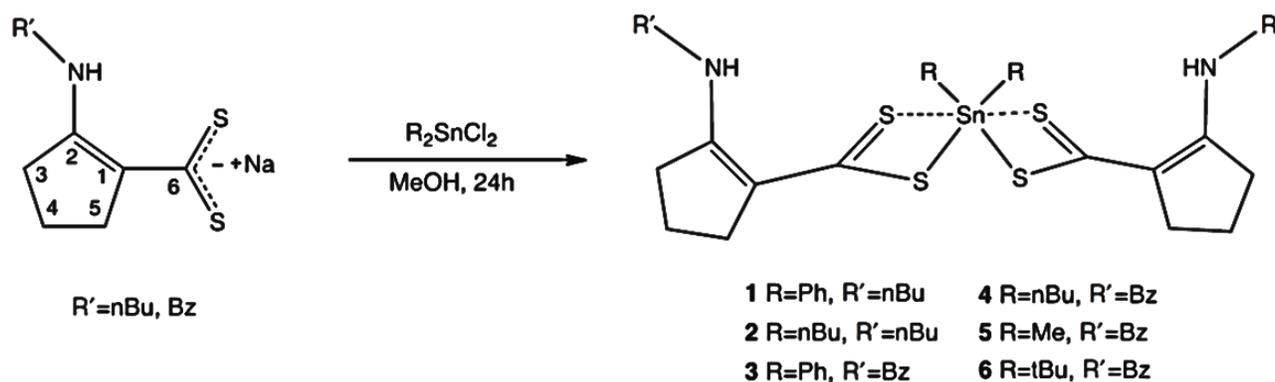


Figura 2.4- 8. Síntesis general de los complejos $\text{R}_n\text{Sn}(\text{R}'\text{-ACDA})_n$ reportados por M. López y extraída de [1].

Las estructuras de los complejos $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{PropACDA})_2$ (figura 2.4-6), $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{BzACDA})_2$ y $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{BzACDA})_2$ (figura 2.4-7), muestran que los ligandos están asimétricamente coordinados al átomo central mediante los dos átomos de S, produciendo una quelación del tipo anisobidentada, y que el átomo de N no se involucra en el proceso de coordinación en los tres complejos. Aparentemente el enlace de hidrógeno entre el grupo RNH y un átomo de S presente en el ligando libre, se mantiene en los complejos. La estructura atribuida al átomo de Sn en los tres complejos, con número de coordinación de seis, es octaédrica altamente distorsionada, con

un ángulo de enlace C-Sn-C de 136.64°, 129.19° y 130.88°, respectivamente, valores que se encuentran entre una posición cis y una trans de una geometría octaédrica, esto probablemente debido a los efectos estéricos y las diferencias de electronegatividades de los enlaces del ligante al Sn; es importante notar que los grupos n-butilo, en el complejo $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{PropACDA})_2$ se encuentran distorsionados. En los tres ligantes las distancias cortas de enlace Sn-S 2.5027 Å y 2.5027 Å, 2.5051 Å y 2.5191 Å, 2.4942 Å y 2.4966 Å respectivamente, son consistentes con las distancias del enlace sencillo Sn-S, mientras que los enlaces largos Sn-S (3.031 Å y 3.031 Å; 2.9634 Å y 3.0261 Å; 3.051 Å y 2.950 Å) son más largos que un enlace Sn-S normal, pero más cortos que los radios de van der Waals (4.0 Å)[1].

En el espectro de RMN ^1H del ligante, se muestra una señal en la región de 3.7-4.8 ppm que es asignada por M. López al protón del grupo SH, pero esta señal desaparece en los tres complejos, esto sugiere la desprotonación del grupo SH y la unión al átomo de Sn vía el átomo de S. Los grupos N-propil y N-bencil permanecen prácticamente sin cambios en los complejos respecto a los ligantes libres, esto debido a que el N no forma parte del enlace con el Sn. El valor del desplazamiento de los protones NH en PropACDA (12.4 ppm) y BzACDA (12.7 ppm) en los ligantes se atribuye al enlace de hidrógeno con el grupo carboditioato ($\text{NH}\cdots\text{S}=\text{C}$), sin embargo, en los complejos esta señal se encuentra entre 10.3 y 11.5 ppm indicando la coordinación de los grupos CSS^- y el consecuente debilitamiento del enlace de hidrógeno. Los desplazamientos de RMN de ^{13}C del grupo CSS^- en los complejos decae entre 195.4 y 202.5 ppm; esto debido a la desprotonación del grupo SH, que confirma la coordinación del S al Sn[1].

El análisis de los espectros de IR indica que la señal entre 3340-3350 cm^{-1} , asignada al modo de estiramiento $\nu(\text{NH})$ no muestra un desplazamiento significativo respecto al ligante libre, indicando que este grupo no participa en la coordinación al Sn. El hecho inequívoco es la ausencia de la banda en la región 2450-2530 cm^{-1} perteneciente a la vibración de estiramiento $\nu(\text{S-H})$, que si aparece en el espectro del ligante libre, indicando la participación de este grupo en el enlace Sn-ligante. Lo anterior converge en la aparición de nuevas bandas entre los 500-520 cm^{-1} y 440-470 cm^{-1} asignadas a la vibración simétrica y asimétrica $\nu(\text{C-Sn})$ respectivamente. Las fuertes señales observadas entre 1615-1626 cm^{-1} y 1470-1476 cm^{-1} corresponden a las vibraciones $\nu(\text{NH} + \text{C}=\text{C})$ y $\nu(\text{CH}_2 + \text{C}=\text{C})$ respectivamente. Y finalmente

una señal aguda asimétrica relacionada con $\nu(\text{CSS})$ aparece en la región de 850 a 950 cm^{-1} que se observa en los tres complejos, esta señal está correlacionada con el hecho de que los dos átomos de S están involucrados en la coordinación con el átomo de Sn[1].

La otra publicación del grupo de M. López-Cardoso y colaboradores publicada en 2016 [83] informa la síntesis de seis nuevos complejos de triorganoestaño(IV) con los ligantes N-bencil y N-propilACDA empleados en el trabajo previo, estos complejos corresponden a una fórmula general de $\text{R}_n\text{SnL}_{4-n}$. Los complejos fueron caracterizados por su análisis elemental, IR, EM-FAB⁺ y RMN (^1H , ^{13}C y ^{119}Sn). Las características estructurales fueron confirmadas por difracción de rayos X de monocristal de los complejos $\Phi_3\text{Sn}(\text{PropACDA})$, $\Phi_3\text{Sn}(\text{BzACDA})$ y $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{BzACDA})$. Los datos de distancias y ángulos de enlace y de RMN más relevantes de estos tres complejos son presentados a continuación.

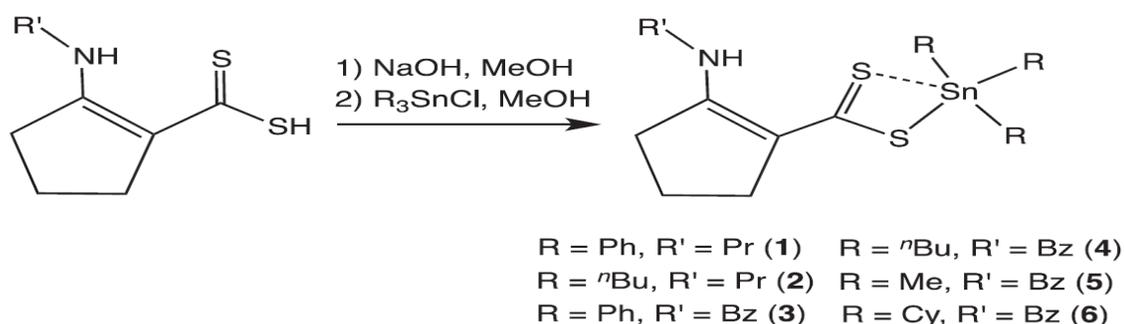


Figura 2.4- 9. Síntesis general de los complejos $\text{R}_n\text{SnL}_{4-n}$ reportados por M. López y extraída de [83]

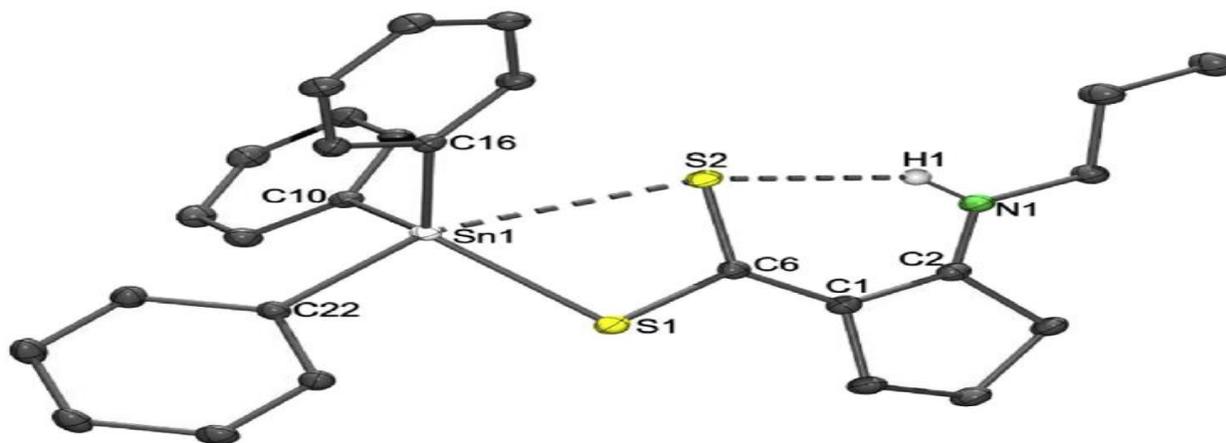


Figura 2.4- 10. Estructura cristalina del complejo $\Phi_3\text{Sn}(\text{PropACDA})$ propuesta por M. López y extraída de [83].

Tabla 2.4- 8. Desplazamiento de señales y sus atribuciones de RMN de ^1H y ^{13}C para $\Phi_3\text{Sn}(\text{PropACDA})$.

RMN de ^1H		RMN de ^{13}C	
δ de RMN de ^1H	Atribuciones	δ de RMN de ^{13}C	Atribuciones
		11.7	C(9)
		20.0	C(4)
0.9	$^3J_{\text{HH}} = 7.2 \text{ Hz}$, 3H, t, H(9)	23.1	C(8)
1.5	2H, m, H(8)	33.4	C(3)
1.8	2H, m, H(4)	35.5	C(5)
2.6	$^3J_{\text{HH}} = 7.2 \text{ Hz}$, 2H, t, H(3)	47.8	C(7)
2.9	$^3J_{\text{HH}} = 7.2 \text{ Hz}$, 2H, t, H(5)	119.8	C(2)
3.2	2H, m, H(7)	128.4	p-C
7.3-8.0	m, 15H, m, arom-H	129.0	o-C
11.2	br s, 1H, NH	137.0	m-C
		141.9	i-C
		170.3	C(1)
		192.9	C(6)

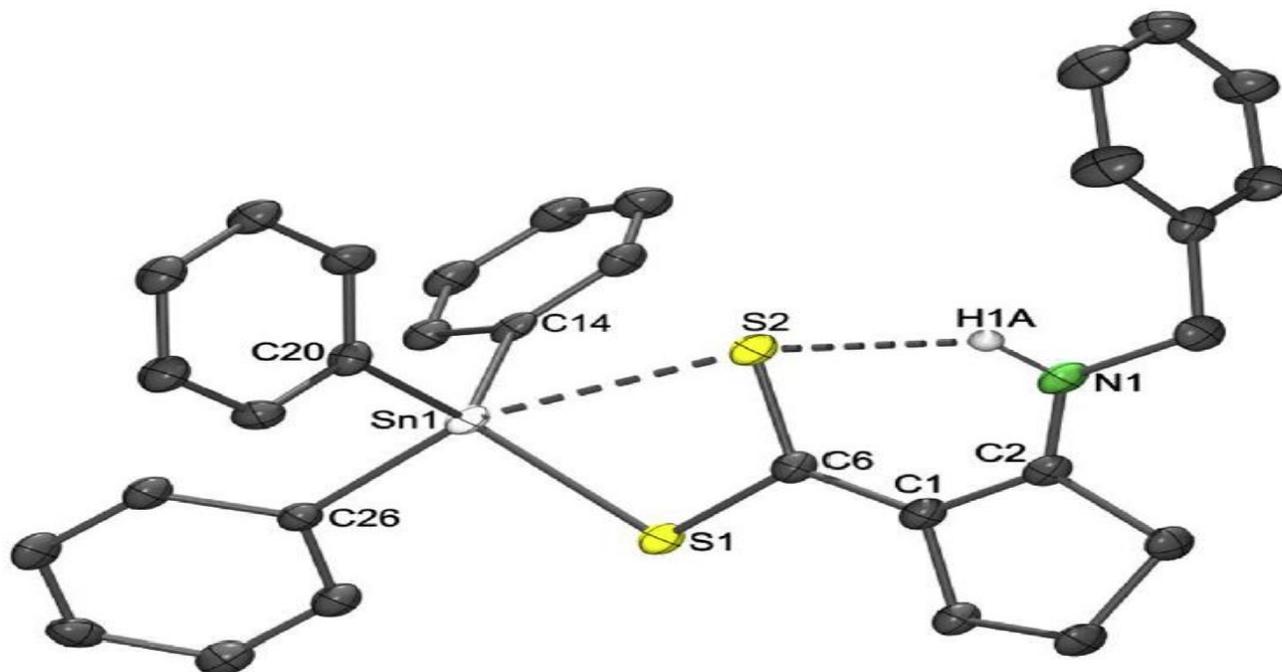


Figura 2.4- 11. Estructura cristalina del complejo $\Phi_3\text{Sn}(\text{BzACDA})$ propuesta por M. López y extraída de [83].

Tabla 2.4- 9. Desplazamiento de señales y sus atribuciones de RMN de ^1H y ^{13}C para $\Phi_3\text{Sn}(\text{BzACDA})$

RMN de ^1H		RMN de ^{13}C	
δ de RMN de ^1H	Atribuciones	δ de RMN de ^{13}C	Atribuciones
		19.9	C(4)
1.74	$^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 2H, t, H(4)	33.7	C(3)
2.5	$^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 2H, t, H(3)	35.7	C(5)
2.9	$^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 2H, t, H(5)	49.7	C(7)
4.4	2H, m, H(7)	120.1	C(2)
7.2-7.8	20H, m, arom-H	127.2-141.0	arom-C
11.4	br s, 1H, NH	170.1	C(1)
		195.4	C(6)

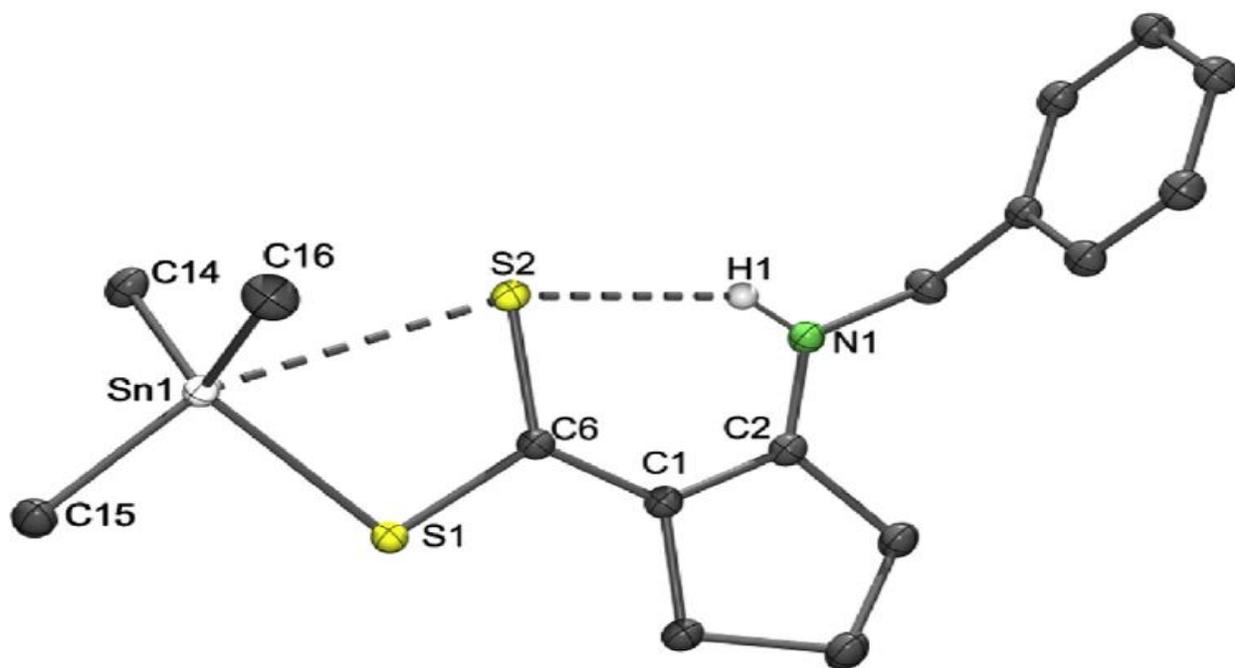


Figura 2.4-12. Estructura cristalina del complejo $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{BzACDA})$ propuesta por M. López y extraída de [83].

Tabla 2.4- 10. Desplazamiento de señales y sus atribuciones de RMN de ^1H y ^{13}C para $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{BzACDA})$.

RMN de ^1H		RMN de ^{13}C	
δ de RMN de ^1H	Atribuciones	δ de RMN de ^{13}C	Atribuciones
0.5	$^2\text{J}_{\text{SnH}} = 43.4$ Hz, 9H, d, H(8)	-1.8	$^1\text{J}_{\text{SnC}} = 216.1$ Hz, C(8)
1.8	2H, m, H(4)	19.9	C(4)
2.6	$^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 2H, t, H(3)	33.7	C(3)
2.9	$^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 2H, t, H(5)	35.5	C(5)
4.5	2H, m, H(7)	49.4	C(7)
7.2-7.4	5H, m, arom-H	120.9	C(2)
12.1	br s, 1H, NH	127.1-136.8	arom-C
		169.4	C(1)
		199.2	C(6)

Tabla 2.4- 11. Datos de IR para los complejos $\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{PropACDA})$, $\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{BzACDA})$ y $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{BzACDA})$.

Datos de IR (KBr pastilla, cm^{-1})					
$\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{PropACDA})$		$\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{BzACDA})$		$\text{Me}_3\text{Sn}(\text{BzACDA})$	
Señal	Atribución	Señal	Atribución	Señal	Atribución
$\tilde{\nu}3423$	$\nu(\text{N-H})$	$\tilde{\nu}3413$	$\nu(\text{N-H})$	$\tilde{\nu}3442$	$\nu(\text{N-H})$
1605	$\nu(\text{NH} + \text{C}=\text{C})$	1592	$\nu(\text{NH} + \text{C}=\text{C})$	1597	$\nu(\text{NH} + \text{C}=\text{C})$
1500	$\nu(\text{CH}_2 + \text{C}=\text{C})$	1493	$\nu(\text{CH}_2 + \text{C}=\text{C})$	1479	$\nu(\text{CH}_2 + \text{C}=\text{C})$
944-907	$\nu(\text{CS}_2)$	944-911	$\nu(\text{CS}_2)$	947-917	$\nu(\text{CS}_2)$
500, 451	$\nu(\text{C-Sn})$	513, 499	$\nu(\text{C-Sn})$	510, 426	$\nu(\text{C-Sn})$

En los compuestos $\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{PropACDA})$, $\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{BzACDA})$ y $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{BzACDA})$, las distancias cortas del enlace Sn-S son consistentes con la distancia de enlace sencillo Sn-S convencional. Por otra parte las distancias largas $\text{Sn}(1)\cdots\text{S}(2)$ reportadas resultan ser más largas que la suma de los radios covalentes, pero más cortas que la suma de los radios de van der Waals,

describiéndolos de mejor manera como enlaces secundarios. Estos enlaces a su vez afectan directamente en la geometría del átomo central que genera una geometría pentacoordinada altamente distorsionada, más cercana a una bipirámide trigonal que a una pirámide de base cuadrada.

En lo que respecta a la caracterización de los complejos por espectroscopía de IR, los seis complejos sintetizados por M. López y colaboradores, incluyendo los tres analizados en este trabajo, muestran la vibración $\nu(\text{N-H})$ en la región de $3400\text{-}3453\text{ cm}^{-1}$, mientras que las bandas de vibración $\nu(\text{S-H})$ ($2550\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$) desaparecen, sugiriendo la coordinación por parte del grupo CSS^- al metal central; esta hipótesis es respaldada por la aparición de las bandas de absorción a los $500\text{-}520\text{ cm}^{-1}$ y $420\text{-}470\text{ cm}^{-1}$ pertenecientes a las vibraciones $\nu(\text{Sn-C})$, relacionadas con los modos de vibración simétricos y asimétricos de este enlace. La presencia de bandas bifurcadas en la región de $907\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ propuestas para la vibración $\nu_{\text{asym}}(\text{CS}_2)$ indicando una quelación $\text{S,S}'$, factor que es consistente con la coordinación anisobidentada observada en las estructuras cristalinas de los complejos ya mencionados. Adicionalmente, las bandas de fuerte intensidad observadas en la región de los $1592\text{ a }1615\text{ cm}^{-1}$ y $1441\text{ a }1500\text{ cm}^{-1}$, atribuidas a la combinación de las bandas de $\nu(\text{NH} + \text{C}=\text{C})$ y $\nu(\text{CH}_2 + \text{C}=\text{C})$ respectivamente, permanecen prácticamente inalteradas[83].

Los espectros de RMN de ^1H de los seis complejos informados en 2016 presentan el patrón característico perteneciente a la desprotonación del grupo SH del ligante libre (δ (SH) en PropACDA 3.7 ppm y BzACDA 4.8 ppm), junto con las señales correspondientes a los grupos R unidos a los átomos de Sn. Además, las señales del grupo NH en los primeros cuatro complejos reportados por M. López, aparecen desplazadas hacia campo alto con relación a los ligantes libres; esto debido a la coordinación del grupo carboditioato hacia el átomo de Sn, lo que a su vez debilita el enlace de hidrógeno $\text{NH}\cdots\text{S}=\text{C}$ que aún permanece presente en los complejos[83].

Los espectros de RMN ^{13}C de los seis complejos reportados muestran los carbonos del grupo CSS^- en la región de $192.5\text{-}201.5\text{ ppm}$, que evidentemente se encuentran desplazados hacia campo bajo con relación a los carbonos de los ligantes libres. La desprotección del carbono C(6) del grupo CSS^- es causado por la coordinación de este grupo al átomo de Sn[83].

3. HIPÓTESIS

Con base en los complejos de lantánidos conocidos con ACDA que presentan coordinación con el sistema carboditioato de forma anisobidentada, incluyendo en su esfera de coordinación una molécula de 1,10 fenantrolina para completar una coordinación de ocho, se esperaría que los ligantes, aquí informados, se coordinen a los centros metálicos de las tierras raras como La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III) o Y(III), de forma anisobidentada por medio del sistema carboditioato para formar complejos del tipo $\text{Ln}(\text{L})_3\text{fen}$ y en el caso de la síntesis en ausencia de 1,10 fenantrolina del tipo $\text{Ln}(\text{L})_3$. Sin embargo, el ACDA también puede coordinarse por medio del sistema N, S como con metales transicionales d como Ni(II), Pt(II) y Pd(II).

Otra discrepancia probable es que al utilizar como materia prima los cloruros hidratados de las tierras raras del tipo $\text{LnCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ es posible que, para estabilizarse, los complejos no intercambien el total de los cloruros por ligantes y formen estructuras del tipo $\text{LnCl}(\text{L})_2\text{fen}$ o $\text{LnCl}_2(\text{L})\text{fen}$, lo cual cambiaría el número de coordinación del metal central a un número menor a ocho, pero presentaría una amplia estabilidad a través del fuerte enlace al ion cloruro. O también en ausencia de 1,10-fenantrolina que se formen sistemas $\text{LnCl}(\text{L})_2$ o $\text{LnCl}_2(\text{L})$, o dada la utilización de la sal de potasio del ACDA, compuestos del tipo $\text{K}[\text{Ln}(\text{L})_4]$.

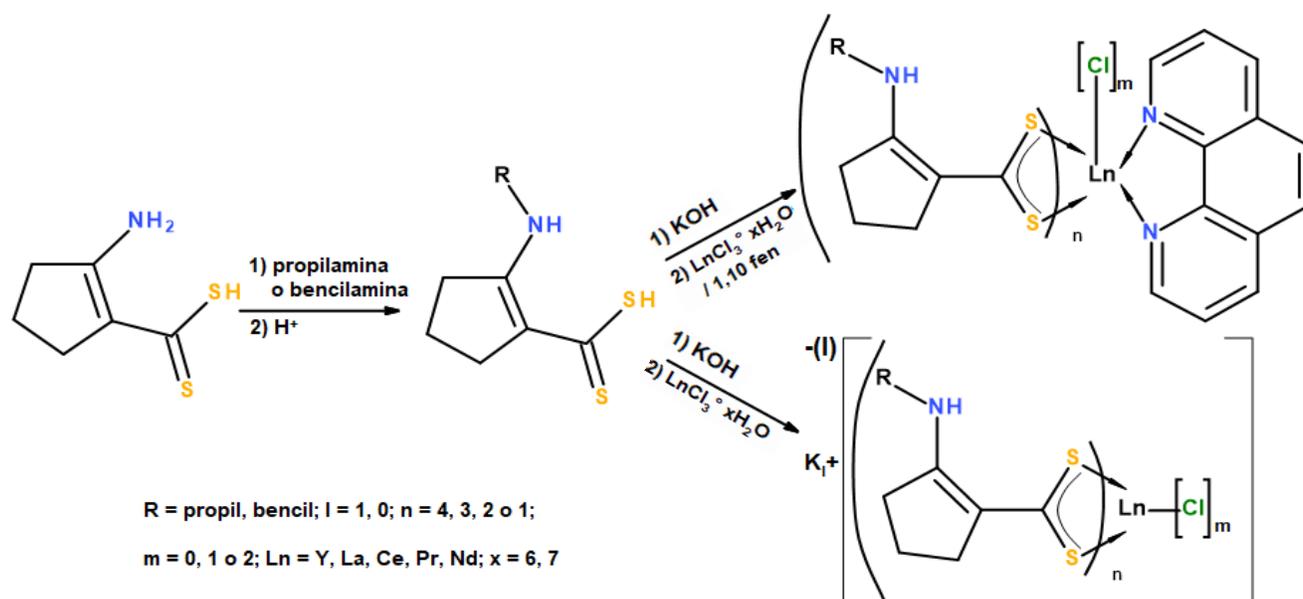


Figura 3.0- 1. Ruta de síntesis completa partiendo de ACDA para sintetizar los complejos deseados.

4. OBJETIVOS

4.1 Objetivo General

Realizar la síntesis y caracterización de dos series de complejos entre las tierras raras Y(III), La(III), Ce(III), Pr(III) y Nd(III) y los ligantes; ácido 2-[N-propil(amino)]-1-ciclopentén-1-carboditioico (PropACDA) y ácido 2-[N-bencil(amino)]-1-ciclopentén-1-carboditioico (BzACDA) en dos sistemas diferentes:

- I. En presencia de 1,10 fenantrolina para obtener los complejos del tipo $\text{Ln}(\text{L})_3\text{fen}$ o posiblemente $\text{LnCl}_n(\text{L})_m\text{fen}$. ($\text{L}=\text{PropACDA}$, BzACDA . $n=1,2$ y $m=2,1$).
- II. En ausencia de 1,10 fenantrolina para obtener los complejos del tipo $\text{Ln}(\text{L})_3$ o $\text{LnCl}_n(\text{L})_m$ o posiblemente $\text{K}[\text{Ln}(\text{L})_4]$ ($\text{L}=\text{PropACDA}$, BzACDA . $n=1,2$ y $m=2,1$).

Realizar la caracterización por punto de fusión, solubilidad y determinaciones espectroscópicas comunes de IR, espectrometría de masas (MALDI-TOF o ESI) y RMN de ^1H y ^{13}C y en caso de ser aplicable DRX de monocristal.

4.2 Objetivos Particulares

- I. Realizar la síntesis de los ligantes; ácido 2-[N-propil(amino)]-1-ciclopentén-1-carboditioico (PropACDA) y ácido 2-[N-bencil(amino)]-1-ciclopentén-1-carboditioico (BzACDA), partiendo de ACDA como materia prima sometida a una reacción de transaminación con propilamina y bencilamina.
- II. Proceder con la síntesis de las dos series de complejos metálicos de los ligantes PropACDA y BzACDA, partiendo de los tricloruros hidratados de las tierras raras(III); $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{PrCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y la 1,10-fenantrolina en la correspondiente serie.

- III. Continuar con la caracterización de los complejos exitosamente obtenidos por las técnicas de IR, AE, RMN ^1H y ^{13}C , EM (MALDI-TOF o ESI), punto de fusión y solubilidad.

- IV. En caso de obtener algún cristal apto para DRX de monocristal mediante la técnica de cristalización por difusión de disolventes, estudiar la forma de coordinación de los ligantes y su capacidad coordinante, la influencia de los ligantes sobre el nitrógeno, la geometría del átomo metálico y las posibles interacciones intra- e intermoleculares.

5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

5.1 Síntesis del ácido 2-amino-1-ciclopentén-1-carboditioico (ACDA), precursor de los ligantes PropACDA y BzACDA.

Para sintetizar el precursor de los ligantes, el ACDA, por el método de D.M. Bair[38], se partió de 25.05 g de ciclopentanona que se mezcló con 27.5 mL de disulfuro de carbono en un matraz Erlenmeyer de 250 mL con 100 mL de una disolución de hidróxido de amonio concentrado (solución al 28%), mezcla que se agitó por un periodo de aproximadamente 6 horas bajo un baño de hielo que mantuviera una temperatura entre los 2°C y 0°C. Gradualmente se formó un precipitado amarillo, el cual indica la formación de la sal de amonio del ditio ácido, este intermediario es inestable por lo que se procedió rápidamente a separar el sólido por filtración a vacío e inmediatamente ser disuelto en alrededor de 200 mL de H₂O, para que llegado a este punto se obtuviera una suspensión. Bajo una agitación vigorosa, se agregó HCl 2M para acidificar el medio a un pH entre 4 y 5, obteniendo así el ACDA, para finalmente ser recolectado por filtración a vacío y lavado con 4 o 5 fracciones de agua destilada. La caracterización del ACDA se realizó mediante su punto de fusión, 97 -98°C y la obtención de sus espectros de IR, RMN de ¹H y ¹³C y comparándolos con sus similares presentes en la literatura previa. Rendimiento de 33.4% (15.86 g de ACDA), sólido amarillo de fórmula molecular: C₆H₉NS₂ y peso molecular de 159.27 g/mol.

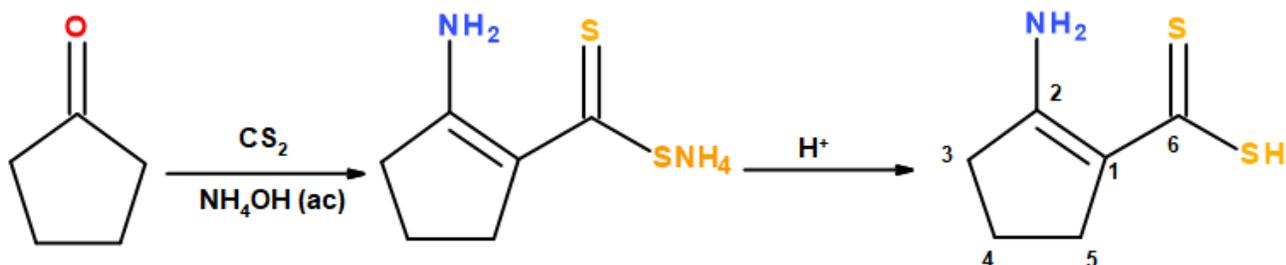


Figura 5.1- 1. Ruta de síntesis de ACDA.

IR (KBr, cm⁻¹): 3282.8 $\tilde{\nu}$ (N-H), 2501.9 $\tilde{\nu}$ (S-H), 1614.0 δ (NH) y $\tilde{\nu}$ (C=C), 1409.8 $\tilde{\nu}$ (CH₂), 1215.1 $\tilde{\nu}$ (C=S), 877.2 $\tilde{\nu}$ asimétrica (C-S).

RMN de ^{13}C (CDCl_3): 197.33 (C6), 169.78 (C1), 118.70 (C2), 36.61 (C5), 34.19 (C3), 19.83 (C4).

RMN de ^1H (CDCl_3): (N-H) 10.86 (1H) *sa*, (S-H) 6.23 (1H) *sa*, (C5) 2.77 (2H) *t*, (C3) 2.69 (2H) *t*, (C4) 1.87 (2H) *q*.

5.2 Síntesis del ligante ácido-2-[N-propil(amino)]-1-ciclopenten-1-carboditioico (PropACDA)

La síntesis del ácido-2-[N-propil(amino)]-1-ciclopenten-1-carboditioico (PropACDA) (M. López-Cardoso 2011) se inició adicionando 5.0 g de ACDA y 4.7 g de propilamina (relación molar 1:2.5) disueltos en 60 mL de metanol contenido en un matraz bola de dos bocas, el cual se encuentre montado en un sistema que permita mantener la mezcla de reacción bajo calentamiento a reflujo por tres horas, manteniendo agitación magnética constante. Una vez transcurrido el tiempo, se dejó enfriar la mezcla y se adicionaron 86 mL de agua destilada que generó un precipitado el cual fue filtrado. Al líquido filtrado se le adicionó ácido acético, aproximadamente 9.5 mL, para iniciar la precipitación de un sólido amarillo que llegado a un pH entre 4 a 5 logró la máxima cantidad de precipitado, que posteriormente fue filtrado, lavado con agua destilada y secado a vacío. Este producto final se trata de la forma protonada del ligante PropACDA, con p.f de 105-106°C y fórmula molecular de $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NS}_2$, que fue caracterizado por sus espectros de IR, RMN de ^1H y ^{13}C . Rendimiento de: 69.0% (4.36 g de PropACDA).

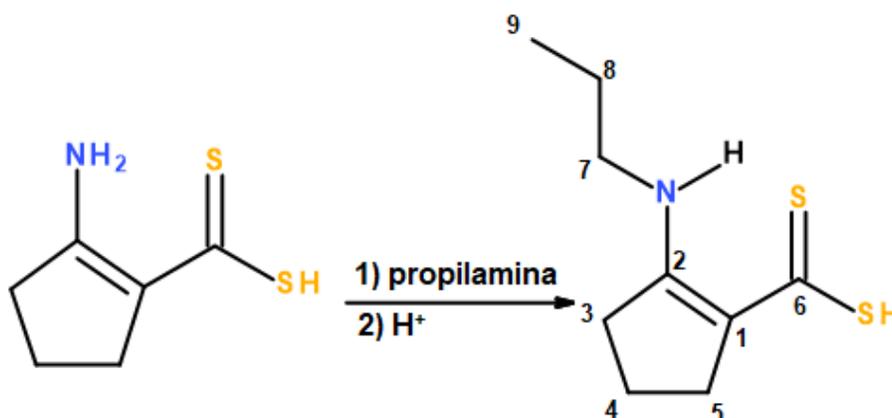


Figura 5.2- 1. Ruta de síntesis de PropACDA.

IR (KBr, cm^{-1}): 3111.3 $\tilde{\nu}$ (N-H), 2447.4 $\tilde{\nu}$ (S-H), 1609.4 δ (NH) y $\tilde{\nu}$ (C=C), 1506.9 $\tilde{\nu}$ (CH_2), 1275.0 $\tilde{\nu}$ (N-C) y (C=S), 884.1 $\tilde{\nu}$ *asimétrica* (C-S).

RMN de ^{13}C (DMSO- D_6): 186.4 (C6), 172.4 (C1), 118.0 (C2), 46.6 (C7), 33.9 (C5), 32.6 (C3), 22.2 (C8), 19.6 (C4), 11.2 (C9).

RMN de ^1H (DMSO- D_6): (N-H) 12.3 (1H) *sa*, (S-H) 3.3 (1H) *sa*, (C7) 2.9 (2H) *c*, (C5) 2.75 (2H) *t*, (C3) 2.61 (2H) *t*, (C4) 1.75 (2H) *q*, (C8) 1.56 (2H) *sex*, (C9) 0.92 (3H) *t*.

5.3 Síntesis del ligante ácido-2-[N-bencil(amino)]-1-ciclopenten-1-carboditioico (BzACDA)

El método de síntesis para el segundo ligante que se utilizó, el BzACDA, es el reportado por Tarassoli y otros [39], donde se mezclan 2.00 g de ACDA y 1.35 g de bencilamina en una relación molar de 1:1, en un matraz bola provisto de agitación magnética constante a temperatura ambiente que se dejó reaccionar por 24 horas. Posteriormente se añadieron 80 mL de H_2O a la mezcla de reacción que al momento genera un precipitado, el cual fue filtrado. Las aguas madres de reacción se enfriaron entre 0 y 2°C para después añadir HCl 2 N, con la finalidad de neutralizar el pH de la mezcla, esta adición generó un precipitado amarillo-anaranjado cristalino, el cual se filtró, se lavó con MeOH y se secó a vacío. El producto no fue recristalizado de MeOH debido a que las pruebas de caracterización indican que el producto está puro. El sólido obtenido corresponde con la forma protonada del BzACDA que tiene p.f de $96\text{-}98^\circ\text{C}$ con rendimiento de 52.2% y fue caracterizado por sus pruebas espectroscópicas de IR y RMN de ^1H y ^{13}C

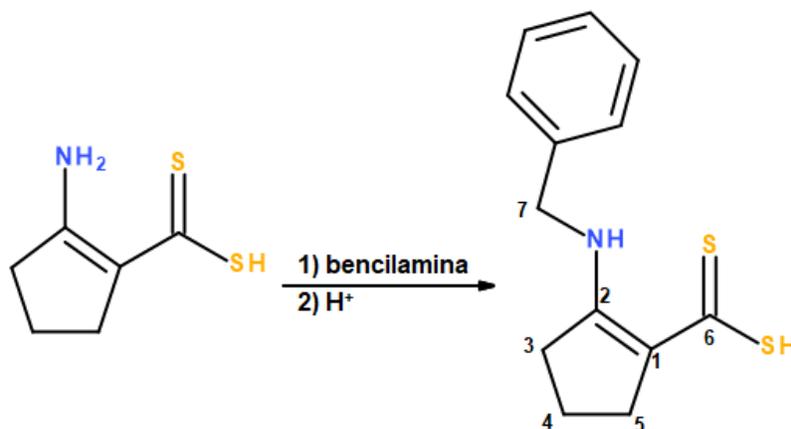


Figura 5.3- 1. Ruta de síntesis de BzACDA.

IR (KBr, cm^{-1}): 3084.4 $\tilde{\nu}$ (N-H), 2546.06 $\tilde{\nu}$ (S-H), 1585.6 δ (NH) y $\tilde{\nu}$ (C=C), 1483.9 $\tilde{\nu}$ (CH_2), 1275.8 $\tilde{\nu}$ (N-C) y (C=S), 875.9 $\tilde{\nu}$ *asimétrica* (C-S).

RMN de ^{13}C (CDCl_3): 190.9 (C6), 171.3 (C1), 136.0 (C-i), 129.0 (C-m), 127.9 (C-o), 127.0 (C-p), 119.0 (C2), 49.3 (C7), 34.0 (C5), 33.3 (C3), 20.0 (C4).

RMN de ^1H (CDCl_3): (N-H) 12.7 (1H) *sa*, (Ph) 7.40-7.26 (5H) *m*, (S-H) 4.88 (1H) *sa*, (C7) 4.5 (2H) *d*, (C5) 2.76 (2H) *t*, (C3) 2.69 (2H) *t*, (C4) 1.86 (2H) *q*.

5.4 Síntesis de los complejos de tierras raras con los ligantes BzACDA y PropACDA en presencia de 1,10 fenantrolina

Para la síntesis de los complejos en presencia de 1,10 fenantrolina, se procede a añadir 0.300g del ligante (BzACDA o PropACDA) en un matraz bola de 100 mL que contenga un volumen de 40 mL de MeOH (o menor a 50 mL), para posteriormente añadir una cantidad de KOH disuelta en 5 mL de MeOH que cumpla una relación estequiométrica de 1.5:1, KOH-ligante empleado, para el caso de BzACDA se añade 0.101 g de KOH y para el caso de PropACDA se añade 0.126 g de KOH y se deja en agitación por 10 minutos, el exceso de KOH se agrega con la finalidad de lograr disolver el ligante en su totalidad y así obtener una disolución cristalina. Posterior a los 10 minutos de agitación se añade 1,10-fenantrolina a la disolución en relación molar de 1:3 con respecto al ligante que se añadió, para BzACDA son 0.072 g de 1,10 fen y para PropACDA son 0.089 g de 1,10 fen. En un vaso de precipitados de 10 mL se añade 5 mL de MeOH y el cloruro de lantánido hidratado en relación estequiométrica 1:3 respecto al ligante empleado, para BzACDA se añaden 0.121 g de $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.149 g de $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.158 g de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.150 g de $\text{PrCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ o 0.144 g de $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y para PropACDA 0.151 g de $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.185 g de $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.185 g de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.186 g de $\text{PrCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ o 0.178 g de $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y se deja agitar hasta que se disuelva completamente y forme una disolución cristalina. Finalmente se añade la disolución del cloruro de tierra rara gota a gota a la disolución del ligante con 1,10 fen a temperatura ambiente y con agitación magnética leve, una vez terminada la adición del cloruro de tierra rara se deja reaccionar en agitación por 24 horas. Pasado el tiempo de reacción se obtiene un sólido que tiene que ser filtrado por vacío, lavado varias veces con MeOH y secado por vacío. Una vez seco se almacena en un refrigerador.

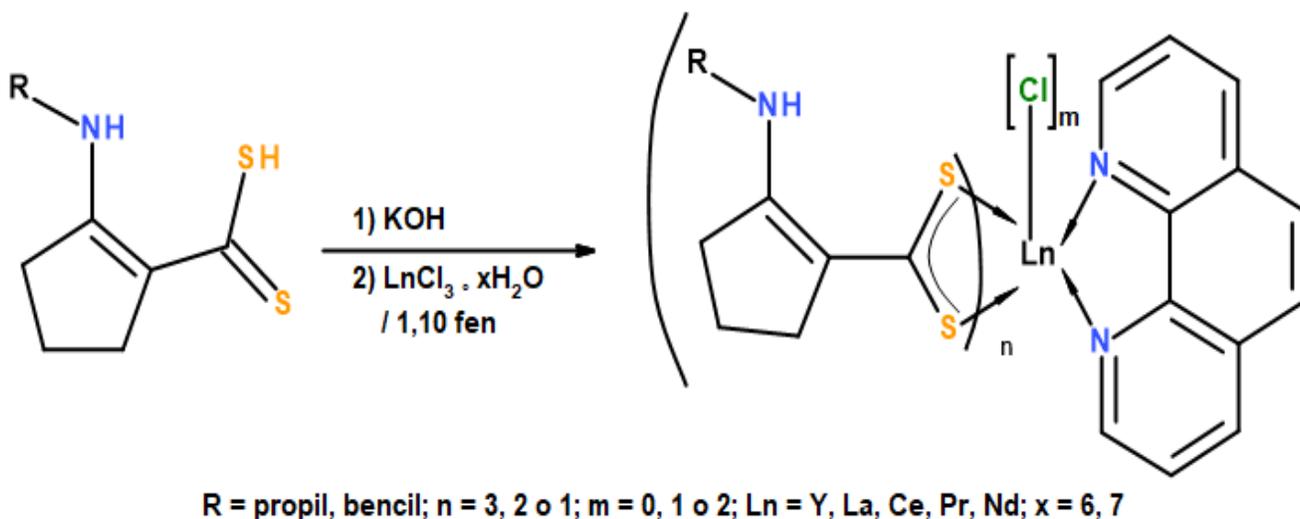


Figura 5.4- 1. Síntesis general de los complejos entre tierras raras y BzACDA y PropACDA en presencia de 1,10 fenantrolina.

5.5 Síntesis de los complejos de tierras raras con los ligantes BzACDA y PropACDA en ausencia de 1,10 fenantrolina

La síntesis de los complejos en ausencia de 1,10 fenantrolina se llevó a cabo añadiendo 0.300g del ligante a utilizar (BzACDA o PropACDA) en un matraz bola de 100 mL que contenga 40 mL de MeOH, posteriormente se añade a la mezcla KOH disuelto en 5 mL de MeOH que cumpla una relación molar de 1:1.5 de ligante-KOH, para el ligante BzACDA se añade 0.101 g de KOH y para el ligante PropACDA se añade 0.126 g de KOH y se deja en agitación por 10 minutos o hasta que se logre una disolución cristalina. El 0.5 mol de exceso de KOH se utiliza para lograr disolver en su totalidad el ligante y que se forme una disolución cristalina o traslucida. Por otra parte, en un vaso de precipitados de 10 mL se disuelve una cantidad del cloruro de tierra rara hidratado en relación mol de 3 mol de ligante por 1 mol de cloruro de tierra rara hidratado en 5 mL de MeOH. Para el BzACDA se añaden 0.121 g de $YCl_3 \cdot 6H_2O$, 0.149 g de $LaCl_3 \cdot 7H_2O$, 0.158 g de $CeCl_3 \cdot 7H_2O$, 0.150 g de $PrCl_3 \cdot 7H_2O$ o 0.144 g de $NdCl_3 \cdot 6H_2O$ y para PropACDA 0.151 g de $YCl_3 \cdot 6H_2O$, 0.185 g de $LaCl_3 \cdot 7H_2O$, 0.185 g de $CeCl_3 \cdot 7H_2O$, 0.186 g de $PrCl_3 \cdot 7H_2O$ o 0.178 g de $NdCl_3 \cdot 6H_2O$ y se deja agitar hasta que se disuelva completamente el cloruro de tierra rara. En seguida se hace el añadido de la disolución de MeOH y cloruro de tierra rara en la disolución de la sal de potasio del ligante gota a gota para finalmente dejar la reacción por

un periodo de 24 horas en agitación leve y constante a temperatura ambiente. Pasadas las 24 horas se tiene un precipitado el cual se filtra y lava con MeOH en tres o cuatro fracciones y se deja secar a vacío para finalmente ser almacenado en un frasco de vidrio dentro de un refrigerador.

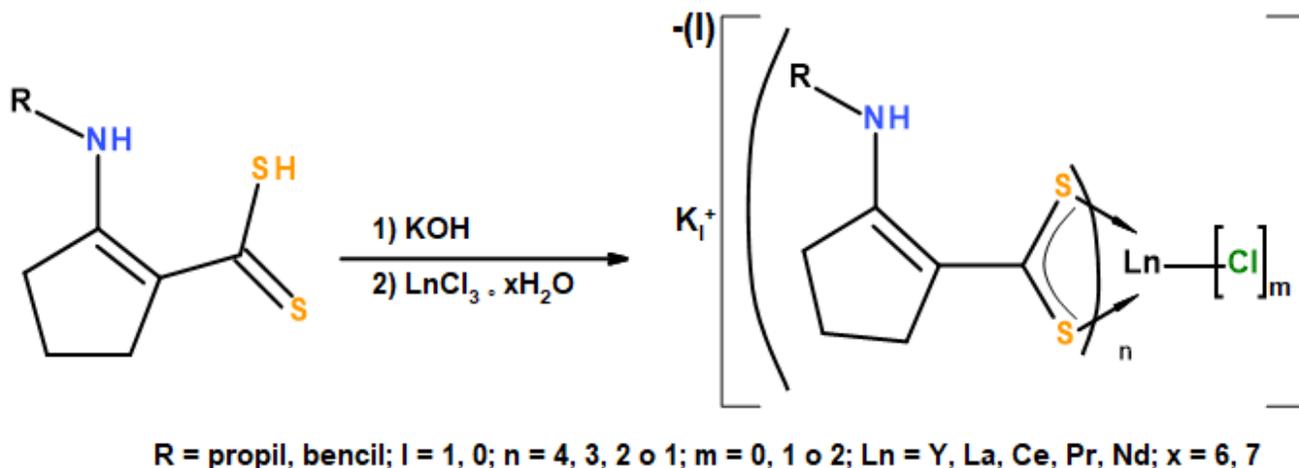


Figura 5.5- 1. Síntesis general de los complejos entre tierras raras y BzACDA y PropACDA en ausencia de 1,10-fenantrolina.

5.6 Pruebas de solubilidad y punto de fusión/descomposición

Se realizaron pruebas de solubilidad a los diferentes complejos preparados, así como de los ligantes BzACDA y PropACDA, de manera que se tuviera información necesaria para la realización de los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C y el crecimiento de cristales por difusión de disolventes con los siguientes disolventes: acetato de etilo, acetona, agua, cloroformo, DMF, DMSO, etanol, hexano, metanol, tetracloruro de carbono y THF. El procedimiento realizado fue agregar una cantidad de muestra medida como la punta de una espátula en un tubo de ensayo y agregar aproximadamente 1 mL de disolvente con una pipeta y agitar vigorosamente.

La determinación de la temperatura de fusión o en su defecto, de la temperatura de descomposición se realizó con un aparato tipo Fisher, marca Laboratory Devices USA, modelo MEL-TEMP II, con un termómetro digital HUKÉ 51 k/j, que utiliza tubos capilares para contener la muestra. Solo en el caso de los ligantes y el ACDA se utilizó un segundo aparato marca

Barnstead Electrothermal, modelo B.I 9100, de 115 volts \approx 50/60 Hz y 45 watts, para garantizar una mayor precisión en la medición.

5.7 Crecimiento de monocristales para difracción de rayos X

Para realizar el intento de crecer cristales aptos para la técnica de difracción de rayos X se utilizó la información de solubilidad que presentaron los ocho complejos que se obtuvieron de lantano y praseodimio con BzACDA y PropACDA en presencia y ausencia de 1,10 fen de manera que, se eligió los disolventes que lograran disolver la mayor cantidad del complejo en la menor cantidad de disolvente, que para todos los complejos resultaron ser el DMSO, DMF, cloroformo y THF, en orden descendente de solubilidad, por lo que se procedió a disolver el complejo que cupiese en la punta de una espátula en aproximadamente 1 mL de disolvente, en la mayoría de los casos se apoyó en una centrifugadora dándoles un tiempo de 5 minutos de centrifugación a las muestras para separar por decantación el exceso de muestra de la disolución que finalizaba como una disolución cristalina o traslúcida que se depositó en un tubo de ensayo. Por otro lado, se eligió un segundo disolvente en el que no fuera soluble el complejo, pero si miscible en el primer disolvente para en seguida añadir el segundo disolvente en el tubo de ensayo con la disolución muy lentamente de manera que se formara una interfaz entre la disolución y el segundo disolvente y se completó con este mismo el tubo de ensayo hasta su máxima capacidad y se tapó el tubo. Una vez realizado este procedimiento se dejó la prueba en reposo, a temperatura ambiente y sin perturbación alguna por un tiempo máximo de una semana. Esta técnica se utilizó para todos los complejos que se utilizaron en esta prueba.

5.8 Reactivos y equipos empleados en las técnicas de IR, AE, EM, RMN y DRX

- Para la obtención de los espectros de IR de los productos y materias primas utilizadas se recurrió a un espectrofotómetro IR Bruker Tensor 27 en la región del infrarrojo entre 4000 cm y 400 cm.

- Los resultados del análisis elemental por combustión se obtuvieron mediante el analizador elemental, marca Thermo Scientific, modelo Flash 2000, con temperatura de horno de 950°C y una microbalanza, marca Mettler Toledo, modelo XP6.
- Para obtener los espectros de resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C se utilizaron los equipos Varian Unity Inova, Ultrashield 400 y Bruker Avance III, para obtener espectros en 500, 400 y 300 MHz respectivamente.
- Los espectros de masas de ESI se obtuvieron mediante el aparato Bruker Daltonics modelo esquire6000 entre 200 – 2500 m/z.
- El espectro de difracción de rayos x de monocristal se obtuvo gracias al difractómetro marca Bruker, modelo Smart Apex, equipado con radiación de Mo ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), detector bidimensional CCD y dispositivo de baja temperatura. La estructura obtenida fue resuelta mediante métodos directos usando el programa ShelXT y refinada con ShelXL empleando una matriz de mínimos cuadrados.
- Todos los reactivos empleados para las síntesis de los ligantes y complejos propuestos en esta investigación fueron productos comerciales y se utilizaron como tal.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se presentarán en primera instancia los datos obtenidos de las síntesis de los complejos propuestos y demás datos obtenidos de los protocolos indicados en la sección “procedimiento experimental” y posteriormente en esta misma sección se realizará el análisis y discusión de estos resultados.

Para la síntesis de los complejos en presencia de 1,10-fenantrolina se requirió una relación molar de ligante-cloruro de tierras raras(III) de 3:1 y una relación de 1,10-fen-cloruro de tierras(III) raras de 1:1. En el caso de la síntesis de los complejos en ausencia de 1,10-fenantrolina se requirió una relación molar de ligante-cloruro de tierras raras(III) de 3:1.

La información de los 17 complejos obtenidos de las 20 reacciones realizadas se proporcionará dividida en cuatro apartados diferentes separados por el ligante empleado y la presencia o ausencia de 1,10-fenantrolina en la síntesis de los mismos, esto con la finalidad de organizar la información de manera que se simplifique su análisis y discusión de resultados.

Las abreviaturas de los complejos están estructuradas primero por la tierra rara empleada, segundo por el ligante empleado y tercero por la presencia o ausencia de 1,10-fen en la síntesis, por lo que estas abreviaturas solo se emplean para definir su origen y simplificar la ubicación del complejo y no para describir detalladamente una estructura.

6.1 Resultados de la síntesis de complejos de La, Ce, Pr, Nd e Y con el ligante BzACDA en presencia de 1,10-fenantrolina.

Complejo tris{2-[N-bencil(amino)]-1-ciclopentén-1-carboditioato}-1,10- fenantrolina de lantano(III). $\text{La}(\text{BzACDA})_3(\text{fen})$, LaBzACDAfen .

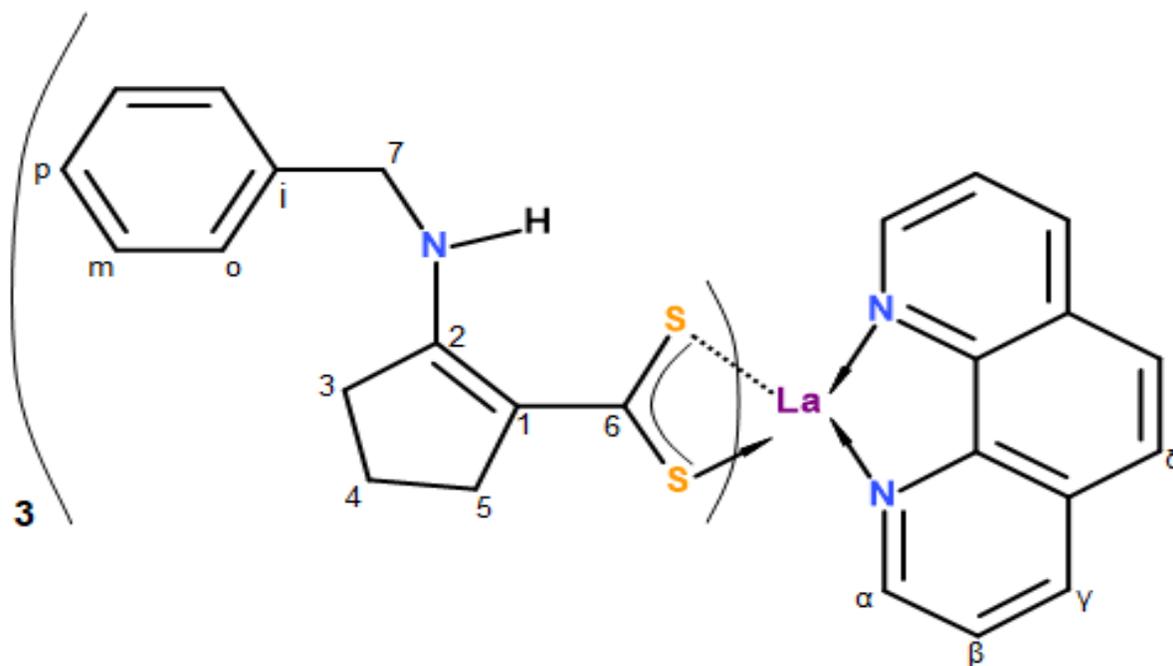


Figura 6.1- 1. Estructura del complejo $\text{La}(\text{BzACDA})_3(\text{fen})$ y sus asignaciones.

Fórmula molecular: $\text{C}_{51}\text{H}_{50}\text{N}_5\text{S}_6\text{La}$

Aspecto: Sólido amarillo.

p.f: Descompone entre 146 – 170°C.

Solubilidad: DMSO, DMF. Parcialmente: THF, CHCl_3 .

Rto.: 66.5%.

IR (KBr, cm^{-1} , pastilla): 3084.1 $\tilde{\nu}$ (N-H), 1582.6 δ (NH) y $\tilde{\nu}$ (C=C), 1474.6 $\tilde{\nu}$ (CH_2), 1268.4 $\tilde{\nu}$ (N-C) y $\tilde{\nu}$ (C=S), 912.6 $\tilde{\nu}_{\text{asim}}$ (CSS), 727.9 $\tilde{\nu}$ (C \cdots CH) (fen).

RMN de ^1H (DMSO- D_6): (N-H) 11.63 (1H) sa, (fen) 9.24-7.84 (4H) 4s, (Φ) 7.32-7.29 (5H) m, (C7) 4.43 (2H) d, (C5) 2.72 (2H) t, (C3) 2.56 (2H) t, (C4) 1.49 (2H) t.

RMN de ^{13}C (DMSO- D_6): 220> (C6), 158.9 (C1), (6C) 150.3-123.5 (C-fen), 139.3 (C-i), 128.5 (C-m), 127.0 (C-o), 126.9 (C-p), 121.4 (C2), 47.9 (C7), 37.0 (C5), 33.4 (C3), 18.7 (C4).

AE(%): Calculado para $C_{51}H_{50}N_5S_6La$: C, 57.55; H, 4.73; N, 6.58; S, 18.07; La, 13.05.
Encontrado: C, 56.48; H, 4.73; N, 6.69; S, 17.93. (%Err_{prom} = 1.08)

EM ESI(+) (m/z): 1311.1 ($C_{64}H_{64}N_6S_8La^+$, 4.71%), 995.5 ($C_{46}H_{41}N_5S_6La^+$, 100%)

Crecimiento de cristales por difusión de disolventes: DMSO/MeOH: sin cristal;
DMSO/EtOH, sin cristal; DMSO/H₂O, sin cristal; DMF/MeOH, sin cristal; DMF/EtOH, sin
cristal; DMF/H₂O, sin cristal; THF/evap., sin cristal; THF/MeOH, sin cristal; THF/EtOH,
sin cristal; CHCl₃/evap., sin cristal.

Complejo CeBzACDAfen.

Fórmula molecular: Sin determinar.

Aspecto: Sólido amarillo-café.

p.f.: Descompone entre 161 – 176°C.

Solubilidad: Parcialmente: DMSO, DMF; Baja: THF, CHCl₃.

Rto.: Sin determinar.

IR (KBr, cm⁻¹, pastilla): 3426.62, 3083.16, 3061.39, 3027.34, 2938.18, 2891.81, 2847.41,
1809.17, 1584.49, 1484.90, 1453.02, 1377.99, 1349.34, 1321.89, 1272.11, 1211.41,
1110.82, 1072.24, 1056.19, 1030.17, 998.37946.02, 910.93, 850.01, 750.41, 703.33,
600.95, 529.89, 506.41, 470.29, 434.88.

RMN de ¹H (DMSO-D₆): 11.00 s, 7.46-7.18 sa, 5.05 sa, 4.64 sa, 2.82 sa, 2.40 sa, 1.85 sa.

RMN de ¹³C (DMSO-D₆): Sin determinar.

AE(%): Encontrado: C, 30.29; H, 2.88; N, 2.74; S, 11.91.

EM ESI(+) (m/z): 1630.0, 1527.6, 1280.7, 1134.4, 1031.9, 769.4, 572.1, 496.6, 280.7, 1018.3,
900.7, 366.0.

Crecimiento de cristales por difusión de disolventes: No se realizó por su baja solubilidad.

Complejo tris{2-[N-bencil(amino)]-1-ciclopentén-1-carboditioato}-1,10-fenantrolina de praseodimio(III). Pr(BzACDA)₃(fen), PrBzACDAfen.

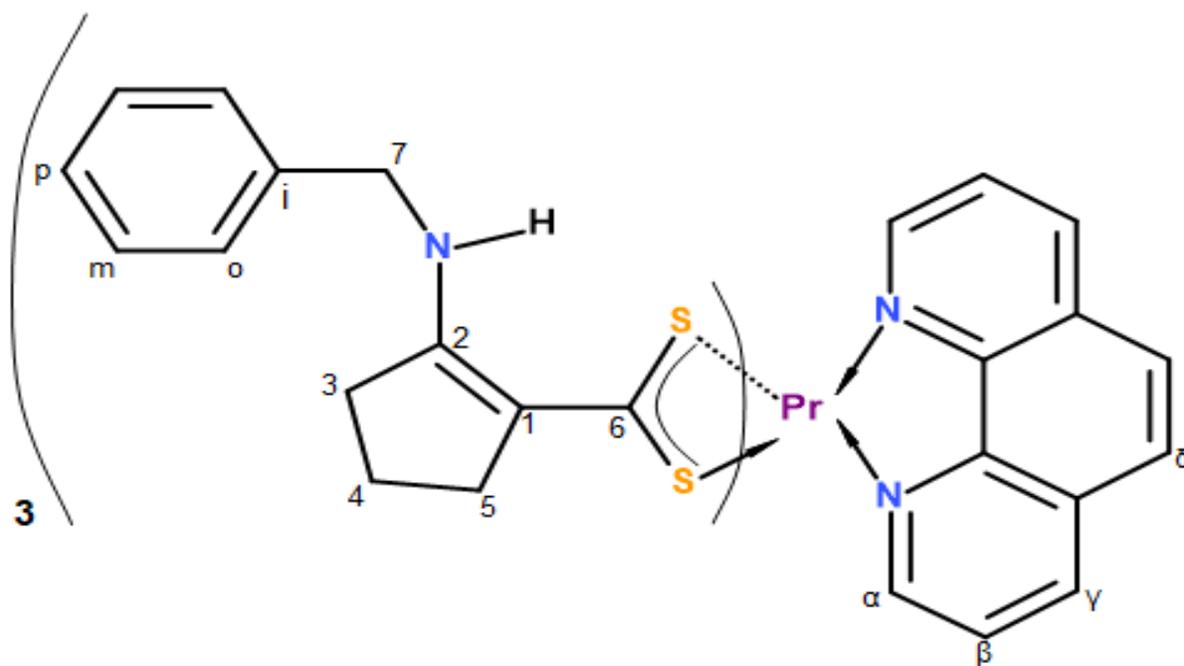


Figura 6.1- 2. Estructura del complejo $Pr(BzACDA)_3(fen)$ y sus asignaciones.

Fórmula molecular: $C_{51}H_{50}N_5PrS_6$.

Aspecto: Sólido amarillo.

p.d: Descompone entre 150 – 170°C.

Solubilidad: DMSO, DMF. Parcialmente: THF, $CHCl_3$.

Rto.: 53.6%

IR (KBr, cm^{-1} , pastilla): 3088.7 \checkmark (N-H), 1573.6 δ (NH) y \checkmark (C=C), 1477.2 \checkmark (CH_2), 1268.9 \checkmark (N-C) y \checkmark (C=S), 909.4 \checkmark_{asim} (CSS), 727.6 \checkmark (C \cdots CH) (fen).

RMN de 1H (DMSO- D_6): (N-H) 12.63 (1H) sa, (fen) 9.08-7.73 (4H) 4s, (Φ) 7.40-6.99 (5H) m, (C7) 4.36 (2H) d, (C5) 2.84 (2H) t, (C3) 2.01 (2H) t, (C4) 0.98 (2H) s.

RMN de ^{13}C (DMSO- D_6): 220> (C6), 157.7 (C1), (6C) 150.0-127.1 (C-fen), 139.5 (C-i), 128.9 (C-m), 127.4 (C-o), 127.1 (C-p), 121.2 (C2), 48.0 (C7), 37.9 (C5), 33.4 (C3), 18.6 (C4).

AE(%): Calculado para $C_{51}H_{50}N_5PrS_6$: C, 57.44; H, 4.72; N, 6.56; S, 13.21; Pr, 18.04. Encontrado: C, 56.32; H, 4.72; N, 6.16; S, 17.80. (%Err_{prom} = 2.34).

EM ESI(+) (m/z): 1313.2 ($C_{64}H_{64}N_6S_8Pr^+$, 8.74%), 997.5 ($C_{46}H_{41}N_5S_6Pr^+$, 100%).

Crecimiento de cristales por difusión de disolventes: DMSO/MeOH: sin cristal; DMSO/EtOH, sin cristal; DMSO/ H_2O , sin cristal; DMF/MeOH, sin cristal; DMF/EtOH, sin

cristal; DMF/H₂O, sin cristal; THF/evap., sin cristal; THF/MeOH, sin cristal; THF/EtOH, sin cristal; CHCl₃/evap., sin cristal.

Complejo tris{2-[N-bencil(amino)]-1-ciclopentén-1-carboditioato}-1,10-fenantrolina de neodimio(III). Nd(BzACDA)₃(fen), NdBzACDAfen

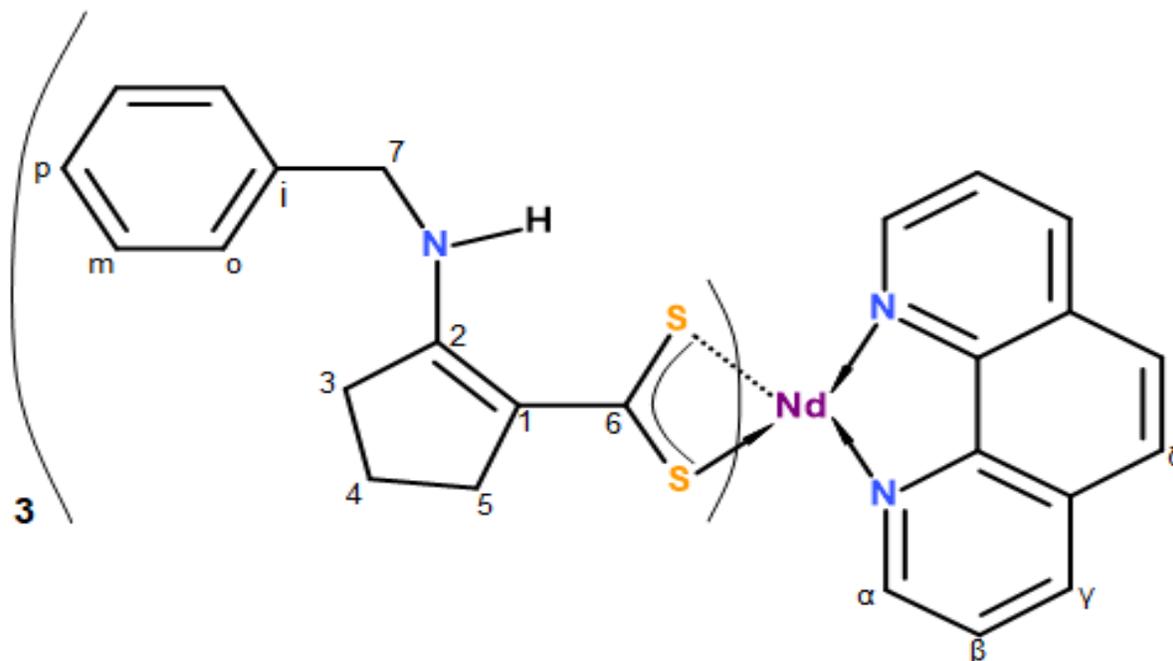


Figura 6.1- 3. Estructura del complejo Nd(BzACDA)₃(fen) y sus asignaciones.

Fórmula molecular: C₅₁H₅₀N₅S₆Nd

Aspecto: Sólido amarillo.

p.f: Descompone entre 130 – 159°C.

Solubilidad: DMSO, DMF. Parcialmente: THF, CHCl₃.

Rto.: 87.8%

IR (KBr, cm⁻¹, pastilla): 3085.9 $\tilde{\nu}$ (N-H), 1575.0 δ (NH) y $\tilde{\nu}$ (C=C), 1474.8 $\tilde{\nu}$ (CH₂), 1269.0 $\tilde{\nu}$ (N-C) y $\tilde{\nu}$ (C=S), 913.6 $\tilde{\nu}_{asim}$ (CSS), 727.6 $\tilde{\nu}$ (C \cdots CH) (fen).

RMN de ¹H (DMSO-D₆): (N-H) 11.96 (1H) *sa*, (fen) 9.08-7.76 (4H) 4*s*, (Φ) 7.30-7.21 (5H) *m*, (C7) 4.37 (2H) *d*, (C5) 2.71 (2H) *t*, (C3) 2.51 (2H) *t*, (C4) 1.44 (2H) *m*.

RMN de ^{13}C (DMSO- D_6): 220.0 (C6), 156.3 (C1), (6C) 150.0-126.8 (C-fen), 139.8 (C-*l*) 128.4 (C-*m*), 126.8 (C-*o*), 126.7 (C-*p*), 123.3 (C2), 47.6 (C7), 37.8 (C5), 33.2 (C3), 18.5 (C4).

AE(%): Calculado para $\text{C}_{51}\text{H}_{50}\text{N}_5\text{S}_6\text{Nd}$: C, 57.27; H, 4.71; N, 6.55; S, 17.99. Encontrado: C, 51.61; H, 4.36; N, 6.20; S, 16.74. (%Err_{prom} = 7.40)

EM (m/z): 1316.1 ($\text{C}_{64}\text{H}_{64}\text{N}_6\text{S}_8\text{Nd}^+$, 11.64%), 1000.4 ($\text{C}_{46}\text{H}_{41}\text{N}_5\text{S}_6\text{Nd}^+$, 100%).

Crecimiento de cristales por difusión de disolventes: No se realizó por su baja solubilidad.

Complejo YBzACDAfen.

Fórmula molecular: Sin determinar.

Aspecto: Sólido amarillo.

p.f: Descompone entre 143 – 147°C.

Solubilidad: DMSO, DMF. Parcialmente: THF, CHCl_3 .

Rto.: Sin determinar.

IR (KBr, cm^{-1} , pastilla): 3089.1 $\tilde{\nu}$ (N-H), 1576.4 δ (NH) y $\tilde{\nu}$ (C=C), 1476.6 $\tilde{\nu}$ (CH_2), 1270.7 $\tilde{\nu}$ (N-C) y $\tilde{\nu}$ (C=S), 915.5 $\tilde{\nu}_{\text{asim}}$ (CSS), 727.7 $\tilde{\nu}$ (C \cdots CH) (fen).

RMN de ^1H (DMSO- D_6): (N-H) 12.03 (1H) s, (fen) 9.11-7.76 (4H) 4s, (Φ) 7.33-7.23 (5H) m, (C7) 4.40 (2H) d, (C5) 2.73 (2H) t, (C3) 2.55 (2H) t, (C4) 1.48 (2H) q.

RMN de ^{13}C (DMSO- D_6): 227.8 (C6), 156.6 (C1), (6C) 150.0-123.4 (C-fen), 139.8 (C-*l*), 128.5 (C-*m*), 126.8 (C-*o*), 126.7 (C-*p*), 121.0 (C2), 47.6 (C7), 37.5 (C5), 33.2 (C3), 18.5 (C4).

AE(%): Encontrado: C, 50.30; H, 4.46; N, 6.14; S, 15.51.

EM (m/z): 1463.9, 1239.7, 1040.5, 960.7, 908.6, 840.2, 701.5, 605.5, 400.0, 273.7.

Crecimiento de cristales por difusión de disolventes: No se realizó por su baja solubilidad.

6.2 Resultados de la síntesis de complejos de La, Ce, Pr, Nd e Y con el ligante PropACDA en presencia de 1,10-fenantrolina.

Complejo tris{2-[N-propil(amino)]-1-ciclopentén-1-carboditioato}-1,10- fenantrolina de lantano(III). $\text{La}(\text{PropACDA})_3(\text{fen})$, LaPropACDAfen .

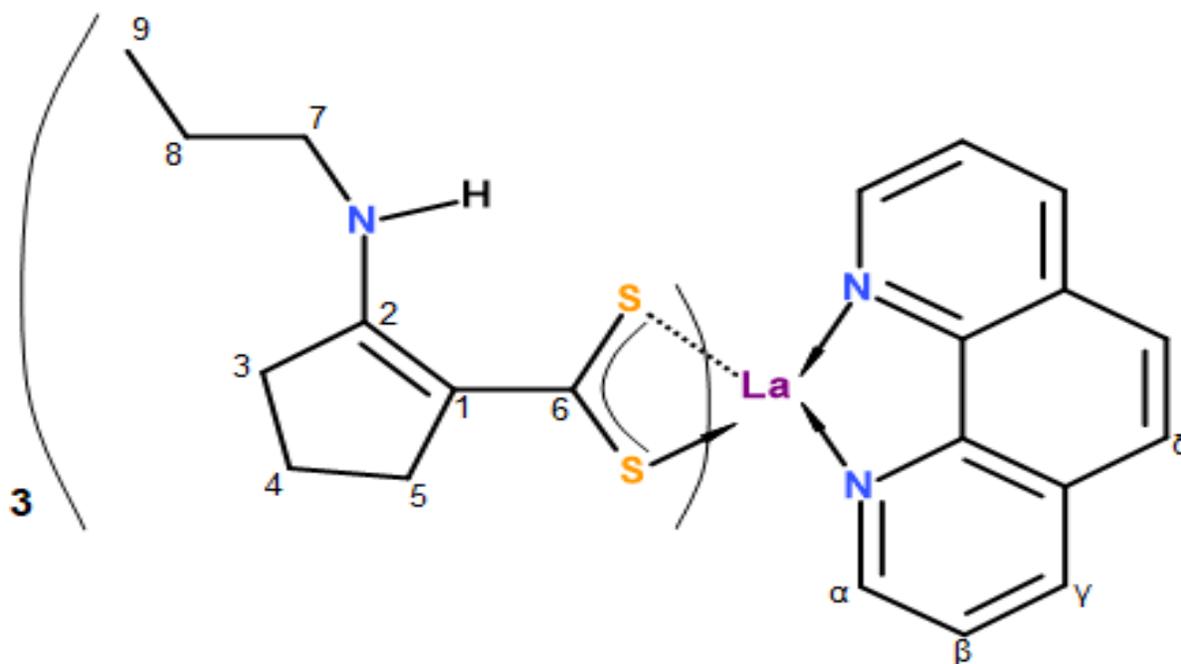


Figura 6.2- 1. Estructura del complejo $\text{La}(\text{PropACDA})_3(\text{fen})$ y sus asignaciones.

Fórmula molecular: $\text{C}_{39}\text{H}_{50}\text{N}_5\text{S}_6\text{La}$

Aspecto: Sólido amarillo claro.

p.f.: Descompone entre 155 – 180°C.

Solubilidad: DMSO, DMF. Parcialmente: THF, CHCl_3 .

Rto.: 66.4%

IR (KBr, cm^{-1} , pastilla): 3098.2 $\tilde{\nu}$ (N-H), 1586.2 δ (NH) y $\tilde{\nu}$ (C=C), 1483.1 $\tilde{\nu}$ (CH_2), 1268.5 $\tilde{\nu}$ (N-C) y $\tilde{\nu}$ (C=S), 909.9 $\tilde{\nu}_{\text{asim}}$ (CSS), 727.3 $\tilde{\nu}$ (C \cdots CH) (fen).

RMN de ^1H (DMSO- D_6): (N-H) 11.02 (1H) sa, (fen) 9.19-7.76 (4H) 4s, (C7) 3.20 (2H) c, (C5) 2.75 (2H) t, (C3) 2.62 (2H) t, (C4) 1.60 (2H) m, (C8) 1.52 (2H) m, (C9) 0.92 (3H) t.

RMN de ^{13}C (DMSO- D_6): 220> (C6), 160.30 (C1), (6C) 149.6-122.9 (C-fen), 120.8 (C2), 45.7 (C7), 36.1 (C5), 32.9 (C3), 22.8 (C8), 18.6 (C4), 10.9 (C9).

AE(%): Calculado para $\text{C}_{39}\text{H}_{50}\text{N}_5\text{S}_6\text{La}$: C, 50.91; H, 5.48; N, 7.61; S, 20.91. Encontrado: C, 50.81; H, 5.58; N, 7.71; S, 21.81. (%Err_{prom} = 1.86)

EM (m/z): 1119.2 ($\text{C}_{48}\text{H}_{64}\text{N}_6\text{S}_8\text{La}^+$, 5.4%), 899.5 ($\text{C}_{33}\text{H}_{51}\text{N}_4\text{S}_8\text{La}^+$, 100%).

Crecimiento de cristales por difusión de disolventes: DMSO/MeOH: sin cristal; DMSO/EtOH, sin cristal; DMSO/ H_2O , sin cristal; DMF/MeOH, sin cristal; DMF/EtOH, sin

cristal; DMF/H₂O, sin cristal; THF/evap., sin cristal; THF/MeOH, sin cristal; THF/EtOH, cristal pequeño; CHCl₃/evap., sin cristal.

Complejo CePropACDAfen.

La síntesis descrita en el apartado 5.4 con CeCl₃ · 7H₂O, 1,10-fen y PropACDA no produjo precipitado en cantidad apreciable que pudiese ser atribuido a la formación de algún tipo de complejo.

Complejo tris{2-[N-propil(amino)]-1-ciclopentén-1-carboditioato}-1,10-fenantrolina de praseodimio(III). Pr(PropACDA)₃(fen), PrPropACDAfen.

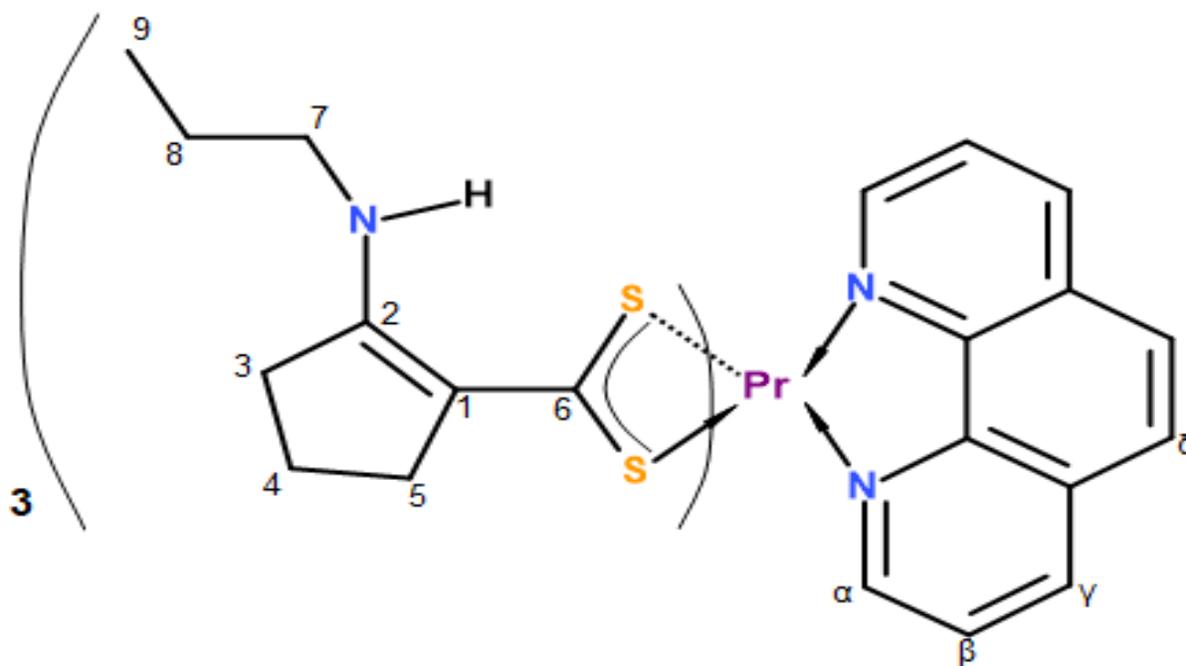


Figura 6.2- 2. Estructura del complejo Pr(PropACDA)₃(fen) y sus asignaciones.

Fórmula molecular: C₃₉H₅₀N₅S₆Pr

Aspecto: Sólido amarillo claro.

p.f.: Descompone entre 154 – 164°C.

Solubilidad: DMSO, DMF. Parcialmente: THF, CHCl₃.

Rto.: 68.8%

IR (KBr, cm⁻¹, pastilla): 3102.4 $\tilde{\nu}$ (N-H), 1585.1 δ (NH) y $\tilde{\nu}$ (C=C), 1482.4 $\tilde{\nu}$ (CH₂), 1268.4 $\tilde{\nu}$ (N-C) y $\tilde{\nu}$ (C=S), 910.8 $\tilde{\nu}_{asim}$ (CSS), 727.4 $\tilde{\nu}$ (C \cdots CH) (fen).

RMN de ¹H (DMSO-D₆): (N-H) 12.42 (1H) *sa*, (fen) 9.09-7.74 (4H) 4*s*, (C7) 4.04 (2H) *s*, (C5) 2.87 (2H) *d*, (C3) 2.50 (2H) *d*, (C4) 1.70 (2H) *sa*, (C8) 1.58 (2H) *s*, (C9) 0.93 (3H) *t*.

RMN de ¹³C (DMSO-D₆): 220> (C6), 160.0 (C1), (6C) 148.5-121.0 (C-fen), 121.1 (C2), 45.7 (C7), 37.7 (C5), 32.9 (C3), 22.7 (C8), 18.6 (C4), 10.9 (C9).

AE(%): Calculado para C₃₉H₅₀N₅S₆Pr: C, 50.79; H, 5.46; N, 7.59; S, 20.86. Encontrado: C, 49.17; H, 5.52; N, 7.27; S, 21.38. (%Err_{prom} = 2.73)

EM (m/z): 1121.3 (C₄₈H₆₄N₆S₈Pr⁺, 19.0%), 901.5 (C₃₃H₅₁N₄PrS₈⁺, 100%).

Crecimiento de cristales por difusión de disolventes: DMSO/MeOH: sin cristal; DMSO/EtOH, sin cristal; DMSO/H₂O, sin cristal; DMF/MeOH, sin cristal; DMF/EtOH, sin cristal; DMF/H₂O, sin cristal; THF/evap., sin cristal; THF/MeOH, sin cristal; THF/EtOH, sin cristal; CHCl₃/evap., sin cristal.

Complejo tris{2-[N-propil(amino)]-1-ciclopentén-1-carboditioato}-1,10- fenantrolina de neodimio(III). Nd(PropACDA)₃(fen), NdPropACDAfen.

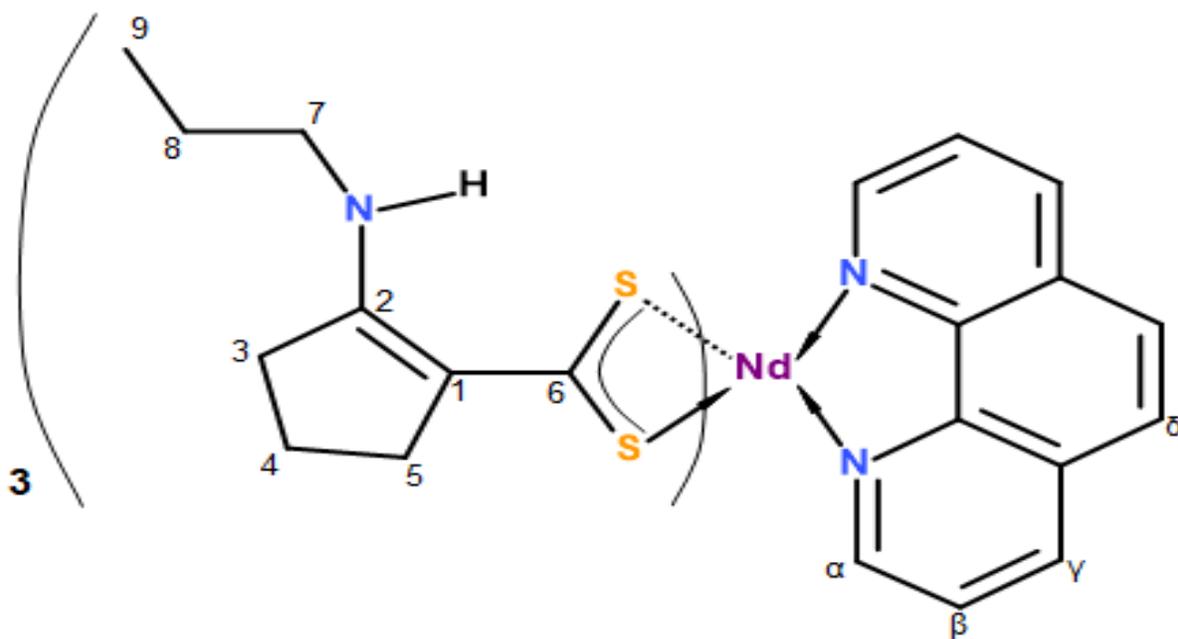


Figura 6.2- 3. Estructura del complejo Nd(PropACDA)₃(fen) y sus asignaciones.

Fórmula molecular: C₃₉H₅₀N₅S₆Nd

Aspecto: Sólido amarillo claro.

p.f: Descompone entre 163 – 185°C.

Solubilidad: DMSO, DMF. Parcialmente: THF, CHCl₃.

Rto.: 75.5%

IR (KBr, cm⁻¹, pastilla): 3102.3 $\tilde{\nu}$ (N-H), 1583.9 δ (NH) y $\tilde{\nu}$ (C=C), 1481.4 $\tilde{\nu}$ (CH₂), 1267.5 $\tilde{\nu}$ (N-C) y $\tilde{\nu}$ (C=S), 912.2 $\tilde{\nu}_{asim}$ (CSS), 726.7 $\tilde{\nu}$ (C \cdots CH) (fen).

RMN de ¹H (DMSO-D₆): (N-H) 12.40 (1H) *sa*, (fen) 9.11-7.82 (4H) 4*s*, (C7) 3.38 (2H) *sa*, (C5) 3.11 (2H) *sa*, (C3) 2.69 (2H) *sa*, (C4) 2.49 (2H) *sa*, (C8) 1.42 (2H) *sa*, (C9) 0.89 (3H) *sa*.

RMN de ¹³C (DMSO-D₆): 220> (C6), 157.7 (C1), (6C) 149.9-126.8 (C-fen), 123.5 (C2), 45.8 (C7), 38.0 (C5), 33.1 (C3), 23.3 (C8), 18.8 (C4), 11.5 (C9).

AE(%): Calculado para C₃₉H₅₀N₅S₆Nd: C, 50.61; H, 5.45; N, 7.57; S, 20.79. Encontrado: C, 44.77; H, 4.97; N, 6.62; S, 17.55. (%Err_{prom} = 12.00)

EM (m/z): 1126.1 (C₄₈H₆₄N₆S₈Nd⁺, 2.4%), 904.3 (C₃₃H₅₁N₄S₈Nd⁺, 100%)

Crecimiento de cristales por difusión de disolventes: No se realizó por su baja solubilidad.

Complejo YPropACDAfen

Fórmula molecular: Sin determinar.

Aspecto: Sólido amarillo.

p.f: Descompone entre 133 – 140°C.

Solubilidad: DMSO, DMF. Parcialmente: THF, CHCl₃.

Rto.: Sin determinar.

IR (KBr, cm⁻¹, pastilla): 3114.4 $\tilde{\nu}$ (N-H), 1585.4 δ (NH) y $\tilde{\nu}$ (C=C), 1482.3 $\tilde{\nu}$ (CH₂), 1268.2 $\tilde{\nu}$ (N-C) y $\tilde{\nu}$ (C=S), 914.8 $\tilde{\nu}_{asim}$ (CSS), 726.1 $\tilde{\nu}$ (C \cdots CH) (fen).

RMN de ¹H (DMSO-D₆): (N-H) 11.65 (1H) *s*, (fen) 9.11-7.76 (4H) 4*s*, (C7) 3.12 (2H) *c*, (C5) 2.71 (2H) *t*, (C3) 2.56 (2H) *t*, (C4) 1.87 (2H) *q*, (C8) 1.47 (2H) *m*, (C9) 0.91 (3H) *t*.

RMN de ¹³C (DMSO-D₆): 220> (C6), 157.7 (C1), (6C) 150.0-123.4 (C-fen), 120.4 (C2), 45.7 (C7), 37.4 (C5), 33.1 (C3), 23.4 (C8), 18.7 (C4), 11.5 (C9).

AE(%): Encontrado: C, 46.77; H, 5.24; N, 7.22; S, 18.59.

EM (m/z): 849.5, 747.7, 670.0, 567.9, 480.8, 399.7, 308.3, 274.0.

Crecimiento de cristales por difusión de disolventes: No se realizó por su baja solubilidad.

6.3 Resultados de la síntesis de complejos de La, Ce, Pr, Nd e Y con el ligante BzACDA en ausencia de 1,10-fenantrolina.

Complejo tris{2-[N-bencil(amino)]-1-ciclopentén-1-carboditioato} de lantano(III). $\text{La}(\text{BzACDA})_3$; o tetrakis{2-[N-bencil(amino)]-1-ciclopentén-1-carboditioato}-lantanoato(III) de potasio. $\text{K}[\text{La}(\text{BzACDA})_4]$, LaBzACDA .

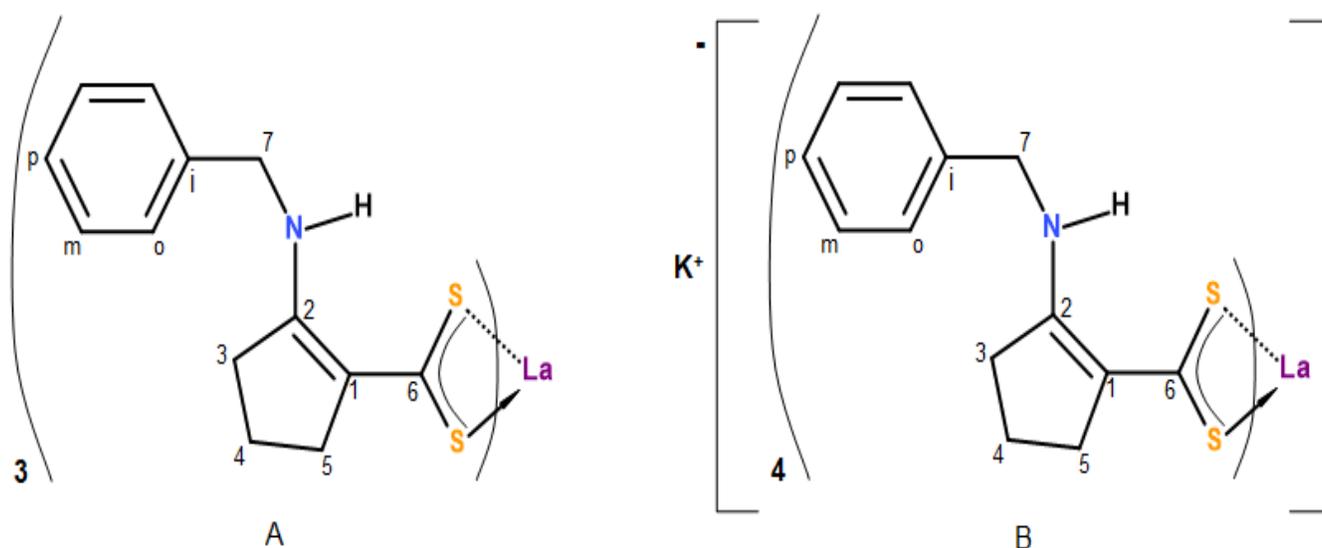


Figura 6.3- 1. Estructuras probables del complejo LaBzACDA , A) $\text{La}(\text{BzACDA})_3$, B) $\text{K}[\text{La}(\text{BzACDA})_4]$.

Fórmula molecular: Trisquelato $\text{C}_{39}\text{H}_{42}\text{N}_3\text{S}_6\text{La}$, sal tetrakisquelato $\text{C}_{52}\text{H}_{56}\text{KN}_4\text{S}_8\text{La}$.

Aspecto: Sólido amarillo oscuro.

p.f: Descompone entre 142 – 143°C a liquido color negro.

Solubilidad: Parcialmente: DMSO, DMF; Baja: THF, CHCl_3 .

Rto.: Trisquelato 31.6%, sal tetrakisquelato 31.7%.

IR (KBr, cm^{-1} , pastilla): 3086.4 $\tilde{\nu}$ (N-H), 1581.7 δ (NH) y $\tilde{\nu}$ (C=C), 1477.4 $\tilde{\nu}$ (CH_2), 1270.2 $\tilde{\nu}$ (N-C) y $\tilde{\nu}$ (C=S), 909.7 $\tilde{\nu}_{\text{asim}}$ (CSS).

RMN de ^1H (DMSO- D_6): (N-H) 11.51 (1H) *sa*, (Φ) 7.34-7.26 (5H) *m*, (C7) 4.48 (2H) *d*, (C5) 2.78 (2H) *t*, (C3) 2.64 (2H) *t*, (C4) 1.58 (2H) *q*.

RMN de ^{13}C (DMSO- D_6): 220.7 (C6), 159.4 (C1), 138.8 (C-i), 128.1 (C-m), 127.0 (C-o), 126.5 (C-p), 121.0 (C2), 47.7 (C7), 36.3 (C5), 33.1 (C3), 18.4 (C4).

AE(%): Calculado para $\text{C}_{39}\text{H}_{42}\text{N}_3\text{S}_6\text{La}$: C, 52.98; H, 4.78; N, 4.75; S, 21.76. Encontrado: C, 50.49; H, 4.84; N, 4.61; S, 19.79. (%Err_{prom} = 4.40).

Calculado para $\text{C}_{52}\text{H}_{56}\text{KN}_4\text{S}_8\text{La}$: C, 53.31; H, 4.82; N, 4.78; S, 21.89. (%Err_{prom} = 4.70).

EM (m/z): 1132 ($\text{C}_{52}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{S}_8\text{La}^+$, 7.2%), 809.1 ($\text{C}_{33}\text{H}_{39}\text{LaN}_3\text{S}_6^+$, 100%).

Crecimiento de cristales por difusión de disolventes: DMSO/MeOH: sin cristal; DMSO/EtOH, sin cristal; DMSO/ H_2O , sin cristal; DMF/MeOH, sin cristal; DMF/EtOH, sin cristal; DMF/ H_2O , sin cristal; THF/evap., sin cristal; THF/MeOH, sin cristal; THF/EtOH, sin cristal; CHCl_3 /evap., sin cristal.

Complejo CeBzACDA.

La síntesis descrita en el apartado 5.5 con $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y BzACDA no produjo precipitado en cantidad apreciable que pudiese ser atribuido a la formación de algún tipo de complejo.

Complejo tris{2-[N-bencil(amino)]-1-ciclopentén-1-carboditioato} de praseodimio(III). $\text{Pr}(\text{BzACDA})_3$; o **tetrakis{2-[N-bencil(amino)]-1-ciclopentén-1-carboditioato}-praseodimioato(III) de potasio.** $\text{K}[\text{Pr}(\text{BzACDA})_4]$, PrBzACDA .

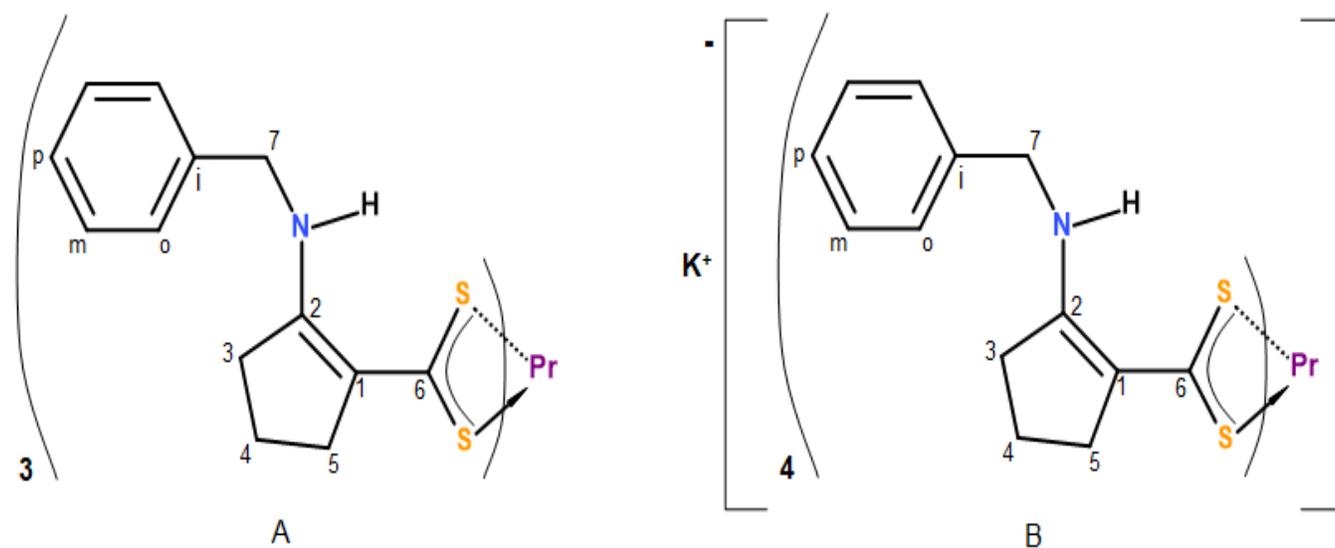


Figura 6.3- 2. Estructuras probables del complejo PrBzACDA , A) $\text{Pr}(\text{BzACDA})_3$, B) $\text{K}[\text{Pr}(\text{BzACDA})_4]$.

Fórmula molecular: Trisquelato $C_{39}H_{42}N_3S_6Pr$, sal tetrakisquelato $C_{52}H_{56}KN_4S_8Pr$.

Aspecto: Sólido café claro.

p.f: Descompone entre 115 – 140°C a líquido color negro.

Solubilidad: Parcialmente: DMSO, DMF; Baja: THF, $CHCl_3$.

Rto.: Trisquelato 64.5%, sal tetrakisquelato 64.9%.

IR (KBr, cm^{-1} , pastilla): 3103.8 $\tilde{\nu}$ (N-H), 1573.2 δ (NH) y $\tilde{\nu}$ (C=C), 1476.9 $\tilde{\nu}$ (CH_2), 1263.8 $\tilde{\nu}$ (N-C) y $\tilde{\nu}$ (C=S), 909.8 $\tilde{\nu}_{asim}$ (CSS).

RMN de 1H (DMSO- D_6): (N-H) 12.62 (1H) *sa*, (Φ) 7.43-7.10 (5H) *m*, (C7) 4.13 (2H) *d*, (C5) 2.85 (2H) *s*, (C3) 2.17 (2H) *t*, (C4) 1.13 (2H) *q*.

RMN de ^{13}C (DMSO- D_6): 220> (C6), 161.9 (C1), 135.8 (C- \dot{n}), 129.3 (C-*m*), 128.0 (C-*o*), 127.4 (C-*p*), 127.2 (C2), 48.0 (C7), 37.9 (C5), 33.3 (C3), 18.6 (C4).

AE(%): Calculado para $C_{39}H_{42}N_3S_6Pr$: C, 52.86; H, 4.77; N, 4.74; S, 21.71. Encontrado: C, 50.08; H, 4.66; N, 4.60; S, 20.37. (%Err_{prom} = 4.2).

Calculado para $C_{52}H_{56}KN_4S_8Pr$: C, 53.22; H, 4.81; N, 4.77; S, 21.86. (%Err_{prom} = 4.8)

EM (m/z): 1133.2 ($C_{52}H_{56}N_4S_8Pr^+$, 15.6%), 809.8 ($C_{33}H_{34}N_3PrS_6^+$, 100%).

Crecimiento de cristales por difusión de disolventes: DMSO/MeOH: sin cristal; DMSO/EtOH, sin cristal; DMSO/ H_2O , sin cristal; DMF/MeOH, sin cristal; DMF/EtOH, sin cristal; DMF/ H_2O , sin cristal; THF/evap., sin cristal; THF/MeOH, sin cristal; THF/EtOH, sin cristal; $CHCl_3$ /evap., sin cristal.

Complejo tris{2-[N-bencil(amino)]-1-ciclopentén-1-carboditioato} de neodimio(III). $Nd(BzACDA)_3$; o tetrakis{2-[N-bencil(amino)]-1-ciclopentén-1-carboditioato}-preaseodimioato(III) de potasio. $K[Nd(BzACDA)_4]$, $NdBzACDA$.

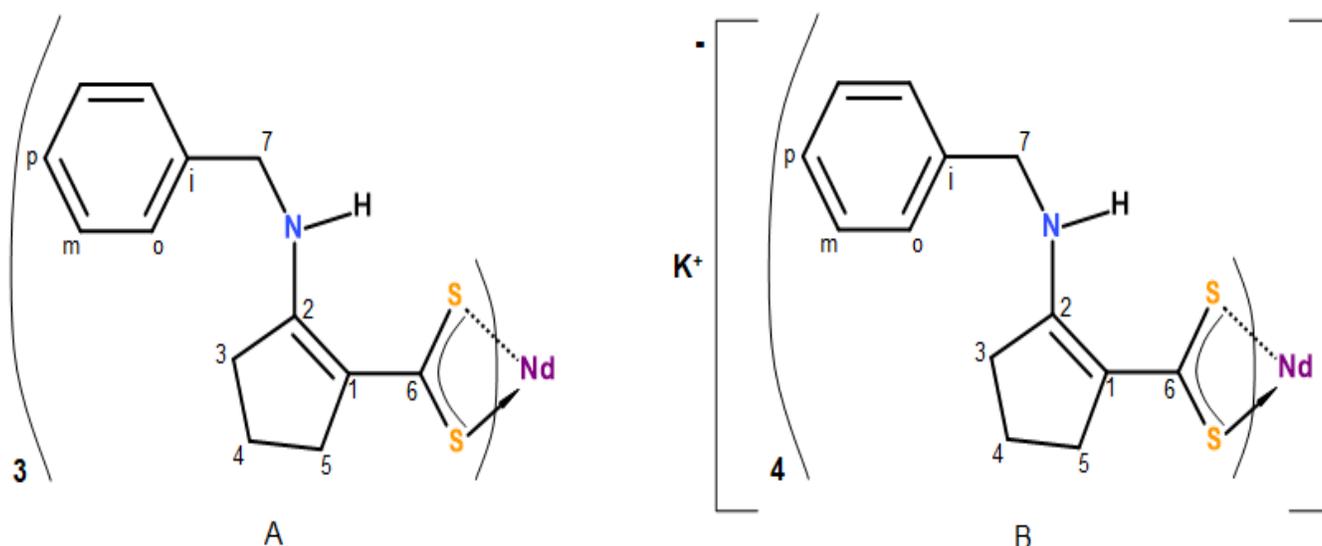


Figura 6.3- 3. Estructuras probables del complejo $NdBzACDA$, A) $Nd(BzACDA)_3$, B) $K[Nd(BzACDA)_4]$.

Fórmula molecular: Trisquelato $C_{39}H_{42}N_3S_6Nd$, sal tetrakisquelato $C_{52}H_{56}KN_4S_8Nd$.

Aspecto: Sólido amarillo oscuro.

p.f: Descompone entre 121 – 140°C.

Solubilidad: Parcialmente: DMSO, DMF; Baja: THF, $CHCl_3$.

Rto.: Trisquelato 92.1%, sal tetrakisquelato 93.6%.

IR (KBr, cm^{-1} , pastilla): 3102.4 $\tilde{\nu}$ (N-H), 1573.2 δ (NH) y $\tilde{\nu}$ (C=C), 1476.3 $\tilde{\nu}$ (CH_2), 1264.2 $\tilde{\nu}$ (N-C) y $\tilde{\nu}$ (C=S), 910.4 $\tilde{\nu}_{asim}$ (CSS).

RMN de 1H (DMSO- D_6): (N-H) 11.28 (1H) sa, (Φ) 7.31-7.20 (5H) sa, (C7) 4.38 (2H) sa, (C5) 2.72 (2H) sa, (C3) 2.47 (2H) sa, (C4) 1.36 (2H) sa.

RMN de ^{13}C (DMSO- D_6): Sin determinar.

AE(%): Calculado para $C_{39}H_{42}N_3S_6Nd$: C, 56.66; H, 4.76; N, 4.72; S, 21.63. Encontrado: C, 47.93; H, 4.54; N, 4.28; S, 19.19. (%Err_{prom} = 8.60).

Calculado para $C_{52}H_{56}KN_4S_8Nd$: C, 53.07; H, 4.79; N, 4.76; S, 21.79. (%Err_{prom} = 9.20).

EM (m/z): 1136.1 (C₅₂H₅₆N₄S₈Nd⁺, 5.4%), 796.8 (C₃₂H₃₃N₃NdS₆⁺, 100%).

Crecimiento de cristales por difusión de disolventes: No se realizó por su baja solubilidad.

Complejo YBzACDA.

Fórmula molecular: Sin determinar.

Aspecto: Sólido amarillo.

p.f: Descompone entre 150 – 170°C.

Solubilidad: Parcialmente: DMSO, DMF; Baja: THF, CHCl₃.

Rto.: Sin determinar.

IR (KBr, cm⁻¹, pastilla): 1580.1 δ (NH) y $\tilde{\nu}$ (C=C), 1485.2 $\tilde{\nu}$ (CH₂), 1272.4 $\tilde{\nu}$ (N-C) y $\tilde{\nu}$ (C=S), 912.0 $\tilde{\nu}_{asim}$ (CSS).

RMN de ¹H (DMSO-D₆): (N-H) 12.60 (1H) *sa*, (Φ) 7.43-7.31 (5H) *m*, (C7) 4.70 (2H) *d*, (C5) 2.95 (2H) *t*, (C3) 2.50 (2H) *t*, (C4) 1.87 (2H) *q*.

RMN de ¹³C (DMSO-D₆): 220> (C6), 165.0 (C1), 138.6 (C-*i*), 129.6 (C-*m*), 129.3 (C-*o*), 128.9 (C-*p*), 118.8 (C2), 53.6 (C7), 38.8 (C5), 33.7 (C3), 19.8 (C4).

AE(%): Encontrado: C, 30.96; H, 3.96; N, 2.73; S, 11.92.

EM (m/z): 1314.1, 1136.2, 1057.3, 959.6, 809.9, 684.9, 571.9, 496.1, 384.0, 331.7, 291.8, 216.5.

Crecimiento de cristales por difusión de disolventes: No se realizó por su baja solubilidad.

6.4 Resultados de la síntesis de complejos de La, Ce, Pr, Nd e Y con el ligante PropACDA en ausencia de 1,10-fenantrolina.

Complejo acutris{2-[N-propil(amino)]-1-ciclopentén-1-carboditioato} de lantano(III). $\text{La}(\text{PropACDA})_3(\text{H}_2\text{O})$; o acutetrakis{2-[N-propil(amino)]-1-ciclopentén-1-carboditioato}-lantanoato(III) de potasio. $\text{K}[\text{La}(\text{PropACDA})_4(\text{H}_2\text{O})]$, LaPropACDA .

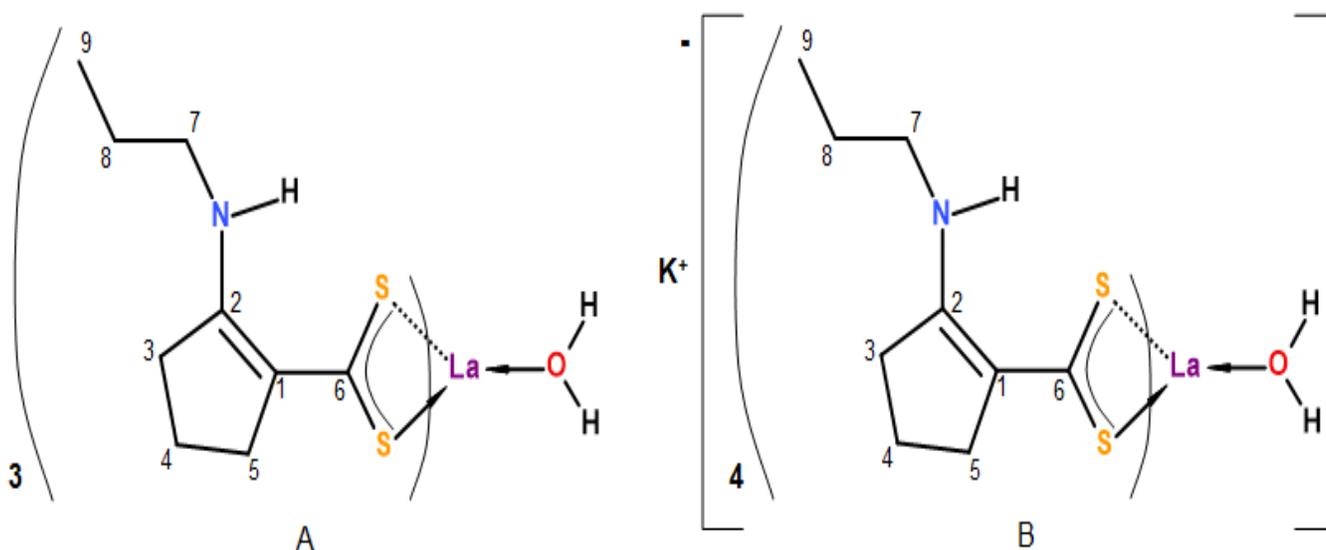


Figura 6.4- 1. Estructuras probables del complejo LaPropACDA , A) $\text{La}(\text{PropACDA})_3(\text{H}_2\text{O})$, B) $\text{K}[\text{La}(\text{PropACDA})_4(\text{H}_2\text{O})]$.

Fórmula molecular: Trisquelato $\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{ON}_3\text{S}_6\text{La}$, sal tetrakisquelato $\text{C}_{36}\text{H}_{58}\text{OKN}_4\text{S}_8\text{La}$.

Aspecto: Sólido amarillo.

p.f: Descompone entre 150 – 159°C.

Solubilidad: Parcialmente: DMSO, DMF; Baja: THF, CHCl_3 .

Rto.: Trisquelato 74.8%, sal tetrakisquelato 75.8%.

IR (KBr, cm^{-1} , pastilla): 3085.7 $\tilde{\nu}$ (N-H), 1592.9 δ (NH) y $\tilde{\nu}$ (C=C), 1491.7 $\tilde{\nu}$ (CH_2), 1269.1 $\tilde{\nu}$ (N-C) y $\tilde{\nu}$ (C=S), 910.5 $\tilde{\nu}_{\text{asim}}$ (CSS).

RMN de ^1H (DMSO- D_6): (N-H) 12.39 (1H) *sa*, (C7) 3.40 (2H) *c*, (O-H) 3.10 (2H) *sa*, (C5) 2.96 (2H) *t*, (C3) 2.79 (2H) *m*, (C4) 1.88 (2H) *q*, (C8) 1.60 (2H) *sex*, (C9) 0.95 (3H) *t*.

RMN de ^{13}C (DMSO- D_6): 220.0 (C6), 162.0 (C1), 117.0 (C2), 46.2 (C7), 32.0 (C5), 31.7 (C3), 22.0 (C8), 20.2 (C4), 10.7 (C9).

AE(%): Calculado para $C_{27}H_{44}ON_3S_6La$: C, 42.78; H, 5.85; N, 5.54; S, 25.38. Encontrado: C, 38.72; H, 5.32; N, 4.93; S, 22.58. (%Err_{prom} = 10.20)

Calculado para $C_{36}H_{58}OKN_4S_8La$: C, 43.35; H, 5.86; N, 5.62; S, 25.72. (%Err_{prom} = 11.1)

EM (m/z): 959.5 ($C_{36}H_{58}ON_4S_8La^+$, 11.63%), 746.9 ($C_{26}H_{45}ON_3S_6La^+$, 100%).

Crecimiento de cristales por difusión de disolventes: DMSO/MeOH: sin cristal; DMSO/EtOH, sin cristal; DMSO/H₂O, sin cristal; DMF/MeOH, sin cristal; DMF/EtOH, sin cristal; DMF/H₂O, sin cristal; THF/evap., sin cristal; THF/MeOH, sin cristal; THF/EtOH, sin cristal; CHCl₃/evap., sin cristal.

Complejo CePropACDA.

La síntesis descrita en el apartado 5.5 con $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ y PropACDA no produjo precipitado en cantidad apreciable que pudiese ser atribuido a la formación de algún tipo de complejo.

Complejo tris{2-[N-propil(amino)]-1-ciclopentén-1-carboditioato} de praseodimio(III). $Pr(PropACDA)_3$ o tetrakis{2-[N-propil(amino)]-1-ciclopentén-1-carboditioato}-praseodimioato(III) de potasio. $K[Pr(PropACDA)_4]$, $PrPropACDA$.

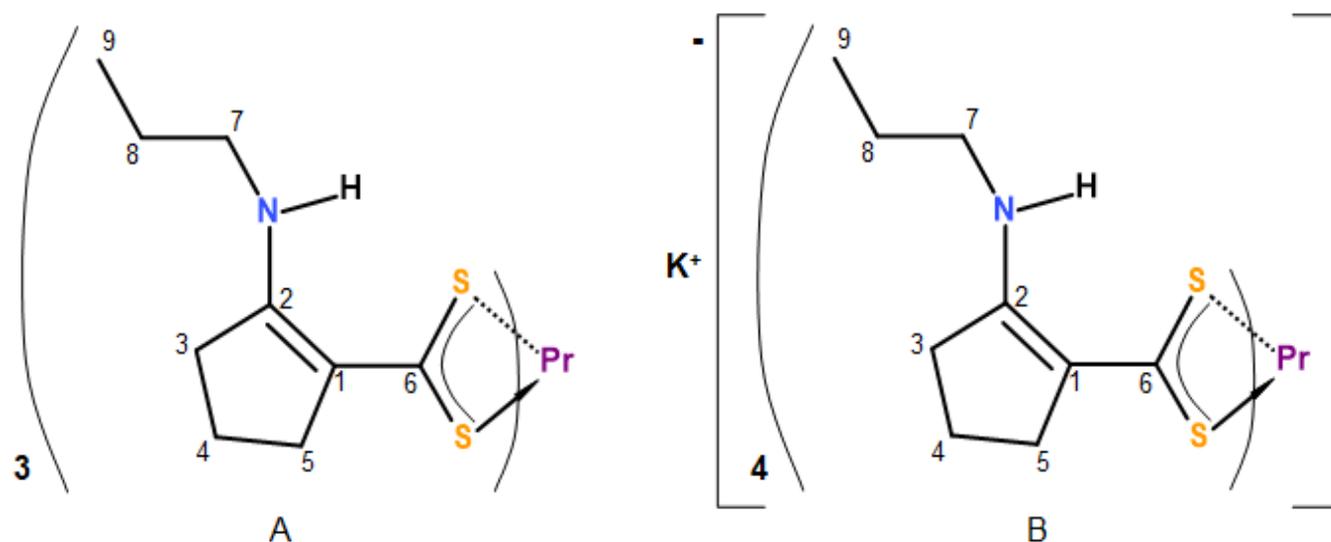


Figura 6.4- 2. Estructuras probables del complejo $PrPropACDA$, A) $Pr(PropACDA)_3$, B) $K[Pr(PropACDA)_4]$.

Fórmula molecular: Trisquelato $C_{27}H_{42}N_3S_6Pr$, sal tetrakisquelato $C_{36}H_{56}KN_4S_8Pr$.

Aspecto: Sólido amarillo.

p.f: Descompone entre 142 – 155°C.

Solubilidad: Parcialmente: DMSO, DMF; Baja: THF, $CHCl_3$.

Rto.: Trisquelato 51.7%, sal tetrakisquelato 52.0%.

IR (KBr, cm^{-1} , pastilla): 3087.5 $\tilde{\nu}$ (N-H), 1595.6 δ (NH) y $\tilde{\nu}$ (C=C), 1490.4 $\tilde{\nu}$ (CH_2), 1270.5 $\tilde{\nu}$ (N-C) y $\tilde{\nu}$ (C=S), 911.0 $\tilde{\nu}_{asim}$ (CSS).

RMN de 1H (DMSO- D_6): (N-H) 12.46 (1H) *sa*, (C7) 4.05 (2H) *s*, (C5) 2.94 (2H) *t*, (C3) 2.83 (2H) *t*, (C4) 1.89 (2H) *m*, (C8) 1.59 (2H) *m*, (C9) 0.93 (3H) *t*.

RMN de ^{13}C (DMSO- D_6): 220.2 (C6), 160.2 (C1), 117.3 (C2), 46.5 (C7), 32.4 (C5), 32.0 (C3), 22.3 (C8), 20.6 (C4), 11.1 (C9).

AE(%): Calculado para $C_{27}H_{42}N_3S_6Pr$: C, 43.70; H, 5.70; N, 5.66; S, 25.93. Encontrado: C, 40.41; H, 5.53; N, 5.10; S, 22.30. (%Err_{prom} = 8.60).

Calculado para $C_{36}H_{56}KN_4S_8Pr$: C, 44.06; H, 5.75; N, 5.71; S, 26.14. (%Err_{prom} = 9.40).

EM (m/z): 942.7 ($C_{36}H_{56}N_4S_8Pr^+$, 8.3%), 400.2 ($C_{18}H_{28}N_2S_4^+$, 100%).

Crecimiento de cristales por difusión de disolventes: DMSO/MeOH: sin cristal; DMSO/EtOH, sin cristal; DMSO/ H_2O , sin cristal; DMF/MeOH, sin cristal; DMF/EtOH, sin cristal; DMF/ H_2O , sin cristal; THF/evap., sin cristal; THF/MeOH, sin cristal; THF/EtOH, sin cristal; $CHCl_3$ /evap., sin cristal.

Complejo tris{2-[N-propil(amino)]-1-ciclopentén-1-carboditioato} de neodimio(III). Nd(PropACDA)₃ o tetrakis{2-[N-propil(amino)]-1-ciclopentén-1-carboditioato}-neodimioato(III) de potasio. K[Nd(PropACDA)₄], NdPropACDA.

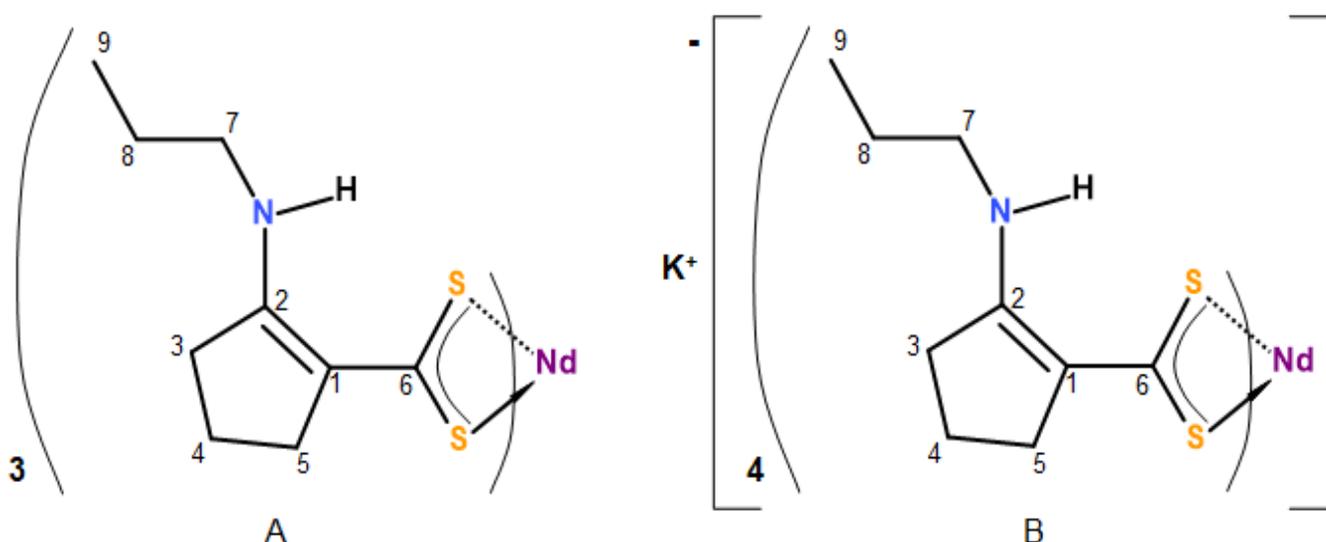


Figura 6.4- 3. Estructuras probables del complejo NdPropACDA, A) Nd(PropACDA)₃, B) K[Nd(PropACDA)₄].

Fórmula molecular: Trisquelato C₂₇H₄₂N₃S₆Nd, sal tetrakisquelato C₃₆H₅₆KN₄S₈Nd.

Aspecto: Sólido amarillo oscuro.

p.f: Descompone entre 133 – 148°C.

Solubilidad: Parcialmente: DMSO, DMF; Baja: THF, CHCl₃.

Rto.: Trisquelato 60.2%, sal tetrakisquelato 60.7%.

IR (KBr, cm⁻¹, pastilla): 3094.8 $\tilde{\nu}$ (N-H), 1595.3 δ (NH) y $\tilde{\nu}$ (C=C), 1490.5 $\tilde{\nu}$ (CH₂), 1270.7 $\tilde{\nu}$ (N-C) y $\tilde{\nu}$ (C=S), 910.7 $\tilde{\nu}_{asim}$ (CSS).

RMN de ¹H (DMSO-D₆): (N-H) 12.38 (1H) *sa*, (C7) 3.79 (2H) *sa*, (C5) 2.94 (2H) *sa*, (C3) 2.79 (2H) *sa*, (C4) 1.88 (2H) *sa*, (C8) 1.58 (2H) *da*, (C9) 0.83 (3H) *sa*.

RMN de ¹³C (DMSO-D₆): Sin determinar.

AE(%): Calculado para C₂₇H₄₂N₃S₆Nd: C, 43.51; H, 5.68; N, 5.64; S, 25.82. Encontrado: C, 37.63; H, 5.22; N, 4.98; S, 21.92. (%Err_{prom} = 12.10)

Calculado para C₃₆H₅₆KN₄S₈Nd: C, 43.91; H, 5.73; N, 5.69; S, 26.05. (%Err_{prom} = 12.72)

EM (m/z): 947.0 (C₃₆H₅₆N₄S₈Nd⁺, 17.5%), 400.4 (C₁₈H₂₈N₂S₄⁺, 100%).

Crecimiento de cristales por difusión de disolventes: No se realizó por su baja solubilidad.

Complejo YPropACDA.

Fórmula molecular: Sin determinar.

Aspecto: Sólido amarillo.

p.f.: Descompone entre 135 – 144°C.

Solubilidad: Parcialmente: DMSO, DMF; Baja: THF, CHCl₃.

Rto.: Sin determinar.

IR (KBr, cm⁻¹, pastilla): 3085.9 $\tilde{\nu}$ (N-H), 1595.0 δ (NH) y $\tilde{\nu}$ (C=C), 1491.4 $\tilde{\nu}$ (CH₂), 1270.2 $\tilde{\nu}$ (N-C) y $\tilde{\nu}$ (C=S), 911.8 $\tilde{\nu}_{asim}$ (CSS).

RMN de ¹H (DMSO-D₆): (N-H) 12.43 (1H) *s*, (C7) 4.05 (2H) *d*, (C5) 2.93 (2H) *t*, (C3) 2.82 (2H) *t*, (C4) 1.89 (2H) *q*, (C8) 1.56 (2H) *sex*, (C9) 0.93 (3H) *t*.

RMN de ¹³C (DMSO-D₆): 220.0 (C6), 164.5 (C1), 117.9 (C2), 52.1 (C7), 28.5 (C5), 25.2 (C3), 24.0 (C8), 22.9 (C4), 11.2 (C9).

AE(%): Encontrado: C, 27.12; H, 4.48; N, 3.17; S, 14.42.

EM (m/z): 1239.4, 1176.3, 1040.5, 824.3, 667.9, 601.3, 400.0, 200.4.

Crecimiento de cristales por difusión de disolventes: No se realizó por su baja solubilidad.

6.5 Resultados de la DRX del cristal obtenido en THF/EtOH del complejo LaPropACDAfen. Estructura de [2-(propilamino)ciclopenteno-1-carbodioil]sulfanil-2-(propilamino)ciclopenteno-1-carbodioato o bis[2-(propilamino)-1-ciclopentén-1-carbodioil] disulfuro, (PropACDA)₂.

En el intento de generar un cristal del complejo LaPropACDAfen disolviéndolo en THF y posteriormente añadiendo EtOH de manera que se formara la interfaz entre ambos líquidos; de forma inesperada se pudo obtener un cristal pequeño (visible sólo por microscopio), el cual se sometió a DRX de monocristal y se determinó que pertenece al arreglo molecular del compuesto bis[2-(propilamino)-1-ciclopentén-1-carbodioil] disulfuro, que resulta ser el dímero del ligante Ácido 2-[N-propil(amino)]-1-ciclopentén-1-carbodioico (PropACDA) que se genera mediante la formación de un puente disulfuro entre ambas unidades del PropACDA. A continuación, se presenta la información obtenida de distancias de enlace, ángulos de enlace, propiedades cristalográficas y estructura propuesta para este compuesto.

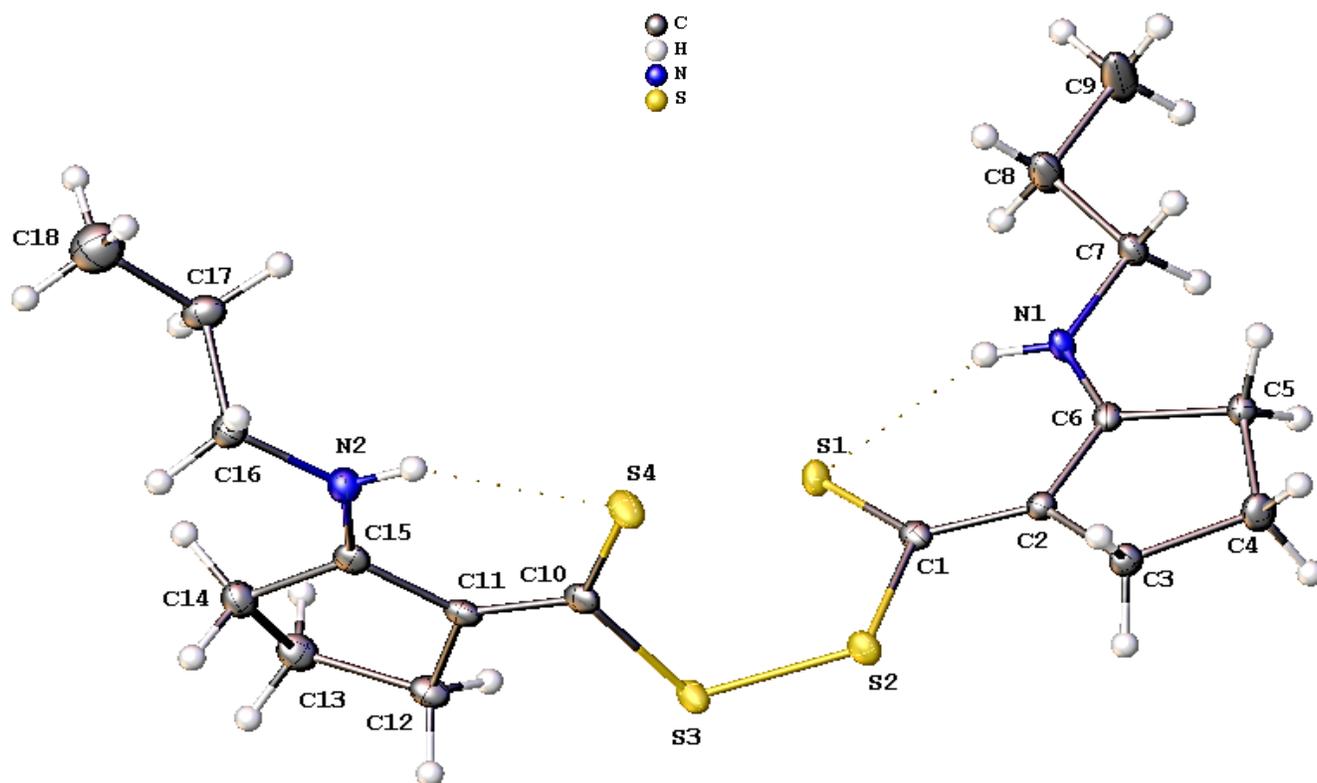


Figura 6.5- 1. Estructura molecular del compuesto (PropACDA)₂.

Tabla 6.5- 1. Datos cristalográficos y refinamiento de la estructura del compuesto (PropACDA)₂.

Fórmula empírica	C ₁₈ H ₂₈ N ₂ S ₄	μ (mm ⁻¹)	0.480
Peso molecular (g/mol)	400.66	F(000)	428.0
Temperatura (K)	99.9(4)	Tamaño de cristal (mm ³)	0.23 × 0.15 × 0.08
Sistema cristalino	triclínico	Radiación	MoKα (λ = 0.71073)
Grupo espacial	P-1	2θ range for data collection (°)	5.656 to 58.376
a (Å)	6.9878(2)	Index ranges	-9 ≤ h ≤ 9, -13 ≤ k ≤ 12, -20 ≤ l ≤ 19
b (Å)	9.9066(4)	Reflections collected	15775
c (Å)	14.7183(6)	Independent reflections	4841 [R _{int} = 0.0410, R _{sigma} = 0.0492]
α (°)	93.377(3)	Data/restraints/parameters	4841/0/219
β (°)	101.151(3)	Goodness-of-fit on F ²	1.039
γ (°)	92.982(3)	Final R indexes [I ≥ 2σ(I)]	R ₁ = 0.0423, wR ₂ = 0.0995
Volumen (Å ³)	995.81(6)	Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0530, wR ₂ = 0.1059
Z	2	Largest diff. peak/hole (e Å ⁻³)	1.52/-0.60
ρ _{calc} (g/cm ³)	1.336		

Tabla 6.5- 2. Distancias de enlace del compuesto (PropACDA)₂.

Distancias de enlace (Å)			
S(1)-C(1)	1.679(2)	C(4)-C(5)	1.533(3)
C(1)-C(2)	1.395(3)	C(5)-C(6)	1.498(3)
C(1)-S(2)	1.811(2)	C(7)-C(8)	1.515(3)
N(1)-C(6)	1.317(3)	C(8)-C(9)	1.523(3)
N(1)-C(7)	1.462(2)	C(10)-C(11)	1.390(3)

C(2)-C(3)	1.520(3)	C(11)-C(12)	1.525(3)
C(2)-C(6)	1.409(3)	C(11)-C(15)	1.410(3)
S(2)-S(3)	2.012(7)	C(12)-C(13)	1.535(3)
N(2)-C(15)	1.318(3)	C(13)-C(14)	1.535(3)
N(2)-C(16)	1.459(3)	C(14)-C(15)	1.506(3)
C(3)-C(4)	1.543(3)	C(16)-C(17)	1.521(3)
S(3)-C(10)	1.804(2)	C(17)-C(18)	1.541(3)
S(4)-C(10)	1.681(2)		

Tabla 6.5- 3. Ángulos de enlace del compuesto (PropACDA)₂.

Ángulos de enlace (°)			
S(1)-C(1)-S(2)	120.81(12)	N(1)-C(7)-C(8)	110.32(17)
C(2)-C(1)-S(1)	128.17(15)	C(7)-C(8)-C(9)	111.19(19)
C(2)-C(1)-S(2)	111.01(15)	S(4)-C(10)-S(3)	120.90(13)
C(6)-N(1)-C(7)	124.43(17)	C(11)-C(10)-S(3)	110.94(15)
C(1)-C(2)-C(3)	125.47(17)	C(11)-C(10)-S(4)	128.13(16)
C(1)-C(2)-C(6)	125.28(18)	C(10)-C(11)-C(12)	125.46(19)
C(6)-C(2)-C(3)	109.14(17)	C(10)-C(11)-C(15)	125.66(18)
C(1)-S(2)-S(3)	105.33(7)	C(15)-C(11)-C(12)	108.86(18)
C(15)-N(2)-C(16)	125.80(18)	C(11)-C(12)-C(13)	104.00(17)
C(2)-C(3)-C(4)	105.09(16)	C(12)-C(13)-C(14)	105.37(17)
C(10)-S(3)-S(2)	106.65(7)	C(15)-C(14)-C(13)	103.46(17)
C(5)-C(4)-C(3)	106.84(16)	N(2)-C(15)-C(11)	125.70(19)
C(6)-C(5)-C(4)	105.11(16)	N(2)-C(15)-C(14)	123.37(19)
N(1)-C(6)-C(2)	126.33(18)	C(11)-C(15)-C(14)	110.90(18)
N(1)-C(6)-C(5)	121.74(18)	N(2)-C(16)-C(17)	112.55(17)
C(2)-C(6)-C(5)	111.93(17)	C(16)-C(17)-C(18)	109.97(19)

6.6 Análisis y discusión de resultados de la DRX del cristal obtenido del compuesto [2-(propilamino)ciclopenteno-1-carbotioil]sulfanil-2-(propilamino) ciclopenteno-1-carboditioato, (PropACDA)₂.

La obtención de un cristal del dímero del ligante PropACDA y su estructura por difracción de rayos X, a pesar de haber sido un resultado inesperado debido a que, lo que se buscaba era obtener un cristal del complejo LaPropACDAfen, es comprensible ya que las pruebas de solubilidad de este compuesto y en general de todos los complejos obtenidos en esta investigación indican que son solubles solo en DMSO y DMF y muy baja en THF y cloroformo.

También es posible que, como los complejos aparentemente resultan ser inestables, al intentar disolver el complejo LaPropACDAfen este haya tendido a descomponerse una vez disuelto en el THF y por esta razón, conforme se fue cristalizando en la interfaz THF/EtOH, la oxidación del ligante PropACDA ocurriese y se formaran los cristales del dímero de este ligante. Lamentablemente al no ser un objetivo principal la obtención de este compuesto, la información sobre su origen es escasa, por lo que por el momento no es posible determinar las condiciones bajo las cuales se forma ni un rendimiento relativo, así como la propuesta de un método de síntesis adecuado.

Este tipo de oxidaciones ya se conocían y se habían podido estudiar, como en el caso presentado en el apartado 2.3 en la sección de antecedentes, donde el equipo de trabajo de R. Cea[90] obtuvo el dímero del ácido-(R)-2-[N-(1-feniletíl)amino]-1-ciclopenténditiocarboxílico, esta reacción de oxidación se llevó a cabo al disolver el ácido en una mezcla de CH₂Cl₂ y hexano, con la finalidad de obtener cristales aptos para DRX del ácido, sin embargo, lo que se obtuvo fueron los cristales de su dímero.

En la literatura se encuentra solo un reporte que propone una síntesis y estructura para el dímero del PropACDA [92]. En este reporte se indica que, la síntesis que se llevó a cabo fue partiendo de la ciclopentanona, disulfuro de carbono y añadiendo a la mezcla azufre (S₈) para favorecer la oxidación del monómero de PropACDA y obtener así el dímero de este compuesto. Adicionalmente N. Fukada y colaboradores[92] proponen una estructura para el compuesto (PropACDA)₂ (figura 6.6-1) sin tener una determinación estructural por difracción de rayos X que la respalde y proponen una forma tautomérica en donde predomina la presencia del grupo

imino sobre el grupo amino y la presencia del enlace C-H en los carbonos α al grupo carboditioato. Mediante la información proporcionada en esta investigación se aclara que la estructura cristalina del $(\text{PropACDA})_2$ presenta dos grupos amino en los cuales el H se encuentra formando un enlace de hidrógeno con el azufre doblemente enlazado al carbono en el grupo carboditioato, mostrando una distancia de enlace C(6)-N(1) y C(15)-N(2) (Fig. 6.5-1) entre los 1.317(3) y 1.318(3) Å, lo suficientemente corta para ser considerada un doble enlace C=N pero con un H enlazado a cada uno de los nitrógenos, hidrógenos que son soportados por la donación electrónica por parte del S, quedando también en evidencia la ausencia de los H sobre los carbonos C(2) y C(11) (Fig. 6.5-1). Debido a las diferencias presentadas anteriormente, la forma tautomérica más adecuada para representar la estructura del $(\text{PropACDA})_2$ es la presentada en este reporte de investigación (figura 6.5-1).

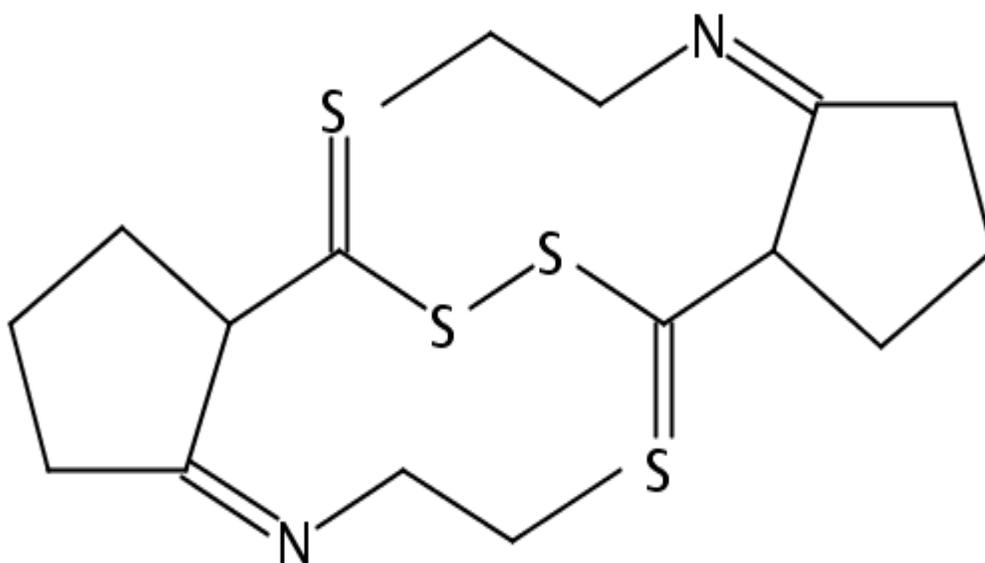


Figura 6.6- 1. Forma tautomérica del dímero del ligante PropACDA propuesta por N. Fukada.

A continuación, se presentan las características más importantes de la estructura del compuesto $(\text{PropACDA})_2$ y la comparación entre la estructura de este compuesto y la estructura del ACDA reportada por H. Miyamae y colaboradores.

Tabla 6.6- 1. Comparación de distancias de enlace equivalentes y su variación entre las dos unidades que forman el dímero del ligante PropACDA.

Distancias (Å) (PropACDA) ₂ A		Distancias (Å) (PropACDA) ₂ B		Variación (%)
S(1)-C(1)	1.679(2)	S(4)-C(10)	1.681(2)	0.12
C(1)-S(2)	1.811(2)	S(3)-C(10)	1.804(2)	0.39
C(1)-C(2)	1.395(3)	C(10)-C(11)	1.390(3)	0.36
N(1)-C(6)	1.317(3)	N(2)-C(15)	1.318(3)	0.08
N(1)-C(7)	1.462(2)	N(2)-C(16)	1.459(3)	0.21
C(2)-C(3)	1.520(3)	C(11)-C(12)	1.525(3)	0.33
C(2)-C(6)	1.409(3)	C(11)-C(15)	1.410(3)	0.07
C(3)-C(4)	1.543(3)	C(12)-C(13)	1.535(3)	0.52
C(4)-C(5)	1.533(3)	C(13)-C(14)	1.535(3)	0.13
C(5)-C(6)	1.498(3)	C(14)-C(15)	1.506(3)	0.53
C(7)-C(8)	1.515(3)	C(16)-C(17)	1.521(3)	0.40
C(8)-C(9)	1.523(3)	C(17)-C(18)	1.541(3)	1.18

La diferencia entre los datos de la tabla anterior no supera el 0.53% excepto para los enlaces C(8)-C(9) y C(17)-C(18) de 1.18% (distancia CH₂-CH₃ del propilo), sin embargo, para fines prácticos, esta diferencia puede ser despreciada, por lo que ambas unidades del dímero se pueden considerar como equivalentes y sin variación significativa.

Tabla 6.6- 2. Comparación de algunas distancias de enlace equivalentes entre el ACDA y el compuesto (PropACDA)₂ y sus variaciones.

Distancias (Å) ACDA		Distancias (Å) (PropACDA) ₂		Variación (%)
S(1)-C(1)	1.690 (3)	S(1)-C(1)	1.679(2)	0.65
S(2)-C(1)	1.762 (3)	C(1)-S(2)	1.811(2)	2.78
N-C(3)	1.305 (4)	N(1)-C(6)	1.317(3)	0.92
C(1)-C(2)	1.394 (4)	C(1)-C(2)	1.395(3)	0.07
C(2)-C(3)	1.400 (4)	C(2)-C(6)	1.409(3)	0.64
C(3)-C(4)	1.489 (4)	C(5)-C(6)	1.498(3)	0.60
C(4)-C(5)	1.517 (4)	C(4)-C(5)	1.533(3)	1.05
C(5)-C(6)	1.522 (5)	C(3)-C(4)	1.543(3)	1.38
C(6)-C(2)	1.500 (4)	C(2)-C(3)	1.520(3)	1.33

La variación entre algunas distancias de enlace del ACDA frente al (PropACDA)₂ no superan el 3.0%; el enlace más afectado es el C(1)-S(2) (distancia larga C-S) en el (PropACDA)₂ por la presencia del enlace S(2)-S(3) que prolonga el enlace C(1)-S(2) en 0.049 Å.

Como lo indica H. Miyamae y colaboradores[88], las distancias de enlace alrededor del átomo de C en la posición α al grupo carboditioato en el ACDA indican que el átomo presenta una hibridación sp^2 . En el caso del dímero (PropACDA)₂, las distancias de enlace de los carbonos equivalentes C(2) y C(11) (Fig. 6.5-1), 1.395(3) C(1)-C(2), 1.409(3) C(2)-C(6) y 1.520(3) Å C(2)-C(3), indican de igual manera que ambos carbonos presentan una hibridación sp^2 .

La distancia del enlace C(6)-N(1), en la estructura del (PropACDA)₂, al igual que ocurre en el ACDA, es consistente con un doble enlace C=N, mientras que un átomo de H se encuentra enlazado al N. Este átomo de H en ambas unidades del dímero de PropACDA se encuentra

formando un enlace de hidrógeno, interacción secundaria, con el S doblemente enlazado al carbono del grupo carboditioato (enlace C-S corto).

Finalmente la distancia del enlace covalente entre los azufres S(2)-S(3) (Fig. 6.5-1) de 2.012(7) Å se encuentra cercana al valor aproximado que suelen presentar los enlaces disulfuro de 2.05 Å con una variación entre datos de 1.8% y que se tiene como límite una longitud de 3.0 Å para el enlace S-S, según la base de datos "Protein Data Bank", PDB por sus siglas en inglés.

Debido a la baja variación entre la distancia de enlace S-S esperada respecto a la obtenida en esta investigación y que, a su vez este dato obtenido se encuentra muy por debajo del límite acordado de 3.0 Å, se concluye que el enlace disulfuro que se genera entre las dos unidades en el dímero del ligante PropACDA es un enlace disulfuro típico.

6.7 Análisis y discusión de resultados de las pruebas de solubilidad y punto de fusión de los complejos obtenidos y los ligantes empleados.

Los 17 complejos obtenidos presentan una determinada solubilidad en disolventes coordinantes como el DMSO y DMF, teniendo una mayor solubilidad los complejos con 1,10-fenantrolina que los de su serie homóloga con ausencia de 1,10-fenantrolina, exceptuando al complejo de Ce(III) que tiene una baja solubilidad en prácticamente todos los disolventes aquí empleados. Algunos complejos presentan una solubilidad parcial, generalmente muy baja en THF y CHCl₃ de manera que se cumple el comportamiento mencionado anteriormente donde resultan más solubles los complejos con 1,10-fenantrolina que los que no la tienen. Finalmente resultan prácticamente insolubles todos los compuestos en agua, MeOH, EtOH, hexano y CCl₄.

La solubilidad de los complejos sintetizados presenta ligeros cambios respecto a la solubilidad de los ligantes principalmente en la solubilidad que presentan en THF y cloroformo. La solubilidad en DMSO y DMF es común debido a la alta capacidad que presentan estos dos disolventes con una polaridad elevada y alta capacidad donadora de densidad electrónica, para disolver una gran cantidad de compuestos diferentes, ya sean orgánicos o inorgánicos, pero queda en evidencia que no son solubles en un disolvente más polar como lo es el agua. La baja solubilidad que presentan los complejos en THF y cloroformo. Finalmente cabe señalar que los

complejos que se sintetizaron en ausencia de 1,10-fenantrolina presentan una menor solubilidad en DMSO y DMF que sus similares con 1,10-fenantrolina, y aún menor resulta la solubilidad en CHCl_3 y THF, este factor inclusive influyó en la obtención de los espectros de RMN de algunos compuestos, en donde la baja solubilidad de estos compuestos en DMSO permitió la obtención de los espectros de RMN de ^1H , pero no los de ^{13}C .

El hecho que los 17 complejos sintetizados se descompongan indica que estos compuestos son inestables y primero se descomponen antes de llegar a una temperatura de fusión. Este comportamiento es consistente con la mayoría de los reportes de complejos entre lantánidos o tierras raras con ligantes 1,1-ditioatos ya sea con ligantes adicionales como la 1,10-fenantrolina, o en ausencia de estos ligantes auxiliares. Sin embargo, que descompongan estos compuestos dificulta la posibilidad de comprobar su pureza, que va ligada a poder identificar o descartar la presencia de una mezcla de complejos diferentes, provenientes de la misma reacción, que amplíe el intervalo de la temperatura de fusión.

La evidencia más importante que se obtiene de estas pruebas es que existe un cambio evidente entre el punto de fusión de los ligantes libres y la descomposición evidente de los productos obtenidos en las reacciones en las que estos ligantes fueron involucrados, lo cual indica que se formaron compuestos diferentes a las materias primas, suceso que no es tan evidente a simple vista debido a que los ligantes son dos sólidos de color amarillo muy similares entre sí y muy similares a su precursor, el ACDA, y los complejos obtenidos, resultan ser de igual manera, sólidos amarillos similares a los ligantes.

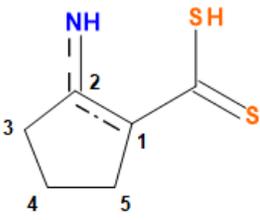
Los intervalos de temperatura en los que los complejos se descomponen son tan amplios y variables que no aportan gran información, salvo que los complejos descomponen significativamente arriba de los 115°C y generan sólidos generalmente negros y en algunos casos de colores diferentes como verde oscuro que puede ser atribuido a la formación del sulfuro de tierra rara. A pesar de que la descomposición de los complejos se hace más evidente por encima de los 115°C , a partir que se comienzan a someter a una elevación de temperatura se observa un oscurecimiento gradual en el sólido que se hace evidente a la vista hasta la temperatura mencionada.

6.8 Análisis y discusión de resultados de IR y RMN ^1H y ^{13}C de ACDA

Como se mencionó en el apartado 5.1 en la sección de procedimiento experimental, el ACDA empleado para sintetizar los ligantes BzACDA y PropACDA, se sintetizó basándose en el método reportado por D.M. Bair[38]. Debido a que la síntesis de ACDA es una reacción relativamente bien estudiada y repetida en diversas oportunidades, la caracterización se realizó sólo basándose en la obtención de sus espectros de infrarrojo y RMN de ^1H y ^{13}C , espectros 1, 2 y 3 respectivamente, y contrastando esta información con la reportada por K. Nag[77] y Takeshima[86] en la literatura previa.

El espectro de IR obtenido para ACDA muestra una señal en 3282.8 cm^{-1} asignada a la $\tilde{\nu}$ (N-H), en 2501.9 cm^{-1} se encuentra la señal $\tilde{\nu}$ (S-H) que indica claramente la protonación del grupo CSS^- proveniente de la sal de amonio previa del ligante, en 1614.0 cm^{-1} un pico agudo y de gran intensidad indica la presencia de la vibración $\tilde{\nu}$ (C=C) y δ (NH); en la región de 1215.1 cm^{-1} se encuentra la señal $\tilde{\nu}$ (C=S) del grupo carboditioato y finalmente, en 877.2 cm^{-1} se encuentra la vibración asimétrica del enlace C-S; por lo que la presencia de los grupos característicos del ACDA es clara en el espectro de IR.

Tabla 6.8- 1. Comparación de señales de RMN de ^1H para ACDA.

								
Referencia	Disolvente	CH ₂ (4)	CH ₂ (3)	CH ₂ (5)	NH	SH	H Quelato	CH(1)
Obtenidos	CDCl_3	1.87 (q)	2.69 (t)	2.77 (t)	4.78 (s)	6.23 (sa)	10.86 (sa)	N/A
Takeshima [86]	DMSO-D_6	1.85 (m)	2.72 (t)	2.95 (t)	10.7	9.0 (s)	N/A	3.4
Nag [77]	DMSO-D_6	1.84 (m)	2.68 (t)	2.92 (t)	3.34 (a)	9.0 (a)	10.68 (ma)	N/A
	CDCl_3	1.88 (m)	2.66 (t)	2.76 (t)	4.82 (m)	6.1 (ma)	10.82 (ma)	N/A

Las señales de los protones en la RMN obtenida en CDCl_3 concuerdan cercanamente con las indicadas por K. Nag en el mismo disolvente, quien propone la forma tautomérica 6 de la figura 2.2-5 para el ACDA con la cual se concuerda en este trabajo.

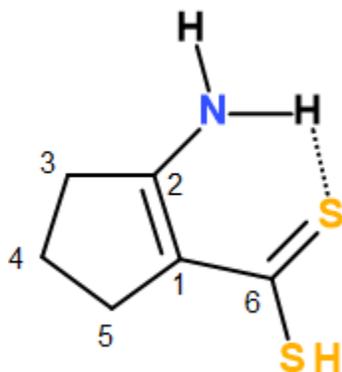


Figura 6.8- 1. Forma tautomérica para el ACDA determinada por los datos espectroscópicos y que concuerda con la propuesta por K. Nag.

En lo que respecta a la RMN de ^{13}C , la presencia de seis señales ratifica la presencia de los seis carbonos diferentes del ACDA donde destaca la aparición de la señal del C(6) del grupo carboditioato en 197.33 ppm y la cercanía de las señales C(3) y C(5) en la región entre 37-34 ppm.

Con sustento en la información anterior es posible afirmar que el compuesto que se obtuvo y que se empleó como precursor de los ligantes BzACDA y PropACDA es el ácido-2-amino-1-ciclopentén-1-carboditioico (ACDA).

6.9 Análisis y discusión de resultados de IR y RMN ^1H y ^{13}C de PropACDA y BzACDA

De la misma forma en la que se caracterizó el ACDA, los ligantes ácido-2-[(N-propil)amino]-1-ciclopentén-1-carboditioico (PropACDA) y ácido-2-[(N-bencil)amino]-1-ciclopentén-1-carboditioico (BzACDA) se caracterizaron mediante sus espectros de IR y RMN de ^1H y ^{13}C , en este caso se hace la comparación de los espectros de ambos ligantes frente a los espectros del ACDA y a su vez, se hace la comparación con los datos de ambos ligantes con los reportados por el grupo de trabajo de M. López-Cardoso[1].

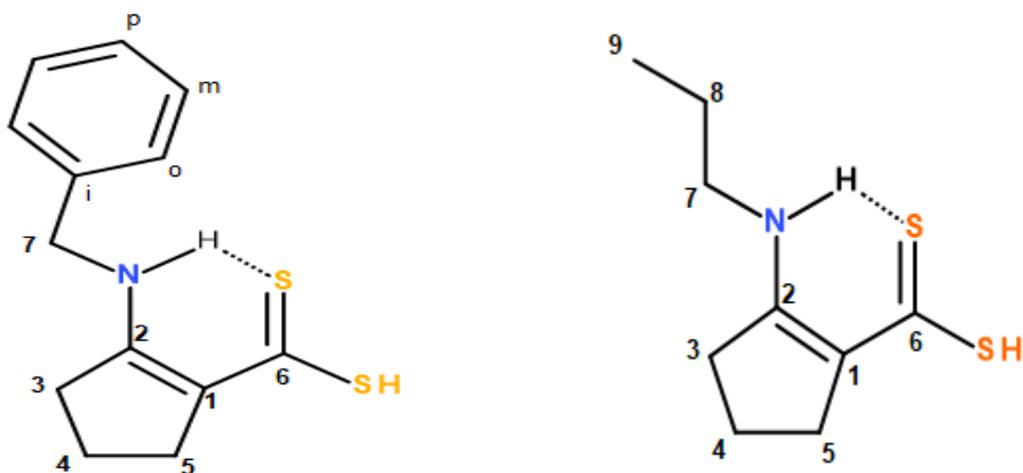


Figura 6.9- 1. Formas tautoméricas de BzACDA y PropACDA.

Tabla 6.9- 1. Comparación de desplazamientos de RMN de ^1H de ACDA, PropACDA y BzACDA en ppm

Asignación	ACDA	PropACDA	PropACDA M. López[1]	BzACDA	BzACDA M. López[1]
CH₂ (4)	1.9 (q)	1.8 (q)	1.8 (q)	1.9 (q)	1.8 (q)
CH₂ (3)	2.7 (t)	2.6 (t)	2.7 (t)	2.7 (t)	2.7 (t)
CH₂ (5)	2.8 (t)	2.8 (t)	3.1 (t)	2.8 (t)	3.1 (t)
S-H	6.2 (sa)	3.3 (sa)	3.7	4.9 (sa)	4.8 (s)
N-H...S	10.9 (sa)	12.3 (sa)	12.4 (s)	12.7 (sa)	12.7 (s)
Φ	N/A	N/A	N/A	7.4-7.2 (m)	7.5-7.2 (m)
CH₂ (7)	N/a	2.9 (c)	3.3 (m)	4.5 (d)	4.5 (s)
CH₃ (9)	N/A	0.9 (t)	1.0 (t)	N/A	N/A
CH₂ (8)	N/A	1.6 (sex)	1.6 (m)	N/A	N/A

Tabla 6.9- 2. Comparación de desplazamientos de RMN de ^{13}C de ACDA, PropACDA y BzACDA en ppm.

Asignación	ACDA	PropACDA	PropACDA M. López[1]	BzACDA	BzACDA M. López[1]
C (4)	19.8	19.6	20.0	20.0	20.2
C (3)	34.2	32.6	33.4	33.3	33.4
C (5)	36.6	33.9	34.3	34.0	34.2
C (2)	118.7	118.0	118.9	119.0	119.0
C (1)	169.8	172.4	171.6	171.3	171.4
C (6)	197.3	186.4	188.4	190.9	190.7
C (9)	N/A	11.2	11.7	N/A	N/A
C (8)	N/A	22.2	23.2	N/A	N/A
C (7)	N/A	46.6	47.7	49.3	49.4
C (p)	N/A	N/A	N/A	127.0	127.1
C (o)	N/A	N/A	N/A	127.9	127.9
C (m)	N/A	N/A	N/A	129.0	129.0
C (i)	N/A	N/A	N/A	136.0	136.1

La comparación de los valores espectroscópicos de RMN de ^1H y ^{13}C obtenidos con los reportados por M. López-Cardoso y colaboradores indica una clara cercanía entre estos valores e indica que las estructuras propuestas por este equipo de trabajo son correctas (Figura 6.9-2). A pesar de que el espectro del ligante PropACDA se obtuvo en CHCl_3 a diferencia del reportado por M. López-Cardoso el cual se obtuvo en DMSO-D_6 , las señales de los protones se encuentran cercanamente relacionadas y no existe la evidencia que debido al cambio de disolvente la estructura de este ligante cambie de manera significativa.

Tabla 6.9- 3. Comparación de las principales bandas de IR en cm^{-1} y sus asignaciones para ACDA, BzACDA y PropACDA.

Frecuencia	ACDA	BzACDA	PropACDA
$\tilde{\nu}$ (N-H)	3282.8	3084.4	3111.3
$\tilde{\nu}$ (S-H)	2501.9	2546.1	2447.4
δ (NH ₂) y $\tilde{\nu}$ (C=C)	1614.0	1585.6	1609.4
$\tilde{\nu}$ (CH ₂) y $\tilde{\nu}$ (C=C)	1409.8	1483.9	1506.9
$\tilde{\nu}$ (C=N) y $\tilde{\nu}$ (C=S)	1319.4	1328.4	1356.1
$\tilde{\nu}$ (N-C) y $\tilde{\nu}$ (C=S)	1215.1	1275.8	1275.0
$\tilde{\nu}$ asimétrica (C-S)	877.2	875.9	884.1

En cuanto a la asignación de bandas en los espectros de IR de ACDA, BzACDA y PropACDA, el desplazamiento de la banda de $\tilde{\nu}$ (N-H) del ACDA respecto a sus derivados es de entre 171 y 199 cm^{-1} , dato que concuerda con el reporte de A. Tarassoli[39] para los ligantes BzACDA y EtACDA, las demás bandas no presentan variaciones significativas respecto al precursor ACDA y concuerdan con la información de IR reportada por A. Tarassoli, indicando la presencia de los grupos principales en ambos ligantes.

Mediante la información proporcionada por las pruebas espectroscópicas de IR y RMN ¹H y ¹³C y el contraste de esta misma con la encontrada en la literatura previa, se cuenta con evidencia suficiente para asegurar que se obtuvieron los ligantes ácido-2-[(N-propil)amino]-1-ciclopenten-1-carbodioico (PropACDA) y ácido-2-[(N-bencil)amino]-1-ciclopenten-1-carbodioico (BzACDA) puros, los cuales fueron utilizados para las reacciones propuestas en este trabajo.

6.10 Análisis y discusión de resultados de la síntesis de complejos de La, Ce, Pr, Nd e Y con el ligante BzACDA en presencia de 1,10-fenantrolina.

Tabla 6.10- 1. Asignación de señales de RMN de ^1H en ppm para los complejos LaBzACDAfen, CeBzACDAfen, PrBzACDAfen, NdBzACDAfen e YBzACDAfen y su comparación con el ligante BzACDA.

Asignación	BzACDA	LaBzACDAfen	CeBzACDAfen
CH ₂ (C4)	1.86 (2H) <i>q</i>	1.49 (2H) <i>t</i>	1.85 <i>sa</i>
CH ₂ (C3)	2.69 (2H) <i>t</i>	2.56 (2H) <i>t</i>	2.40 <i>sa</i>
CH ₂ (C5)	2.76 (2H) <i>t</i>	2.72 (2H) <i>t</i>	2.82 <i>sa</i>
CH ₂ (C7)	4.56 (2H) <i>d</i>	4.43 (2H) <i>d</i>	4.64 <i>sa</i>
S-H	4.89 (1H) <i>sa</i>	----	5.05 <i>sa</i>
CH Φ	7.40-7.26 (5H) <i>m</i>	7.32-7.29 (5H) <i>m</i>	7.46-7.18 <i>sa</i>
N-H	12.71 (1H) <i>sa</i>	11.63 (1H) <i>sa</i>	11.00 <i>s</i>
CH (fen)	----	9.24-7.84 (4H) <i>4s</i>	----
H ₂ O, MeOH	----	3.34 <i>s</i> , 3.16 <i>s</i>	3.36 <i>sa</i>
Asignación	PrBzACDAfen	NdBzACDAfen	YBzACDAfen
CH ₂ (C4)	0.98 (2H) <i>s</i>	1.44 (2H) <i>m</i>	1.48 (2H) <i>q</i>
CH ₂ (C3)	2.01 (2H) <i>t</i>	2.51 (2H) <i>t</i>	2.55 (2H) <i>t</i>
CH ₂ (C5)	2.84 (2H) <i>t</i>	2.71 (2H) <i>t</i>	2.73 (2H) <i>t</i>
CH ₂ (C7)	4.36 (2H) <i>d</i>	4.37 (2H) <i>d</i>	4.40 (2H) <i>d</i>
S-H	5.08 <i>s</i>	5.07 <i>s</i>	5.08
CH Φ	7.40-6.99 (5H) <i>m</i>	7.30-7.21 (5H) <i>m</i>	7.33-7.23 (5H) <i>m</i>
N-H	12.63 (1H) <i>sa</i>	11.96 (1H) <i>sa</i>	12.03 (1H) <i>s</i>
CH (fen)	9.08-7.73 (4H) <i>4s</i>	9.08-7.76 (4H) <i>4s</i>	9.11-7.76 (4H) <i>4s</i>
H ₂ O, MeOH	4.03 <i>d</i>	3.33 <i>sa</i>	3.32

Los resultados obtenidos de las pruebas espectroscópicas de RMN de ^1H realizadas a los compuestos derivados de la reacción del ligante BzACDA con los cloruros hidratados de las

tierras raras(III), La, Ce, Pr, Nd e Y, en presencia del ligante auxiliar 1,10-fenantrolina, indican que el singulete ancho exhibido en el espectro del ligante libre BzACDA en 4.89 ppm, que es atribuido al protón S-H, no se encuentra de manera evidente en el espectro del complejo LaBzACDAfen, lo que sugiere que la coordinación por parte del ligante BzACDA se da por medio del átomo de azufre del grupo tiol en el ligante hacia el catión La(III), sin embargo en el caso de los complejos CeBzACDAfen, PrBzACDAfen, NdBzACDAfen e YBzACDAfen, se puede observar un singulete de muy baja intensidad entre las 5.05 y 5.08 ppm en los espectros, estas señales no pueden ser descartadas como la posible presencia del enlace S-H pero muy posiblemente, dada la baja intensidad de estas señales, se encuentre en una cantidad de trazas a manera de impurezas del ligante libre BzACDA que se encuentre en la disolución en DMSO de la muestras de los complejos mencionados. Esta presencia del enlace S-H muy probablemente del ligante libre, puede deberse a una contaminación del ligante en los complejos que puede provenir desde la etapa de síntesis, donde es posible que no se haya podido eliminar por completo las trazas del ligante con los lavados realizados con MeOH, otra posible explicación es que se haya generado debido a la posible descomposición de los complejos de Ce, Pr, Nd e Y en la disolución en DMSO que se preparó para realizar sus espectros de RMN. Esta segunda explicación parece estar respaldada por dos factores a considerar, el primero, que la sensibilidad de los complejos a la temperatura y su aparente descomposición en disolución ya sea en DMSO o DMF que son medios coordinantes, se puede observar mediante un cambio en el color; en los complejos sólidos, se puede observar más claramente al aumentar la temperatura, descomposición que no se da en una temperatura específica, sino que se da a manera de gradiente. La descomposición de los complejos en disolución en DMSO y DMF se observa conforme pasa el tiempo, de manera que después de algunas horas, la disolución que inicialmente tiene una tonalidad rojiza anaranjada termina en una disolución de color negro con la presencia de precipitado, esta descomposición se acelera al aumentar la temperatura de la disolución. El otro factor que respalda la presencia de trazas del ligante BzACDA por descomposición en los espectros de RMN de ^1H de los complejos PrBzACDAfen, NdBzACDAfen e YBzACDAfen, es que, en los espectros de IR, la banda que aparece en la región de los 2546 cm^{-1} del espectro del ligante libre atribuida a la vibración del enlace S-H, no aparece de manera clara en los espectros de IR de los complejos, indicando que no existe una mezcla de ligante-complejo una vez realizada la síntesis y los lavados a los

complejos con MeOH, de modo que se puede deducir que la aparición de la débil señal S-H se da por descomposición de los complejos en la disolución con DMSO.

Las demás señales que indican la presencia del BzACDA en las moléculas de los complejos se pueden encontrar fácilmente en los espectros de RMN de ^1H de los complejos y se muestran en la tabla 6.10-1, donde se observan pequeñas variaciones en el desplazamiento de las señales de los protones característicos del ligante en los complejos, y que destaca la presencia de la señal de N-H del grupo amino que se mantiene del ligante a los complejos, que junto con la desaparición de la señal S-H sugiere que la coordinación del ligante BzACDA hacia el La se da por medio del grupo CSS^- con una posible coordinación bidentada del tipo S, S^- como se ha observado en diversos reportes de complejos de los ligantes derivados del ACDA. Sin embargo, no se puede descartar del todo la posible presencia del isómero de los complejos con el modo de coordinación N, S^- que de igual manera ha sido reportado, o la presencia de otro tipo de complejo que pueda contener Cl^- o H_2O en la coordinación hacia el átomo de tierra rara(III) esta posibilidad parece encontrar un respaldo debido a la presencia de señales extra de muy baja intensidad principalmente en los complejos de Nd e Y.

La presencia de la 1,10-fenantrolina en la molécula de los complejos es fácilmente comprobable, ya que como se observa en la tabla 6.10-1, las señales de los C-H característicos de la 1,10-fenantrolina se aprecian claramente en los espectros de los complejos de modo que se observan 4 singuletes de los ocho C-H presentes en la molécula simétrica de la fenantrolina, en la zona que va de 9.08 ppm a 7.84 ppm, señales que no son interferidas ni se sobreponen a otras señales. Solo en el complejo de Ce(III) no se encuentra ninguna señal que pueda ser atribuida a la presencia de 1,10-fen en la molécula del complejo.

Cabe señalar que, en todos los espectros de los complejos estudiados en este apartado, se encuentra al menos una de las dos señales en 3.3 y 3.1 ppm que posiblemente puedan ser atribuidas a la presencia de H_2O y MeOH respectivamente, el agua tal vez proveniente del DMSO utilizado para la realización de los espectros de RMN, factor que es común en la mayoría de los casos donde se emplea DMSO-D_6 para la realización de espectros de RMN y el MeOH que posiblemente se haya quedado atrapado en los complejos sólidos desde su síntesis, pero que seguramente ni el H_2O ni el MeOH formen parte de la estructura de los complejos, esto último debido a la gran intensidad de sus señales respecto a las señales del complejo mismo.

Tabla 6.10- 2. Asignación de señales de RMN de ^{13}C en ppm para los complejos LaBzACDAfen, CeBzACDAfen, PrBzACDAfen, NdBzACDAfen e YBzACDAfen y su comparación con el ligante BzACDA.

Asignación	BzACDA	LaBzACDAfen	PrBzACDAfen
C (4)	20.0	18.7	18.6
C (3)	33.3	33.4	33.4
C (5)	34.0	37.0	37.9
C (2)	119.0	121.4	121.2
C (1)	171.3	158.9	157.7
C (6)	190.9	N/D	N/D
C (7)	49.3	47.9	48.0
C (p)	127.0	126.9	127.1
C (o)	127.9	127.0	127.4
C (m)	129.0	128.5	128.9
C (i)	136.0	139.3	139.5
C (fen)	----	150.3-123.5 (6C)	150.0-127.1 (6C)
Asignación	NdBzACDAfen	YBzACDAfen	
C (4)	18.5	18.5	
C (3)	33.2	33.2	
C (5)	37.8	37.5	
C (2)	123.3	121.0	
C (1)	156.3	156.6	
C (6)	N/D	227.8	
C (7)	47.6	47.6	
C (p)	126.7	126.7	
C (o)	126.8	126.8	
C (m)	128.4	128.5	
C (i)	139.8	139.8	
C (fen)	150.0-126.8 (6C)	150.0-123.4 (6C)	

Los espectros de RNM de ^{13}C de los complejos LaBzACDAfen , PrBzACDAfen , NdBzACDAfen e YBzACDAfen , datos contrastados en la tabla 6.10-2, muestran todas las señales atribuidas a la presencia del ligante BzACDA, en las moléculas de los cuatro complejos con pequeñas variaciones en los desplazamientos químicos de la mayoría de los carbonos, con excepción de los carbonos C(1) y C(6), los cuales sufren una modificación en el desplazamiento de entre 12 y 15 ppm para el C(1) y en el caso del desplazamiento del carbono C(6), en los espectros de los complejos de La, Pr y Nd no se logra apreciar una señal que pueda ser atribuida a este carbono, sin embargo, en el espectro del complejo YBzACDAfen que se pudo elaborar hasta las 230 ppm, en 227.3 ppm aparece una señal que muy posiblemente se trate del C(6) perteneciente al carbono del grupo CSS^- , grupo que está involucrado en la coordinación hacia el átomo de tierra rara en los cuatro complejos aquí mencionados, lo que implica una diferencia en el desplazamiento de 36.9 ppm hacia campo bajo del C(6) del complejo YBzACDAfen respecto a la señal del C(6) en el ligante BzACDA, esta diferencia de desplazamiento es muy grande pero dado que hasta nuestro saber, no existe referencia del desplazamiento del carbono del grupo carboxilato formando un complejo con iones de tierras raras(III) no es posible contrastar este dato para tener mayor certeza de que la asignación de este desplazamiento de 227.3 ppm como el C(6) del grupo CSS^- es correcta, si bien para algunos complejos de BzACDA con organometálicos de Sn(IV) reportados por M. López-Cardoso[1], los desplazamientos para el carbono del grupo CSS^- en el BzACDA presente en la molécula de estos complejos se encuentran entre 195 y 202 ppm, estos valores se asemejan más al desplazamiento del C(6) en la molécula de BzACDA libre, por lo que no aportan gran información para nuestros fines . Para los otros tres complejos de La, Pr y Nd, es posible que se encuentre una señal por arriba de las 220 ppm que pueda ser atribuida de igual manera al carbono del grupo CSS^- del ligante. El espectro de RMN de ^{13}C del complejo CeBzACDAfen no se pudo obtener debido a la baja solubilidad de este complejo tanto en DMSO y en otros disolventes.

Tabla 6.10- 3. Asignación de bandas de IR en cm^{-1} para los complejos LaBzACDAfen, CeBzACDAfen, PrBzACDAfen, NdBzACDAfen e YBzACDAfen y su comparación con el ligante BzACDA.

Frecuencia	BzACDA	LaBzACDAfen	CeBzACDAfen
$\tilde{\nu}$ (N-H)	3084.4	3084.1	3083.2
$\tilde{\nu}$ (S-H)	2546.1	----	----
δ (NH) y $\tilde{\nu}$ (C=C)	1585.6	1582.6	1584.5
$\tilde{\nu}$ (CH ₂)	1483.9	1474.6	1484.9
$\tilde{\nu}$ (N-C) y $\tilde{\nu}$ (C=S)	1275.8	1268.4	1272.1
$\tilde{\nu}_{asim}$ (CSS)	875.9	912.6	910.9
$\tilde{\nu}$ (C \cdots CH) (fen)	----	727.9	----
Frecuencia	PrBzACDAfen	NdBzACDAfen	YBzACDAfen
$\tilde{\nu}$ (N-H)	3088.7	3085.9	3089.1
$\tilde{\nu}$ (S-H)	----	----	----
δ (NH) y $\tilde{\nu}$ (C=C)	1573.6	1575.0	1576.4
$\tilde{\nu}$ (CH ₂)	1477.2	1474.8	1476.6
$\tilde{\nu}$ (N-C) y $\tilde{\nu}$ (C=S)	1268.9	1269.0	1270.7
$\tilde{\nu}_{asim}$ (CSS)	909.4	913.6	915.5
$\tilde{\nu}$ (C \cdots CH) (fen)	727.6	727.6	727.7

Gracias a la espectroscopía de IR, que junto con los resultados de la RMN de ^1H permiten determinar que la coordinación del BzACDA hacia los átomos de tierras raras(III) fue efectuada por parte del grupo carboxilato, CSS^- , debido a que la señal de alargamiento $\tilde{\nu}$ (S-H) en 2546.1 cm^{-1} (y la señal del protón S-H en 4.9 ppm de la RMN de ^1H) desaparece del ligante a los complejos, además que la presencia de una sola banda aguda asignada al estiramiento asimétrico CSS, indica una coordinación bidentada (S, S')[93]. Las demás señales características de los grupos presentes en el ligante BzACDA se pueden encontrar fácilmente en los espectros de los cinco complejos sintetizados en esta sección.

La presencia de la molécula de la 1,10-fenantrolina en la coordinación hacia los átomos centrales es evidente en los espectros de IR de los complejos donde se encuentra una banda en los alrededores de los 727 cm^{-1} que corresponde a la vibración de flexión del C \cdots CH, solo

exceptuando al complejo CeBzACDAfen donde esta banda no aparece, lo que sugiere que la fenantrolina no realiza la coordinación en este complejo y que se comprueba en el espectro de RMN de ^1H , en donde no aparece ninguna de las cuatro señales características de la 1,10-fen.

El estudio de análisis elemental por combustión indica que para los complejos LaBzACDAfen y PrBzACDAfen la estructura que más se ajusta de los resultados obtenidos a los valores teóricos es la que incluye a tres moléculas de BzACDA y una de 1,10-fenantrolina en la esfera de coordinación del átomo de tierra rara(III), que corresponde a los complejos tipo $\text{Ln}(\text{BzACDA})_3(\text{fen})$ ($\text{Ln(III)} = \text{La, Pr}$), con un porcentaje de error de 1.1% para el complejo de La y de 2.3% para el complejo de Pr, estos porcentajes de error se determinaron haciendo el promedio de los porcentajes de error individuales determinados para C, H, N y S.

El caso de los complejos de NdBzACDAfen e YBzACDAfen resulta más complicado debido a que el ajuste de los resultados obtenidos por el análisis elemental, respecto a los valores teóricos de las estructuras propuestas no ajusta tan bien como en los complejos de La y Pr para una estructura con tres ligantes BzACDA y una fenantrolina. El porcentaje de error promedio de los resultados obtenidos del complejo NdBzACDAfen es de 7.4% respecto a la estructura $\text{Nd}(\text{BzACDA})_3(\text{fen})$ y de 14.0% del complejo obtenido YBzACDAfen respecto a una estructura de $\text{Y}(\text{BzACDA})_3(\text{fen})$.

El complejo NdBzACDAfen para una estructura de $\text{Nd}(\text{BzACDA})_3(\text{fen})$, si bien tiene un porcentaje de error de 7.4% que es superior a un porcentaje de error del 5%, porcentaje que estadísticamente es permitido para tener un nivel de confianza adecuada, puede ser aceptable considerando el hecho que los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C indican que existen trazas de contaminantes, posiblemente del ligante libre y/o de otro tipo de complejos, isómeros del complejo $\text{Nd}(\text{BzACDA})_3(\text{fen})$, productos de descomposición y posiblemente de H_2O y MeOH , motivo por el cual se llega a la conclusión de que el complejo que se obtuvo en mayor proporción de la reacción de $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, BzACDA y 1,10-fenantrolina es el que tiene la estructura $\text{Nd}(\text{BzACDA})_3(\text{fen})$. Esta afirmación parece estar respaldada por el espectro de masas de ESI (+, -) que se analiza más adelante.

El complejo YBzACDAfen es el que menor ajuste tiene respecto a una coordinación de tres BzACDA y una molécula de 1,10-fenantrolina hacia el átomo de Y, mostrando un porcentaje de error de 14.0%, por lo que proponer una estructura tipo $\text{Y}(\text{BzACDA})_3(\text{fen})$ resulta un tanto

imprecisa, pero que es muy probable que también se pueda llegar a encontrar como producto de la reacción. En la búsqueda de una estructura con un ajuste mayor hacia los resultados proporcionados por el AE, se encuentra que la estructura $[Y(Cl)(BzACDA)_2(fen)(H_2O)]$ presenta un porcentaje de error respecto a los resultados obtenidos de 6.4%, que parece más aceptable considerando la aparente contaminación del ligante libre y/o complejos e isómeros además de agua y MeOH que se pudiesen encontrar en el complejo YBzACDAfen. En esta estructura se propone que el átomo de Y se coordina hacia dos moléculas de BzACDA, una fenantrolina, un cloruro y una molécula de agua, si consideramos al BzACDA como un ligante bidentado y a la 1,10-fen de la misma forma, obtenemos una coordinación de 8 que suelen presentar este tipo de cationes. Esta propuesta puede encontrar sustento en que el catión Y(III) es el que tiene el menor radio iónico de los cinco iones de tierras raras(III) que se emplea en esta investigación, por lo que es posible que debido a la reducción del tamaño de la esfera de coordinación en este catión, la presencia de tres moléculas de BzACDA pueda generar un impedimento estérico que lleve a la reducción de dos BzACDA por átomo de itrio y mantener un cloruro, una fenantrolina y una molécula de agua para completar una valencia de tres y una coordinación de ocho. Puede existir una evidencia de la presencia de agua en el espectro de IR del complejo YBzACDAfen donde en la región de 3402.6 cm^{-1} se observa una señal muy ancha relativamente pronunciada que sugiere la presencia de la vibración de estiramiento O-H característica del agua, además de la señal en 3.37 ppm del espectro de RMN de ^1H asignada a la presencia de los H del agua. Sin embargo, la presencia del cloruro en la estructura solo se propone por el ajuste que tiene la estructura propuesta para este complejo con los resultados obtenidos por el análisis elemental, por lo que no contamos con evidencia suficiente para proponer una estructura confiable y es altamente posible que se observen simultáneamente productos de descomposición del complejo YBzACDAfen que provoquen estos porcentajes de error tan elevados.

El análisis elemental de C, H, N y S para el complejo de Ce tiene un porcentaje de error por encima del 60% respecto a la estructura $Ce(BzACDA)_3(fen)$, e incluso la RMN de ^1H y el IR de este compuesto indican que no existe la fenantrolina dentro de la estructura del complejo formado, y que solo se incluye al ligante BzACDA en la coordinación hacia este catión. Estos resultados de AE sugieren que solo pueden existir una molécula de BzACDA coordinando al Ce(III) debida al bajo porcentaje de C, H, N y S, por lo tanto se llega a la conclusión que no contamos con evidencia suficiente para poder proponer una estructura para el complejo

CeBzACDAfen y que muy posiblemente lo que se observa en los análisis de IR, RMN, AE y EM para su caracterización sean productos de descomposición y una baja proporción del complejo, esto posiblemente debido a que ocurrieron reacciones que lleven a Ce(IV) y la descomposición del complejo formado.

Los espectros de masas de ESI(+) para los complejos LaBzACDAfen, PrBzACDAfen y NdBzACDAfen muestran iones superiores al ion molecular en 1311.1, 1313.2 y 1316.1 m/z con abundancias de 4.71, 8.74 y 11.64% respectivamente, que corresponden a la formación de los iones $\text{Ln}(\text{BzACDA})_4(\text{fen})^+$ para $\text{Ln}(\text{III}) = \text{La}, \text{Pr} \text{ y } \text{Nd}$; y no observan los iones moleculares esperados. La formación de esta especie donde se une un ligante BzACDA más en la coordinación al átomo central es una posibilidad razonable debido a que, el analizador utilizado en la técnica de espectrometría de masas de ESI(+) fue la trampa de iones, donde todos los fragmentos ionizados generados a partir de la estructura tipo $\text{Ln}(\text{BzACDA})_3(\text{fen})$ ($\text{Ln}(\text{III}) = \text{La}, \text{Pr} \text{ y } \text{Nd}$), se juntan en un confinamiento electromagnético que los mantiene lo suficientemente cercanos entre si como para que puedan ocurrir reordenamientos estructurales que resulten más estables, antes de ser separados por su relación m/z para posteriormente ser detectados. En este confinamiento es posible que se pueda dar esta unión entre el ion molecular esperado de los complejos y un fragmento de BzACDA, para ser separados posteriormente y detectados con la forma $\text{Ln}(\text{BzACDA})_4(\text{fen})^+$ para $\text{Ln}(\text{III}) = \text{La}, \text{Pr} \text{ y } \text{Nd}$. El pico base mostrado por el complejo de La es de 995.5 m/z, para el complejo de Pr en 997.5 m/z y el complejo de Nd en 1000.4, picos que corresponden a los iones $\text{C}_{46}\text{H}_{41}\text{LaN}_5\text{S}_6^+$, $\text{C}_{46}\text{H}_{41}\text{PrN}_5\text{S}_6^+$ y $\text{C}_{46}\text{H}_{41}\text{NdN}_5\text{S}_6^+$ respectivamente.

Los espectro de masas de ESI(+) de los complejos YBzACDAfen y CeBzACDAfen muestran picos muy por encima de los esperados para el ion molecular pero ninguno que pueda ser atribuido a la formación del ion molecular esperado para una estructura tipo $\text{Ln}(\text{BzACDA})_3(\text{fen})$ o como el caso de los complejos de La, Pr y Nd, un ion molecular para la estructura $\text{Ln}(\text{BzACDA})_4(\text{fen})^+$ ($\text{Ln}(\text{III}) = \text{Ce}, \text{Y}$), o para la estructura del complejo de itrio tipo $\text{Y}(\text{Cl})(\text{BzACDA})_2(\text{fen})(\text{H}_2\text{O})$, esto lleva a pensar que estos complejos exhiben patrones de descomposición y/o de reordenamientos estructurales que impiden observar una estructura coherente para ambos complejos lo que provoca que no sea posible su caracterización estructural con las pruebas obtenidas para esta investigación. Cabe resaltar que los resultados

de análisis elemental y espectrometría de masas para los complejos de Y(III) y Ce(III) con BzACDA se contradicen en el número de ligantes que coordinan el catión central.

6.11 Análisis y discusión de resultados de la síntesis de complejos de La, Pr, Nd e Y con el ligante PropACDA en presencia de 1,10-fenantrolina.

Tabla 6.11- 1. Asignación de señales de RMN de ^1H en ppm para los complejos LaPropACDAfen, PrPropACDAfen, NdPropACDAfen e YPropACDAfen y su comparación con el ligante PropACDA.

Asignación	PropACDA	LaPropACDAfen	PrPropACDAfen
CH ₃ (C9)	0.92 (3H) <i>t</i>	0.92 (3H) <i>t</i>	0.93 (3H) <i>t</i>
CH ₂ (C8)	1.56 (2H) <i>sex</i>	1.52 (2H) <i>m</i>	1.58 (2H) <i>s</i>
CH ₂ (C4)	1.75 (2H) <i>q</i>	1.60 (2H) <i>m</i>	1.70 (2H) <i>sa</i>
CH ₂ (C3)	2.61 (2H) <i>t</i>	2.62 (2H) <i>t</i>	2.50 (2H) <i>d</i>
CH ₂ (C5)	2.75 (2H) <i>t</i>	2.75 (2H) <i>t</i>	2.87 (2H) <i>d</i>
CH ₂ (C7)	2.92 (2H) <i>c</i>	3.20 (2H) <i>c</i>	4.04 (2H) <i>s</i>
S-H	3.31 (1H) <i>sa</i>	----	----
N-H	12.27 (1H) <i>sa</i>	11.02 (1H) <i>sa</i>	12.42 (1H) <i>sa</i>
CH (fen)	----	9.19-7.76 (4H) <i>4s</i>	9.09-7.74 (4H) <i>4s</i>
H ₂ O, MeOH	----	3.08	----
Asignación	NdPropACDAfen	YPropACDAfen	
CH ₃ (C9)	0.89 (3H) <i>sa</i>	0.91 (3H) <i>t</i>	
CH ₂ (C8)	1.42 (2H) <i>sa</i>	1.47 (2H) <i>m</i>	
CH ₂ (C4)	2.49 (2H) <i>sa</i>	1.87 (2H) <i>q</i>	
CH ₂ (C3)	2.69 (2H) <i>sa</i>	2.56 (2H) <i>t</i>	
CH ₂ (C5)	3.11 (2H) <i>sa</i>	2.71 (2H) <i>t</i>	
CH ₂ (C7)	3.38 (2H) <i>sa</i>	3.12 (2H) <i>c</i>	
S-H	3.85	----	
N-H	12.40 (1H) <i>sa</i>	11.65 (1H) <i>s</i>	
CH (fen)	9.11-7.82 (4H) <i>4s</i>	9.11-7.76 (4H) <i>4s</i>	
H ₂ O, MeOH	3.37	3.32	

Los resultados de RMN de ^1H para los complejos LaPropACDAfen, PrPropACDAfen, NdPropACDAfen e YPropACDAfen indican la clara coordinación del ligante PropACDA hacia los cationes de tierras raras(III) por medio del grupo carboxilato COO^- , esto debido a la desaparición de la señal del protón S-H del ligante libre, en los espectros de los complejos. Las demás señales características del ligante se encuentran fácilmente en los espectros de los cuatro complejos y son comparadas entre sí en la tabla 6.11-1.

Queda resaltar que, al igual que en los complejos equivalentes con el ligante BzACDA, en los espectros de los complejos con PropACDA se puede encontrar señales de agua y/o metanol que seguramente se deban a la presencia de agua en el DMSO-D_6 utilizado como disolvente en las pruebas y el metanol que pueda haberse quedado atrapado en el complejo sólido durante la etapa de síntesis.

En los espectros de los complejos NdPropACDAfen e YPropACDAfen se pueden observar una importante cantidad de señales extra de baja intensidad que sugiere una contaminación posiblemente de ligante libre, de isómeros o complejos diferentes derivados de la misma reacción o productos de descomposición, pero que debido a su baja intensidad no es posible un análisis adecuado, caso similar a lo ocurrido con el complejo equivalente con el ligante BzACDA mencionado anteriormente.

En los cuatro espectros de los complejos derivados del PropACDA con La(III), Pr(III), Nd(III) e Y(III), la presencia de la 1,10-fenantrolina es también evidente, encontrando para su identificación, cuatro singuletes entre las 9.19 y 7.74 ppm, que son debidos a los ocho H de la molécula simétrica de la 1,10-fenantrolina, señales sin interferencias o sobreposiciones.

Tabla 6.11- 2. Asignación de señales de RMN de ^{13}C en ppm para los complejos LaPropACDAfen, PrPropACDAfen, NdPropACDAfen e YPropACDAfen y su comparación con el ligante PropACDA.

Asignación	PropACDA	LaPropACDAfen	PrPropACDAfen
C (4)	19.6	18.6	18.6
C (3)	32.6	32.9	32.9
C (5)	33.9	36.1	37.7
C (2)	118.0	120.8	121.1
C (1)	172.4	160.3	160.0
C (6)	186.4	N/D	N/D
C (9)	11.2	10.9	10.9
C (8)	22.2	22.8	22.7
C (7)	46.6	45.7	45.7
C (fen)	----	149.6-122.9 (6C)	148.5-121.0 (6C)
Asignación	NdPropACDAfen	YPropACDAfen	
C (4)	18.8	18.7	
C (3)	33.1	33.1	
C (5)	38.0	37.4	
C (2)	123.5	120.4	
C (1)	157.7	157.7	
C (6)	N/D	N/D	
C (9)	11.5	11.5	
C (8)	23.3	23.4	
C (7)	45.8	45.7	
C (fen)	149.9-126.8 (6C)	150.0-123.4 (6C)	

Como se puede observar en la tabla 6.11-2, el comparativo entre las señales de los carbonos del ligante PropACDA y los carbonos de sus complejos derivados con La, Pr, Nd e Y muestran todas las señales características para la identificación de la presencia del ligante formando parte de los complejos y tal como ocurre con los complejos anteriores con el ligante BzACDA, la señal

del C(1) (carbono α al grupo carboxilato) se desplaza hacia campo alto en alrededor de 14.7 ppm en relación al C(1) del ligante, esto debido al enlace de coordinación del grupo CSS^- hacia los centros metálicos. Y de la misma forma en que ocurre con los complejos equivalentes con BzACDA, la señal del C(6) perteneciente al carbono del grupo CSS^- no se alcanza a apreciar hasta las 210 ppm, límite en los cuatro espectros de RMN de ^{13}C obtenidos para este grupo de complejos.

Las señales de los carbonos de la 1,10-fenantrolina son fácilmente identificables en los cuatro espectros, donde se observan 6 señales de los 12 carbonos de la molécula simétrica de la 1,10-fenantrolina entre las 150.0 y 121.0 ppm, sin una gran diferencia en el desplazamiento con respecto a las señales encontradas en el ligante libre.

Tabla 6.11- 3. Asignación de bandas de IR en cm^{-1} para los complejos LaPropACDAfen, PrPropACDAfen, NdPropACDAfen e YPropACDAfen y su comparación con el ligante PropACDA.

Frecuencia	PropACDA	LaPropACDAfen	PrPropACDAfen
$\tilde{\nu}$ (N-H)	3111.3	3098.2	3102.4
$\tilde{\nu}$ (S-H)	2447.4	----	----
δ (NH) y $\tilde{\nu}$ (C=C)	1609.4	1586.2	1585.1
$\tilde{\nu}$ (CH_2)	1506.9	1483.1	1482.4
$\tilde{\nu}$ (N-C) y $\tilde{\nu}$ (C=S)	1275.0	1268.5	1268.4
$\tilde{\nu}_{asim}$ (CSS)	884.1	909.9	910.8
$\tilde{\nu}$ ($\text{C}\cdots\text{CH}$) (fen)	----	727.3	727.4
Frecuencia	NdPropACDAfen	YPropACDAfen	
$\tilde{\nu}$ (N-H)	3102.3	3114.4	
$\tilde{\nu}$ (S-H)	----	----	
δ (NH) y $\tilde{\nu}$ (C=C)	1583.9	1585.4	
$\tilde{\nu}$ (CH_2)	1481.4	1482.3	
$\tilde{\nu}$ (N-C) y $\tilde{\nu}$ (C=S)	1267.5	1268.2	
$\tilde{\nu}_{asim}$ (CSS)	912.2	914.8	
$\tilde{\nu}$ ($\text{C}\cdots\text{CH}$) (fen)	726.7	726.1	

Los espectros de IR de los complejos derivados de PropACDA con los tricloruros hidratados de tierras raras(III) en presencia de 1,10-fenantrolina confirman la coordinación del grupo carboxilato del ligante PropACDA hacia el átomo central de tierra rara(III) indicada por la desaparición de la señal en los 2447.4 cm^{-1} atribuida a la vibración S-H en los espectros de los complejos. La aparición de una banda única en la región entre los 909 y 915 cm^{-1} asignada al estiramiento asimétrico CSS, que previamente ha sido reportada para definir una coordinación bidentada por parte del grupo carboxilato[93], sugiere el modo de coordinación S, S⁻ en este tipo de complejos, que resulta consistente con los resultados de los complejos similares con el ligante BzACDA

La evidencia de la unión de la 1,10-fenantrolina se encuentra en la señal encontrada en la región de los 727.4 cm^{-1} a los 726.0 cm^{-1} indicada para la vibración de flexión C \cdots CH, en los cuatro espectros de complejos aquí analizados.

Los resultados de los AE de los complejos LaPropACDAfen, PrPropACDAfen y NdPropACDAfen muestran que los complejos se ajustan adecuadamente para una estructura tipo $\text{Ln}(\text{PropACDA})_3(\text{fen})$ ($\text{Ln(III)} = \text{La, Pr y Nd}$), similar al grupo anterior de complejos de BzACDA, y muestran un ajuste respecto a esta estructura con 1.9% de error del complejo con La, 2.7% de error del complejo de Pr y un 12.0% de error para el complejo de Nd. Este último complejo muestra un porcentaje de error más elevado respecto a su similar con BzACDA, sin embargo, también muestra evidencias en sus espectros de RMN de ^1H , ^{13}C e IR, de una contaminación por descomposición de ligante libre, agua y/o complejos diferentes que se pudiesen haber generado durante la síntesis o en disolución en DMSO, donde aparentemente resultan poco estables, de la misma forma en que ocurre con el derivado de BzACDA. Sin embargo es muy probable que se formen mayoritariamente estructuras similares del tipo $\text{Nd}(\text{RACDA})_3(\text{fen})$, para R = Prop y Bz, a pesar de este elevado porcentaje de error por parte del complejo de Nd con PropACDA. Se encuentra un sustento para esta propuesta en el espectro de masas de ESI(+) del complejo NdPropACDAfen analizado posteriormente.

El complejo YPropACDAfen tiene un porcentaje de error combinado de C, H, N y S respecto a una estructura de $\text{Y}(\text{PropACDA})_3(\text{fen})$ de 19.49% que resulta un valor elevado y que si se compara con el error mostrado por la estructura similar propuesta en el complejo equivalente con BzACDA, de $[\text{Y}(\text{Cl})(\text{PropACDA})_2(\text{fen})(\text{H}_2\text{O})]$ con error de 9.4%, se hace notorio el aumento

en el ajuste de los resultados para esta segunda estructura, tal como ocurre en el complejo de BzACDA, por lo que es posible que se encuentre esta estructura mayoritariamente en el complejo YPropACDAfen pero sin ningún otro sustento más que el que aporta el ajuste con los resultados del análisis elemental para este producto.

Los complejos LaPropACDAfen, PrPropACDAfen y NdPropACDAfen presentan iones superiores al ion molecular esperado en sus espectros de masas de ESI(+), donde encontramos picos en 1119.2, 1121.3 y 1126.1 m/z, con abundancias de 5.4, 19.0 y 2.4% para los complejos de La, Pr y Nd respectivamente, que corresponden a la formación de los cationes $\text{Ln}(\text{PropACDA})_4(\text{fen})^+$ ($\text{Ln}(\text{III}) = \text{La}, \text{Pr} \text{ y } \text{Nd}$), comportamiento similar al presentado por serie homóloga con el ligante BzACDA explicado en el apartado 6.8, que parece reafirmar la propuesta que, la formación de los fragmentos con la unión de cuatro ligantes PropACDA por átomo de tierra rara(III) y una molécula de 1,10-fenantrolina resulta más estable que el ion molecular esperado de $\text{Ln}(\text{PropACDA})_3(\text{fen})^+$, por lo cual es observado en los espectros de masas de los complejos. Los picos base encontrados en estos tres espectros son 889.5, 901.5 y 904.3 m/z para los fragmentos $\text{C}_{33}\text{H}_{51}\text{LaN}_4\text{S}_8^+$, $\text{C}_{33}\text{H}_{51}\text{N}_4\text{PrS}_8^+$ y $\text{C}_{33}\text{H}_{51}\text{N}_4\text{NdS}_8^+$ respectivamente.

Como se mencionó anteriormente, a pesar que el ajuste de la estructura tipo $\text{Nd}(\text{PropACDA})_3(\text{fen})$ respecto al resultado del análisis elemental para el complejo NdPropACDAfen es poco confiable, el fragmento generado por la espectrometría de masas para este complejo es de la misma naturaleza que en el complejo similar con BzACDA y en general de la mayoría de los complejos generados con los dos ligantes N-alquilados derivados del ACDA, tierras raras(III) y 1,10-fenantrolina del tipo $\text{Ln}(\text{RACDA})_4(\text{fen})^+$ ($\text{Ln}(\text{III}) = \text{La}, \text{Pr} \text{ y } \text{Nd}$ y $\text{R} = \text{Bz} \text{ y } \text{Prop}$), motivo que refuerza la propuesta de esta estructura con tres ligantes PropACDA y una fenantrolina para el complejo con Nd(III).

El espectro de masas de ESI(+) para el complejo YPropACDAfen muestra picos cercanos al ion molecular esperado para la estructura $\text{Y}(\text{PropACDA})_3(\text{fen})$ alrededor de 870 m/z, pero ninguno que pueda ser atribuido a una forma coherente de esta estructura y para la estructura $\text{Y}(\text{Cl})(\text{PropACDA})_2(\text{fen})(\text{H}_2\text{O})$ no existe ninguna señal que indique la formación de un ion molecular adecuado, por lo tanto no hay posibilidad de corroborar la estructura más probable

para este complejo, sin embargo es posible que se encuentren ambas estructuras mezcladas además de una serie de contaminantes que impidan una caracterización estructural adecuada.

Tabla 6.11- 4. Resumen del análisis elemental obtenido experimentalmente para los compuestos con 1,10-fen.

Complejo	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
LaBzACDAfen	56.48	4.73	6.69	17.93
LaPropACDAfen	50.81	5.58	7.71	21.81
CeBzACDAfen	30.29	2.88	2.74	11.91
PrBzACDAfen	56.32	4.72	6.16	17.80
PrPropACDAfen	49.17	5.52	7.27	21.38
NdBzACDAfen	51.61	4.36	6.20	16.74
NdPropACDAfen	44.77	4.97	6.62	17.55
YBzACDAfen	50.30	4.46	6.14	15.51
YPropACDAfen	46.77	5.24	7.22	18.59

6.12 Análisis y discusión de resultados de la síntesis de complejos de La, Pr, Nd e Y con el ligante BzACDA en ausencia de 1,10-fenantrolina.

Tabla 6.12- 1. Asignación de señales de RMN de ^1H en ppm para los complejos LaBzACDA, PrBzACDA, NdBzACDA e YBzACDA y su comparación con el ligante BzACDA.

Asignación	BzACDA	LaBzACDA	PrBzACDA
CH ₂ (C4)	1.86 (2H) <i>q</i>	1.58 (2H) <i>q</i>	1.13 (2H) <i>q</i>
CH ₂ (C3)	2.69 (2H) <i>t</i>	2.64 (2H) <i>t</i>	2.17 (2H) <i>t</i>
CH ₂ (C5)	2.76 (2H) <i>t</i>	2.78 (2H) <i>t</i>	2.85 (2H) <i>s</i>
CH ₂ (C7)	4.56 (2H) <i>d</i>	4.48 (2H) <i>d</i>	4.13 (2H) <i>d</i>
S-H	4.89 <i>sa</i>	----	5.09 <i>s</i>
CH Φ	7.40-7.26 (5H) <i>m</i>	7.34-7.26 (5H) <i>m</i>	7.43-7.10 (5H) <i>m</i>
N-H	12.71 (1H) <i>sa</i>	11.51 (1H) <i>sa</i>	12.62 (1H) <i>sa</i>
H ₂ O, MeOH	----	3.07 <i>sa</i>	3.33 <i>s</i>

Asignación	NdBzACDA	YBzACDA
CH ₂ (C4)	1.36 (2H) <i>sa</i>	1.87 (2H) <i>q</i>
CH ₂ (C3)	2.47 (2H) <i>sa</i>	2.50 (2H) <i>t</i>
CH ₂ (C5)	2.72 (2H) <i>sa</i>	2.95 (2H) <i>t</i>
CH ₂ (C7)	4.38 (2H) <i>sa</i>	4.70 (2H) <i>d</i>
S-H	----	5.10 <i>s</i>
CH Φ	7.31-7.20 (5H) <i>sa</i>	7.43-7.31 (5H) <i>m</i>
N-H	11.28 (1H) <i>sa</i>	12.60 (1H) <i>sa</i>
H ₂ O, MeOH	3.33 <i>sa</i>	----

Mediante la comparación de las señales encontradas en el ligante BzACDA y los complejos derivados con LnCl₃ · nH₂O (Ln(III) = La, Pr, Nd e Y, n = 6, 7), reacción efectuada en ausencia del ligante 1,10-fenantrolina, se puede observar la desaparición de la señal del protón S-H en los complejos de La(III) y Nd(III), que indica la formación de un enlace de coordinación entre el S-del grupo carboditioato y el catión central.

Aunque se pueda observar una señal que sugiera la presencia del protón S-H en los complejos de Pr(III) e Y(III), la baja intensidad de esta sugiere que se debe a una contaminación del ligante libre posiblemente por descomposición en las muestras de los complejos, que ha resultado un evento constante en la mayoría de los complejos sintetizados en esta investigación y que se puede atribuir a su baja estabilidad. Además de encontrar señales extra que pueden ser atribuidas a la formación de isómeros de los complejos propuestos y/o compuestos diferentes obtenidos por reacciones colaterales en la síntesis deseada.

A pesar de las señales no esperadas, se pueden encontrar fácilmente las señales que indican la presencia del ligante BzACDA coordinado a los átomos centrales en los cuatro complejos sintetizados en este apartado.

Tabla 6.12- 2. Asignación de señales de RMN de ^{13}C en ppm para los complejos LaBzACDA, PrBzACDA, NdBzACDA e YBzACDA y su comparación con el ligante BzACDA.

Asignación	BzACDA	LaBzACDA
C (4)	20.0	18.4
C (3)	33.3	33.1
C (5)	34.0	36.3
C (2)	119.0	121.0
C (1)	171.3	159.4
C (6)	190.9	N/D
C (7)	49.3	47.7
C (p)	127.0	126.5
C (o)	127.9	127.0
C (m)	129.0	128.1
C (i)	136.0	138.8
Asignación	PrBzACDA	YBzACDA
C (4)	18.6	19.8
C (3)	33.3	33.7
C (5)	37.9	38.8
C (2)	127.2	118.8
C (1)	161.9	165.0
C (6)	N/D	N/D
C (7)	48.0	53.6
C (p)	127.4	128.9
C (o)	128.0	129.3
C (m)	129.3	129.6
C (i)	135.8	138.6

La primera situación a destacar en la RMN de ^{13}C para esta serie de complejos es que no se pudo obtener el espectro del complejo NdBzACDA debido a su baja solubilidad en DMSO- D_6 además de ser prácticamente insoluble en los disolventes comunes.

Los resultados para los complejos de La, Pr e Y muestran la presencia de todas las señales atribuidas a la presencia del ligante BzACDA en la estructura de los tres complejos y como ocurre con los complejos que incluyen 1,10-fenantrolina previamente analizados, la señal del carbono α al grupo carboditioato del ligante (C(1)), se desplaza significativamente hacia campo alto entre 6.3 y 11.9 ppm. La señal del carbono incluido en el grupo carboditioato (C(6)) no se logra observar hasta las 220 ppm, que de igual manera ha sido una constante en los espectros de RMN de ^{13}C de los complejos analizados anteriormente.

En los espectros, sobre todo en los de YBzACDA y PrBzACDA, se encuentra la presencia de señales adicionales a las esperadas de intensidad considerable que, como en los casos de complejos anteriores, se puede deber a la presencia del ligante libre, encontrando señales en 187.7 y 173.3 ppm en el espectro del compuesto con Y, que son características del BzACDA libre para los carbonos (1) y (6) respectivamente, que siguen sumando evidencia de la posible descomposición de los complejos por una baja estabilidad, y considerando también la posible presencia de productos diferentes derivados de la misma síntesis

Tabla 6.12- 3. Asignación de bandas de IR en cm^{-1} para los complejos LaBzACDA, PrBzACDA, NdBzACDA e YBzACDA y su comparación con el ligante BzACDA.

Frecuencia	BzACDA	LaBzACDA	PrBzACDA
$\tilde{\nu}$ (N-H)	3084.4	3086.4	3103.8
$\tilde{\nu}$ (S-H)	2546.1	----	----
δ (NH) y $\tilde{\nu}$ (C=C)	1585.6	1581.7	1573.2
$\tilde{\nu}$ (CH ₂)	1483.9	1477.4	1476.9
$\tilde{\nu}$ (N-C) y $\tilde{\nu}$ (C=S)	1275.8	1270.2	1263.8
$\tilde{\nu}_{asim}$ (CSS)	875.9	909.7	909.8
Frecuencia	NdBzACDA	YBzACDA	
$\tilde{\nu}$ (N-H)	3102.4	N/D	
$\tilde{\nu}$ (S-H)	----	----	
δ (NH) y $\tilde{\nu}$ (C=C)	1573.2	1580.1	
$\tilde{\nu}$ (CH ₂)	1476.3	1485.2	
$\tilde{\nu}$ (N-C) y $\tilde{\nu}$ (C=S)	1264.2	1272.4	
$\tilde{\nu}_{asim}$ (CSS)	910.4	912.0	

La serie de espectros de IR para este grupo de complejos presentan evidencia suficiente para confirmar la coordinación bidentada del grupo CSS^- en el ligante BzACDA hacia los átomos centrales de La, Pr, Nd e Y, que se refleja en la pérdida de la banda S-H encontrada en el ligante respecto a sus complejos derivados en la zona de los 2546 cm^{-1} y la aparición de un pico solitario entre 909.7 y 912.0 cm^{-1} reportado para la identificación del modo de coordinación bidentado de los ligantes N-derivados del ACDA[93]. Las demás vibraciones que permiten caracterizar adecuadamente los compuestos generados se encuentran con claridad en tres de los cuatro espectros. El espectro del complejo YBzACDA muestra un ensanchamiento de señales además de la aparición de una banda ancha en la zona de los 3377 cm^{-1} que abarca un rango amplio, fenómeno que suelen presentar los espectros de IR de compuestos húmedos y que generalmente impiden una clara lectura de señales, como ocurre en este complejo donde no es claramente visible la señal $\tilde{\nu}(\text{N-H})$ en los 3080 cm^{-1}

El análisis elemental de los complejos LaBzACDA, PrBzACDA y NdBzACDA muestra que el mejor ajuste de resultados coincide con dos estructuras; los trisquelatos $\text{Ln}(\text{BzACDA})_3$ para $\text{Ln}(\text{III}) = \text{La}, \text{Pr}$ y Nd , con porcentajes de error de 4.4% para La, 4.2% para Pr y 8.6% para Nd. Esta estructura implicaría una coordinación de seis para los cationes de tierras raras(III), que resulta menos común que la coordinación de ocho para este tipo de cationes, pero dado el ajuste es completamente posible encontrar esta estructura principalmente para estos complejos. Las otras estructuras que presenta un ajuste similar son las sales $\text{K}[\text{Ln}(\text{BzACDA})_4]$ para $\text{Ln}(\text{III}) = \text{La}, \text{Pr}$ y Nd . Los ajustes encontrados son de 4.7% para La, 4.8% para Pr y 9.2% para Nd. Estas sales son consistentes con una coordinación de ocho, pero tienen un ajuste ligeramente menor que la estructura de los trisquelatos.

Si nos apegamos a los reportes de los complejos de tierras raras(III) formando complejos con ligantes 1,1-ditioatos como lo son el BzACDA y el PropACDA, analizados en el apartado 2.1 de la sección de antecedentes, se encuentra que la formación de trisquelatos y de sales complejas tipo $\text{M}[\text{Ln}(\text{L})_4]$, han sido reportados en ocasiones similares y la manera más común de identificarlos y distinguirlos plenamente es mediante los estudios estructurales por difracción de rayos X, estudio que para nuestro caso no fue posible obtener por la baja solubilidad de los complejos sintetizados en disolventes comunes y su descomposición en disolución al intentar obtener un cristal adecuado para los estudios, caso similar al reportado por A. Ghosh en su

estudio con derivados de ACDA y cationes de lantánidos(III) en presencia de fenantrolina[10]. La única diferencia importante que pueda indicar cuál de las dos estructuras es más probable radica en el tipo de catión que suelen utilizarse para la formación de las sales de tetrakisquelatos, donde son más comúnmente empleados cationes derivados de sales de amonio como el dietilamonio por dar un ejemplo, y en este caso, el catión más probable que se encuentra en la reacción es el K^+ , sin embargo también han sido reportadas sales de tetrakisquelatos de Ln(III) con ditioligantes y cationes de metales alcalinos. Dadas las limitaciones para identificar y caracterizar plenamente las estructuras de estos compuestos, consideramos que las estructuras $K[Ln(BzACDA)_4]$ y $Ln(BzACDA)_3$ para Ln(III) = La, Pr y Nd, son igualmente posibles.

Los resultados del análisis elemental del complejo YBzACDA muestran un ajuste muy malo para las estructuras propuestas anteriormente, que tienen un porcentaje de error de 40.3% para la estructura $Y(BzACDA)_3$ y de 39.7% para la sal $K[Y(BzACDA)_4]$, este error resulta muy elevado para considerarse como una posibilidad real, situación que ha resultado una constante para nuestros complejos con Y(III), sin embargo como se ha comentado en repetidas ocasiones, los compuestos aquí generados con Y(III) han demostrado ser inestables bajo prácticamente cualquier ambiente, y muestran signos que indican una mezcla de compuestos, que pueden ser generados por la inestabilidad del complejo principal o por la formación de otros complejos bajo la misma síntesis. Sea cual sea el motivo principal, ninguno permite descartar la existencia de una o las dos estructuras propuestas anteriormente, pero evidentemente sin una DRX adecuada no es posible determinar la estructura o estructuras reales.

En lo que concierne al análisis de los espectros de masas de ESI(+) para estos complejos, se encuentra que los iones moleculares se forman en 1132.6 m/z para el complejo de La(III), 1133.2 m/z en el complejo de Pr(III) y en 1136.1 m/z para el complejo de Nd(III), con abundancias de 7.2, 15.6 y 5.4% respectivamente, que corresponden a las estructuras $[Ln(BzACDA)_4]^+$ de Ln(III) = La, Pr y Nd. No se encuentran señales que puedan ser atribuidas a la formación de los iones moleculares de las estructuras $[Ln(BzACDA)_3]^+$ pero esto no impide que se puedan encontrar las estructuras de los trisquelatos en estos complejos, sino que sigue manteniendo la posibilidad de encontrar ambas estructuras debido a un posible reordenamiento de fragmentos que estabilicen la estructura detectada, como se mencionó para los complejos

con 1,10-fenantrolina. Los picos base se encuentran en 809.1 m/z para La, 809.8 m/z para Pr, 796.8 m/z para Nd, que corresponden a los fragmentos $C_{33}H_{39}LaN_3S_6^+$, $C_{33}H_{34}N_3PrS_6^+$ y $C_{32}H_{33}N_3NdS_6^+$ respectivamente.

El complejo YBzACDA no muestra en su espectro de masas un pico atribuido al ion molecular de la estructura $Y(BzACDA)_3$ ni tampoco para la estructura $K[Y(BzACDA)_4]$, o alguna señal que pueda ser asociada a una estructura lógica derivada del catión Y(III) y el ligante BzACDA con la posibilidad de contener agua y/o Cl^- , y se pueden encontrar señales superiores a los iones moleculares de estas dos estructuras pero sin tener la posibilidad de ser fragmentos estables para un complejo, por lo que se puede acordar que se observan patrones de descomposición, reordenamiento y/o formación de polímeros derivados de la fragmentación del complejo o los complejos inestables analizados.

6.13 Análisis y discusión de resultados de la síntesis de complejos de La, Pr, Nd e Y con el ligante PropACDA en ausencia de 1,10-fenantrolina.

Tabla 6.13- 1. Asignación de señales de RMN de 1H en ppm para los complejos LaPropACDA, PrPropACDA, NdPropACDA e YPropACDA y su comparación con el ligante PropACDA.

Asignación	PropACDA	LaPropACDA	PrPropACDA
CH ₃ (C9)	0.92 (3H) <i>t</i>	0.95 (3H) <i>t</i>	0.93 (3H) <i>t</i>
CH ₂ (C8)	1.56 (2H) <i>sex</i>	1.60 (2H) <i>sex</i>	1.59 (2H) <i>m</i>
CH ₂ (C4)	1.75 (2H) <i>q</i>	1.88 (2H) <i>q</i>	1.89 (2H) <i>m</i>
CH ₂ (C3)	2.61 (2H) <i>t</i>	2.79 (2H) <i>m</i>	2.83 (2H) <i>t</i>
CH ₂ (C5)	2.75 (2H) <i>t</i>	2.96 (2H) <i>t</i>	2.94 (2H) <i>t</i>
CH ₂ (C7)	2.92 (2H) <i>c</i>	3.40 (2H) <i>c</i>	4.05 (2H) <i>s</i>
S-H	3.31 (1H) <i>sa</i>	----	----
N-H	12.27 (1H) <i>sa</i>	12.39 (1H) <i>sa</i>	12.46 (1H) <i>sa</i>
H ₂ O, MeOH	----	3.10 <i>sa</i>	2.57 <i>sa</i>
Asignación	NdPropACDA	YPropACDA	
CH ₃ (C9)	0.83 (3H) <i>sa</i>	0.93 (3H) <i>t</i>	
CH ₂ (C8)	1.58 (2H) <i>da</i>	1.56 (2H) <i>sex</i>	
CH ₂ (C4)	1.88 (2H) <i>sa</i>	1.89 (2H) <i>q</i>	

CH ₂ (C3)	2.79 (2H) <i>sa</i>	2.82 (2H) <i>t</i>
CH ₂ (C5)	2.94 (2H) <i>sa</i>	2.93 (2H) <i>t</i>
CH ₂ (C7)	3.79 (2H) <i>sa</i>	4.05 (2H) <i>d</i>
S-H	---	---
N-H	12.38 (1H) <i>sa</i>	12.43 (1H) <i>s</i>
H ₂ O, MeOH	3.16 <i>sa</i> , 2.41 <i>sa</i>	3.33 <i>m</i> , 2.40 <i>m</i>

La serie de complejos entre los cationes La(III), Pr(III), Nd(III) e Y(III) y el ligante PropACDA en una relación molar de 1:3, arroja en sus espectros de RMN de ¹H la presencia del ligante formando los complejos con los cationes que si bien, en los complejos anteriores resultaba más evidente la desaparición de la señal del protón S-H, en este caso no resulta tan evidente debido a que existe una sobreposición de señales de agua, posiblemente incluida en el disolvente, en 3.3 ppm que interfiere en la observación de una hipotética señal S-H en los espectros de los complejos, que también aparece en 3.31 ppm en el espectro del ligante libre. La única información confiable que se puede obtener a partir de estos espectros es que existen leves diferencias en los desplazamientos de los demás protones del ligante que sugieren la incorporación del enlace por parte del ligante hacia la tierra rara(III). Sin embargo, la persistente aparición de señales extra en los espectros reafirma la hipótesis de la descomposición en DMSO-D₆ de los complejos o la presencia de productos de reacciones colaterales, isómeros y/o compuestos de descomposición que aparentemente resulta más clara en esta serie de complejos.

Debido a que se mantiene una señal entre 12.3 y 12.4 ppm atribuida al N-H en los complejos, es más probable que se encuentren los productos con el tipo de coordinación bidentada S, S⁻, pero en estos cuatro complejos en particular no se puede descartar del todo la posible formación de los isómeros con la coordinación N, S⁻ en una proporción considerablemente mayor que en los grupos de complejos anteriormente estudiados.

Tabla 6.13- 2. Asignación de señales de RMN de ^{13}C en ppm para los complejos LaPropACDA, PrPropACDA, NdPropACDA e YPropACDA y su comparación con el ligante PropACDA.

Asignación	PropACDA	LaPropACDA
C (4)	19.6	20.2
C (3)	32.6	31.7
C (5)	33.9	32.0
C (2)	118.0	117.0
C (1)	172.4	162.0
C (6)	186.4	N/D
C (9)	11.2	10.7
C (8)	22.2	22.0
C (7)	46.6	46.2
Asignación	PrPropACDA	YPropACDA
C (4)	20.6	22.9
C (3)	32.0	25.2
C (5)	32.4	28.5
C (2)	117.3	117.9
C (1)	160.2	164.5
C (6)	N/D	N/D
C (9)	11.1	11.2
C (8)	22.3	24.0
C (7)	46.5	52.1

La obtención del espectro de RMN de ^{13}C del complejo NdPropACDA, como ya ocurrió con su similar de BzACDA, se vio impedida por la baja solubilidad en DMSO y cualquier otro disolvente común, por lo que aquí solo se analizan los espectros de los complejos LaPropACDA, PrPropACDA e YPropACDA.

Estos espectros muestran que existe evidencia de la formación de complejos entre los cationes de tierras raras(III) y el ligante PropACDA con la aparición de las señales típicas de los carbonos del ligante con desplazamientos levemente modificados, y el ya comentado desplazamiento del

carbono C(2) hacia campo alto de hasta 12.2 ppm, y la desaparición de la señal del carbono C(6) hasta el límite de los espectros en 220 ppm, todas estas señales se comparan en la tabla 6.13-2 junto con las señales del ligante libre.

Un factor sumamente importante es que se encuentran señales de carbonos adicionales no esperadas en todos estos espectros que inclusive llegan a tener una intensidad mayor que la de las señales esperadas. Como ejemplo de lo anterior tenemos las señales en 188.4 y 171.8 ppm en el espectro del complejo LaPropACDA que tienen una probabilidad alta de pertenecer a los carbonos C(1) y C(6) respectivamente, propios del PropACDA libre; este factor indudablemente hace referencia a una importante contaminación de productos de descomposición o de compuestos inesperados en los sólidos estudiados. La causa de esta contaminación que más evidencia presenta es la descomposición de los complejos por la baja estabilidad que presentan estos complejos principalmente en disolución, pero también en condiciones ambientales.

Tabla 6.13- 3. Asignación de bandas de IR en cm^{-1} para los complejos LaPropACDA, PrPropACDA, NdPropACDA e YPropACDA y su comparación con el ligante PropACDA.

Frecuencia	PropACDA	LaPropACDA	PrPropACDA
$\tilde{\nu}$ (N-H)	3111.3	3085.7	3087.5
$\tilde{\nu}$ (S-H)	2447.4	----	----
δ (NH) y $\tilde{\nu}$ (C=C)	1609.4	1592.9	1595.6
$\tilde{\nu}$ (CH ₂)	1506.9	1491.7	1490.4
$\tilde{\nu}$ (N-C) y $\tilde{\nu}$ (C=S)	1275.0	1269.1	1270.5
$\tilde{\nu}_{asim}$ (CSS)	884.1	910.5	911.0
Frecuencia	NdPropACDA	YPropACDA	
$\tilde{\nu}$ (N-H)	3094.8	3085.9	
$\tilde{\nu}$ (S-H)	----	----	
δ (NH) y $\tilde{\nu}$ (C=C)	1595.3	1595.0	
$\tilde{\nu}$ (CH ₂)	1490.5	1491.4	
$\tilde{\nu}$ (N-C) y $\tilde{\nu}$ (C=S)	1270.7	1270.2	
$\tilde{\nu}_{asim}$ (CSS)	910.7	911.8	

Los espectros de IR para los complejos de LaPropACDA, PrPropACDA, NdPropACDA e YPropACDA, como es una constante en todos los espectros de los compuestos sintetizados en esta investigación, presenta la desaparición de la banda en 2447 cm^{-1} atribuida al enlace S-H que indica la coordinación del grupo carboditioato CSS^- hacia los cationes de tierras raras(III) empleados para este estudio. La señal encontrada entre 910 y 912 cm^{-1} en los cuatro espectros aclara el modo de coordinación bidentada del grupo CSS^- en estos complejos. El caso de haberse encontrado un par de señales con la misma intensidad en esta zona de aproximadamente 910 cm^{-1} hubiese indicado una coordinación monodentada del grupo CSS^- [93]. El resto de vibraciones características de los enlaces presentes en el PropACDA se encuentran claramente y se comparan en la tabla correspondiente (tabla 6.13-3).

El análisis elemental obtenido para los complejos derivados de la reacción entre los tricloruros hidratados de tierras raras(III) y el ligante PropACDA en proporción molar de 1:3, muestran peores ajustes que sus similares con BzACDA, respecto a las dos estructuras propuestas para este tipo de complejos; $\text{Ln}(\text{PropACDA})_3$ y $\text{K}[\text{Ln}(\text{PropACDA})_4]$ para $\text{Ln}(\text{III}) = \text{La}, \text{Pr}$ y Nd . Los porcentajes de error de los resultados respecto a la estructura del trisquelato son de 11.2% para La, 8.6% para Pr y 12.1% para Nd. En el otro caso, los porcentajes de error respecto a las sales de tetrakisquelatos son de 11.9% para La, 9.4% para Pr y de 12.7% para Nd. Estos complejos son los que menos se ajustan para las dos estructuras propuestas, sin embargo, esto puede significar que, tal como se ha estado proponiendo a lo largo de estos análisis, los complejos son sumamente inestables y que además presentan una alta probabilidad de encontrarse en una mezcla de complejos de diferentes estructuras, que generen estos errores tan grandes al momento de intentar asignar una estructura probable y también considerando la posibilidad latente de contener agua como parte estructural de los complejos. Desafortunadamente, para poder resolver la incógnita de la estructura que presentan estos complejos, se requiere indispensablemente el análisis estructural por DRX, que resultó desfavorable en todos los intentos que se realizaron por obtener un cristal adecuado para esta prueba y que fue más evidente para los complejos sintetizados en ausencia de 1,10-fenantrolina debido a su pobre solubilidad en prácticamente todos los disolventes comúnmente utilizados.

Para el complejo YPropACDA, los resultados del análisis elemental muestran que tiene un porcentaje de error elevado para las dos estructuras aquí propuestas de $\text{Y}(\text{PropACDA})_3$ y la sal

$K[Y(\text{PropACDA})_4]$, con valores de 41.4% y 40.0%, que son muy similares a los porcentajes de error mostrados por su compuesto equivalente con BzACDA, pero que encuentran una posibilidad de encontrarse en el espectro de masas de ESI(+) revisado posteriormente. Las otras estructuras posibles con la incorporación de agua y/o cloruros muestran errores por arriba del 30%, motivo por el que no resultan viables. Este comportamiento es similar al compuesto equivalente con BzACDA y con esto se concluye que hay una importante contaminación de productos de descomposición y/o otras estructuras que imposibilita mediante los análisis realizados el poder determinar la o las estructuras reales.

La espectrometría de masas de ESI(+) de estos compuestos de coordinación muestra variaciones interesantes respecto a los resultados para la serie de compuestos similares con el ligante BzACDA. Aquí se muestra que para los complejos de Pr(III), Nd(III) e Y(III), además de encontrar picos superiores, se puede encontrar el pico del ion molecular en 942.7, 947.0 y 891.3 respectivamente, que corresponden al ion molecular $[\text{Ln}(\text{PropACDA})_4]^+$ (Ln(III) = Pr, Nd e Y) con abundancias de 8.3, 17.5 y 2.6% respectivamente para Pr, Nd e Y, y muestran su pico base en 400.2, 400.4 y 400.0 m/z respectivamente, que es asociado al fragmento $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{S}_4^+$, fórmula que encaja perfectamente con la formación del dímero del ligante PropACDA, que curiosamente se pudo caracterizar estructuralmente por DRX en este proyecto de investigación. Hay que destacar que, como se mencionó anteriormente, el análisis elemental del compuesto YPropACDA presenta un elevado porcentaje de error respecto a las estructuras $Y(\text{PropACDA})_3$ y la sal $K[Y(\text{PropACDA})_4]$, con porcentajes de 41.4 y 40.0% respectivamente, por lo que no concuerdan estas dos pruebas, pero podrían sugerir que es posible encontrar estas estructuras en la aparente mezcla de compuestos que se tiene en esta situación.

Como caso único, el complejo LaPropACDA no muestra ninguno de los dos iones moleculares para las estructuras $\text{La}(\text{PropACDA})_3$ y $K[\text{La}(\text{PropACDA})_4]$, pero se encuentra una señal en 959 m/z que correspondería con la formación del ion molecular $[\text{La}(\text{PropACDA})_4(\text{H}_2\text{O})]^+$ con abundancia de 11.63% y un pico base en 746.9 m/z que se puede asociar al fragmento $\text{C}_{26}\text{H}_{45}\text{ON}_3\text{S}_6\text{La}^+$. Esta estructura propuesta con la incorporación de una molécula de agua dentro de la estructura del compuesto de lantano implicaría una coordinación de nueve para el átomo de La, si consideramos al PropACDA como un ligante bidentado, esto es poco común pero posible. Como respaldo para esta propuesta podemos incluir el hecho de que las

estructuras $\text{La}(\text{PropACDA})_3(\text{H}_2\text{O})$ y la hipotética sal $\text{K}[\text{La}(\text{PropACDA})_4(\text{H}_2\text{O})]$ presentan ajustes ligeramente mejores que las estructuras sin la molécula del agua en los resultados de su análisis elemental, con un 10.2% de error para el trisquelato y de 11.1% para la sal de tetrakisquelato y la presencia de una señal ancha en la región de los 3413 cm^{-1} que se asocia a la vibración del enlace O-H del agua en el espectro de IR del complejo LaPropACDA.

Tabla 6.13- 4. Resumen del análisis elemental obtenido experimentalmente para los compuestos sin 1,10-fen.

Complejo	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
LaBzACDA	50.49	4.84	4.61	19.79
LaPropACDA	38.72	5.32	4.93	22.58
PrBzACDA	50.08	4.66	4.60	20.37
PrPropACDA	40.41	5.53	5.10	22.30
NdBzACDA	47.93	4.54	4.28	19.19
NdPropACDA	37.63	5.22	4.98	21.92
YBzACDA	30.96	3.96	2.73	11.92
YPropACDA	27.12	4.48	3.17	14.42

7. CONCLUSIONES

En esta investigación se sintetizaron el ácido 2-[N-propil(amino)]-1-ciclopentén-1-carbodioico y el ácido 2-[N-bencil(amino)]-1-ciclopentén-1-carbodioico, su caracterización se realizó mediante sus espectros de RMN de ^1H y ^{13}C y su espectroscopía de infrarrojo. Estos compuestos mostraron encontrarse significativamente puros y se emplearon en la formación de nuevos complejos con cationes de tierras raras(III).

Se lograron sintetizar y caracterizar dos series de compuestos de coordinación entre los ligantes N-bencil y N-propil derivados del ácido 2-amino-1-ciclopentén-1-carbodioico (ACDA) con los tricloruros hidratados de tierras raras(III) de Y, La, Ce, Pr y Nd, las reacciones entre estos dos componentes se realizaron en presencia y ausencia del ligante auxiliar 1,10-fenantrolina. De estas reacciones se obtuvieron cuatro complejos diferentes para La(III), uno para Ce(III), cuatro para Pr(III), cuatro para Nd(III) y cuatro para Y(III), lo que suma una cantidad de diecisiete complejos diferentes.

Los resultados de la espectrometría de masas indican que la obtención de los complejos de La, Pr y Nd con 1,10-fenantrolina, fue llevada a cabo satisfactoriamente. Los dos compuestos de Y(III) y el compuesto de Ce(III) con 1,10-fenantrolina no muestran señales de la formación de las estructuras propuestas por lo que su caracterización no se pudo realizar satisfactoriamente.

Los resultados de la EM para los complejos en ausencia de 1,10-fenantrolina con los cationes La(III), Pr(III), Nd(III) indican la formación de los complejos con las estructuras propuestas mediante la formación de iones moleculares adecuados. El compuesto de Y(III) con el ligante PropACDA muestra la formación del ion molecular adecuado para las estructuras propuestas. El otro compuesto de Y(III) con el ligante BzACDA no muestra signos de la formación del ion molecular para una estructura esperada.

Los resultados del análisis elemental confirma la formación de los complejos esperados para las tierras raras La(III), Pr(III) y Nd(III) en presencia y ausencia de 1,10-fenantrolina, aunque en algunos casos con menor nivel de confianza. Los análisis de los cuatro compuestos de Y(III) y

el de Ce(III) no concuerdan con la formación de complejos con estructuras esperadas. Las estructuras probables encontradas son $K[Ln(RACDA)_4]$, $Ln(RACDA)_3$ y $Ln(RACDA)_3(fen)$ para $Ln(III) = La, Pr$ y Nd y $R = Bz$ y $Prop$, sólo para el complejo de La(III) con el ligante PropACDA en ausencia de 1,10-fenantrolina, las estructuras más probables son $K[La(PropACDA)_4(H_2O)]$ y $La(PropACDA)_3(H_2O)$.

En los espectros de IR de los diecisiete complejos se muestra la desaparición de la banda S-H de los dos ligantes libres que anuncia la formación de los complejos y la aparición de una banda en todos los espectros en la zona entre 909 y 915 cm^{-1} , asociada al estiramiento asimétrico CSS, denota una coordinación bidentada por parte de los ligantes PropACDA y BzACDA.

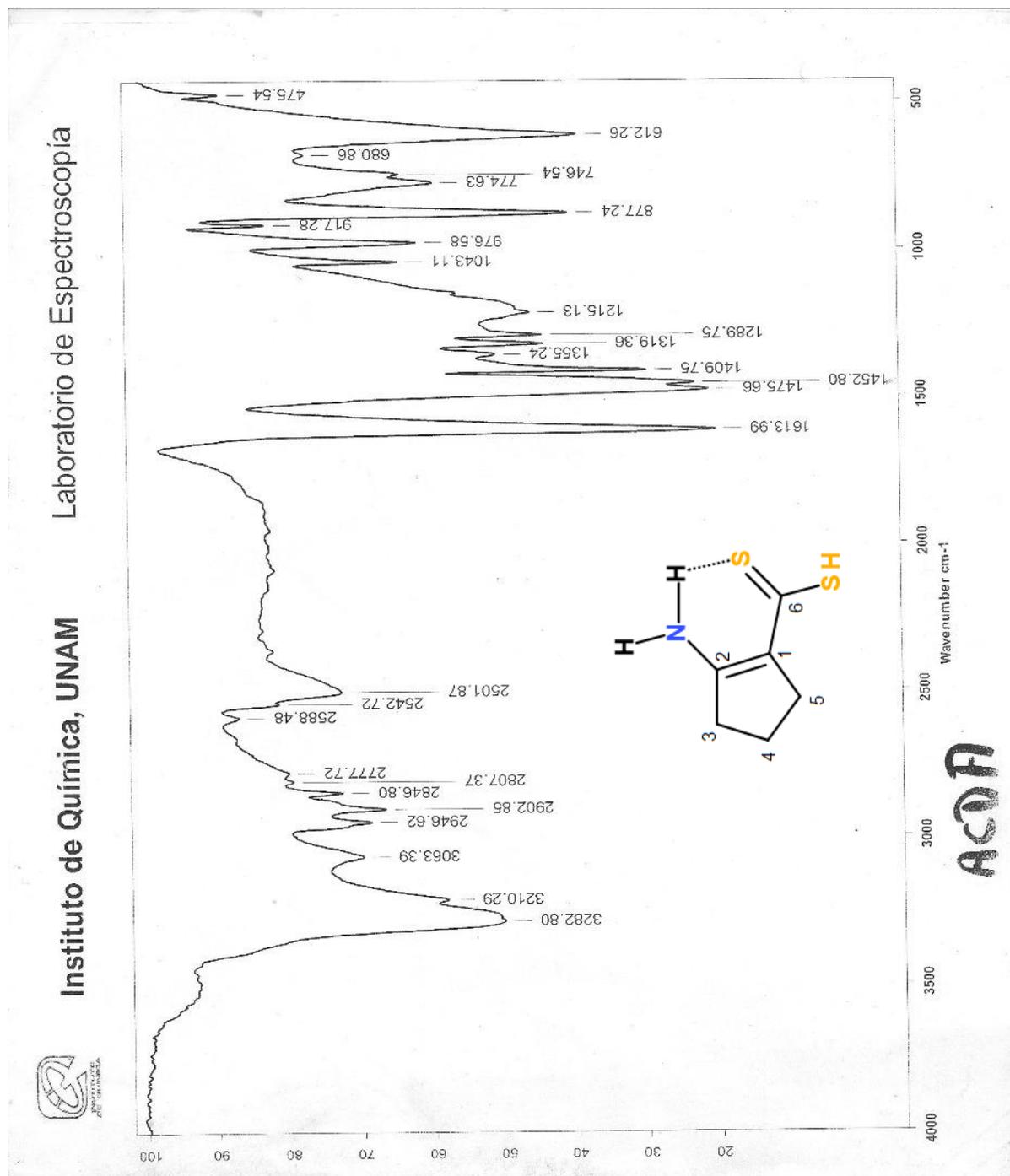
Los espectros de RMN de 1H y ^{13}C confirman la presencia de los ligantes PropACDA y BzACDA en todos los compuestos obtenidos y la presencia de la molécula de 1,10-fenantrolina en los complejos relacionados, con excepción del complejo de Ce(III) con BzACDA. Debido al carácter paramagnético de los compuestos de Nd(III) y Pr(III) y la evidente contaminación de productos en los espectros tanto de 1H como de ^{13}C de todos los compuestos, se dificulta la determinación del número de ligantes mediante la integración de señales que arroja resultados erróneos y muy distintos para la identificación estructural.

De los intentos para obtener cristales aptos para las determinaciones estructurales por DRX de monocristal de los complejos obtenidos, se obtuvo, probablemente por descomposición, un cristal que a la postre fue identificado como la formación del dímero del ligante PropACDA; el compuesto bis[2-(propilamino)-1-ciclopentén-1-carboditioil] disulfuro, que demostró contener dos grupos amino cuyo hidrógenos se encuentra formando un enlace de hidrógeno con el S de distancia corta del grupo carboditioato ($C=S$) y presenta la formación de un enlace covalente S-S típico.

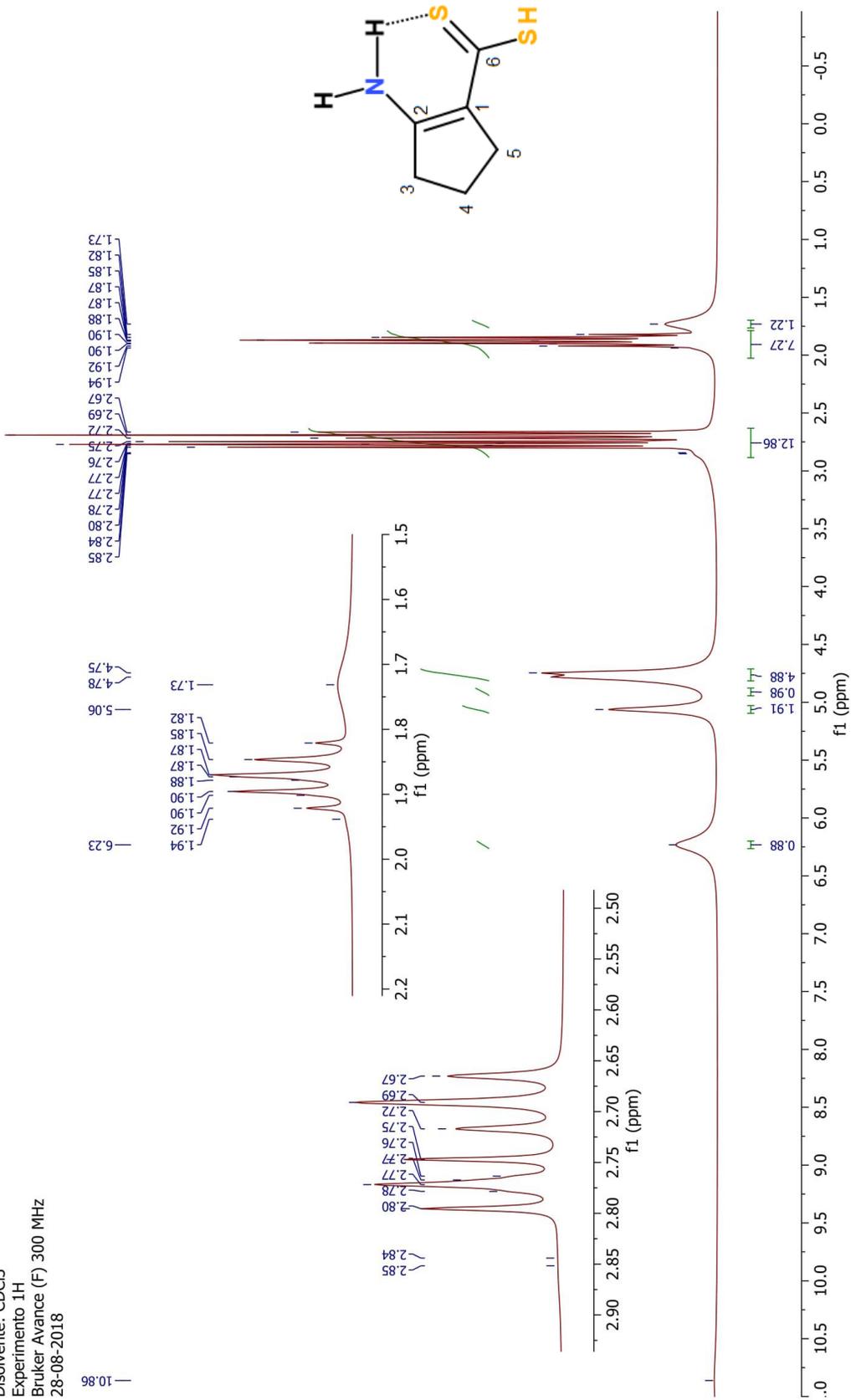
Ninguno de los cuatro compuestos diferentes de Y(III) y el de Ce(III), pudo ser caracterizado estructuralmente de forma plena mediante los análisis que aquí se realizaron debido a su inestabilidad, aunque hay evidencia de la formación de complejos de estas dos tierras raras.

8. ESPECTROS

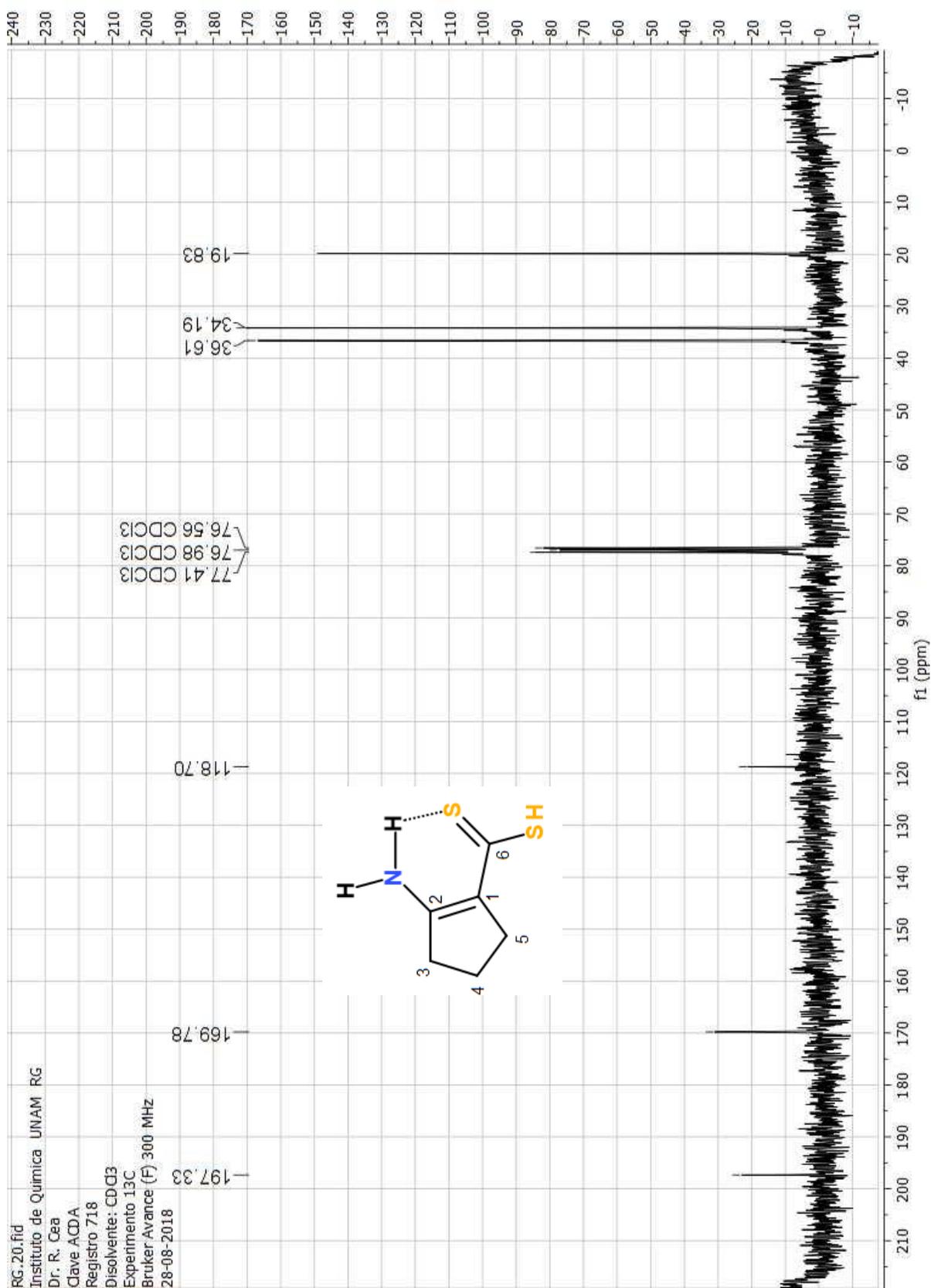
Espectros de ACDA



RG.13.fid
 Instituto de Química UNAM RG
 Dr. R. Cea
 Clave ACDA
 Registro 718
 Disolvente: CDCl3
 Experimento 1H
 Bruker Avance (F) 300 MHz
 28-08-2018

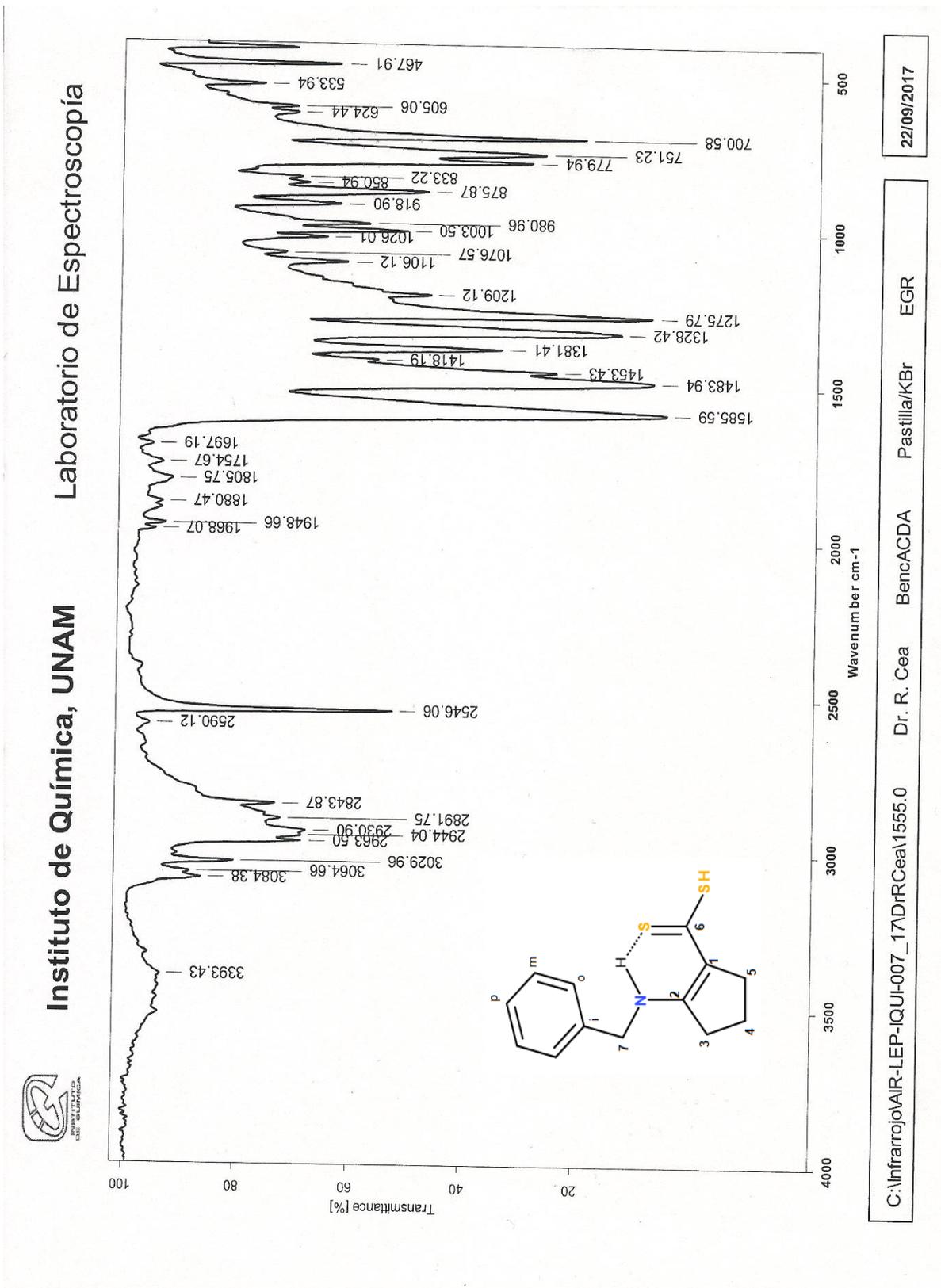


Espectro 2. RMN de ¹H del ácido-2-amino-1-ciclopentén-1-carbodioico (ACDA).



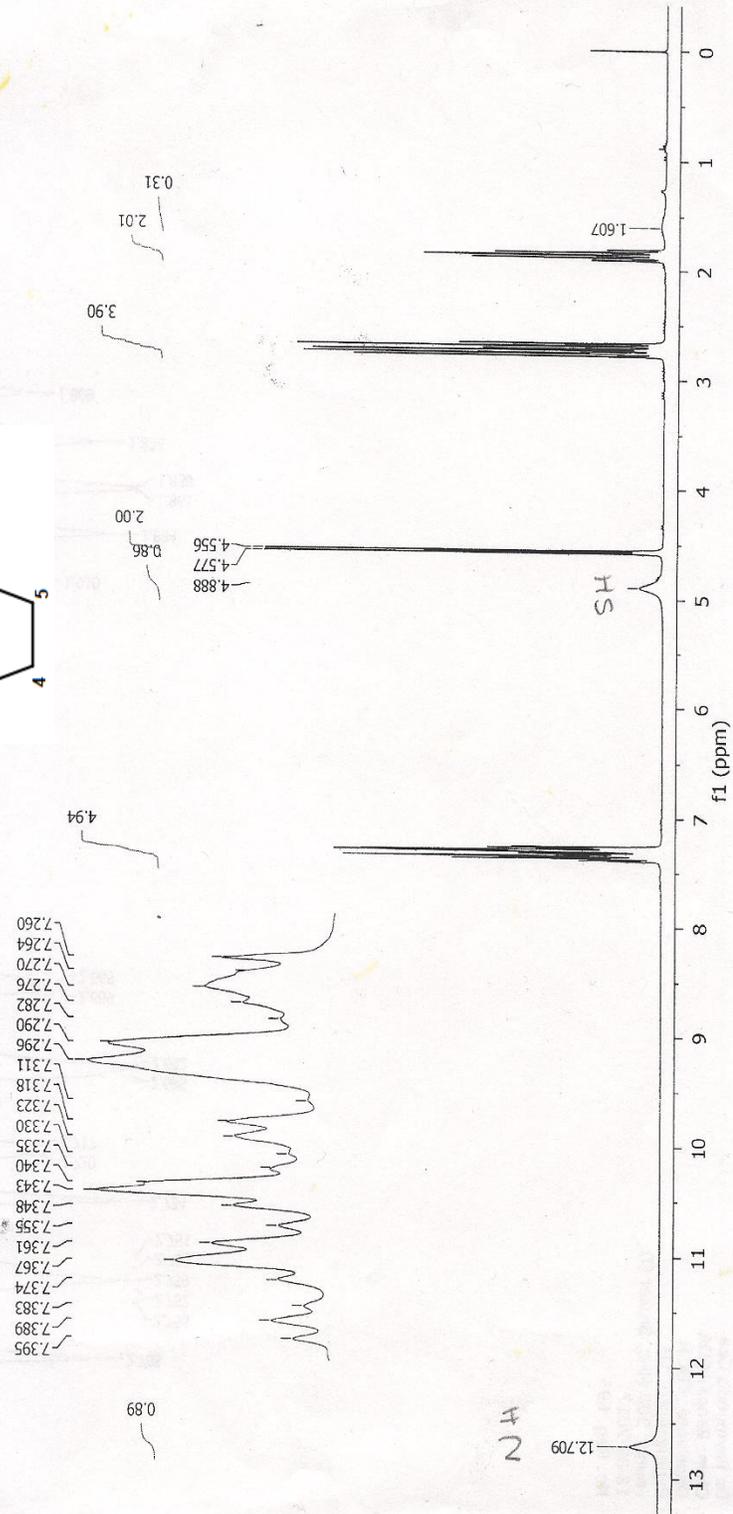
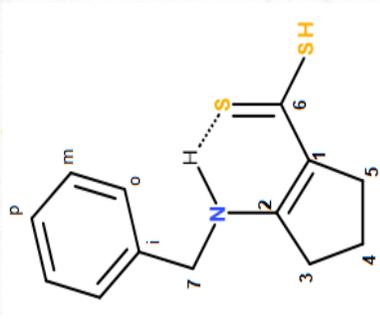
Espectro 32. RMN de ¹³C del ácido-2-amino-1-ciclopentén-1-carbodioico (ACDA).

Espectros de BzACDA



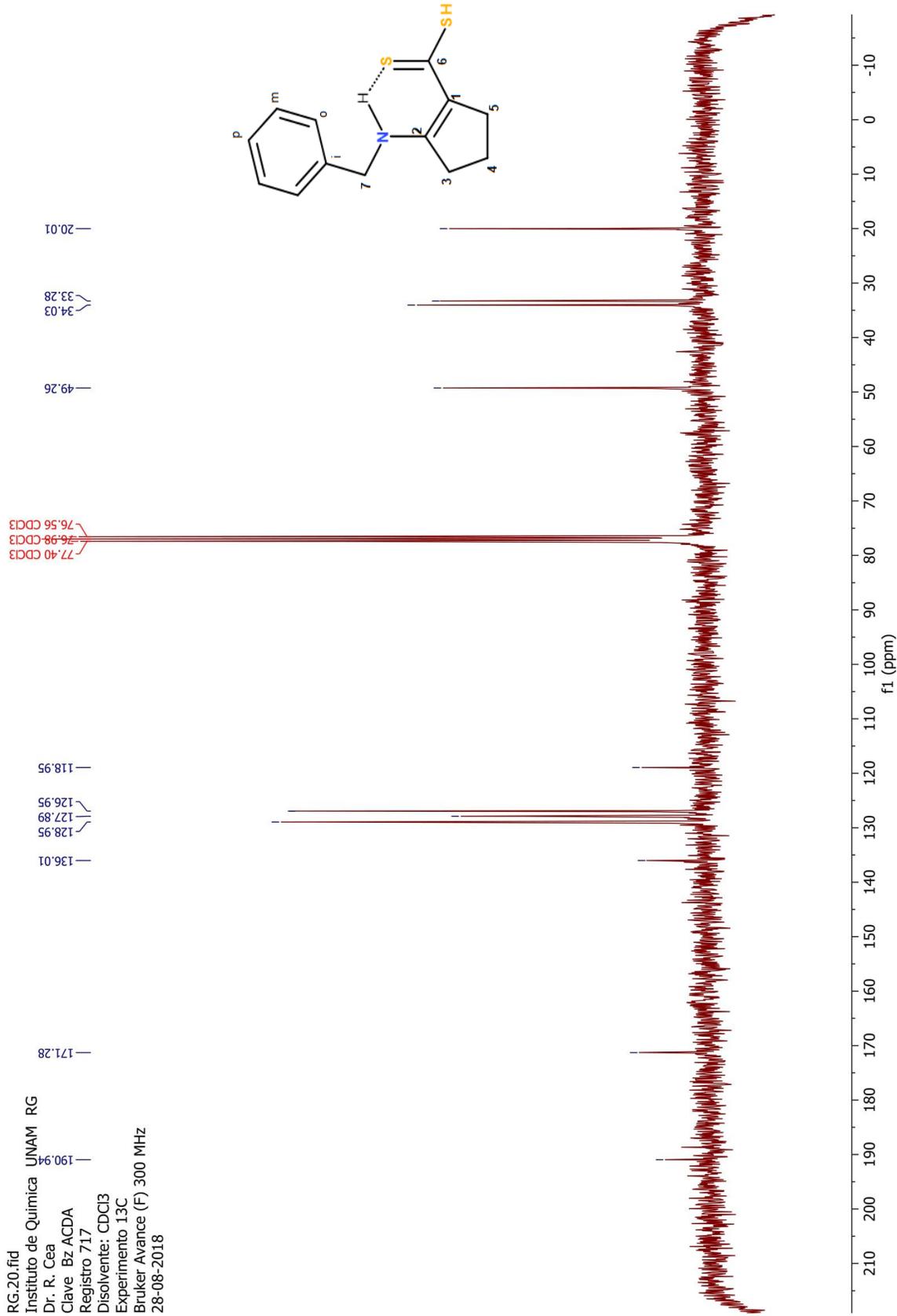
Espectro 4. IR del Ácido 2-[N-bencil(amino)]-1-ciclopenteno-1-carbodioico (BzACDA).

UNAM, INSTITUTO DE QUIMICA, apg
 Dr. Raymundo Cea
 Clave: Bencil ACDA
 Disolvente: CDCl3
 Experimento: 1H
 Fourier, 300 MHz, BRUKER (1)
 18-08-2017
 No. Reg. 0895



Espectro 5. RMN de ^1H del Ácido 2-[N-bencil(amino)]-1-ciclopentén-1-carbodioico (BzACDA).

RG.20.fid
Instituto de Química UNAM RG
Dr. R. Cea
Clave Bz ACDA
Registro 717
Disolvente: CDCl₃
Experimento 13C
Bruker Avance (F) 300 MHz
28-08-2018



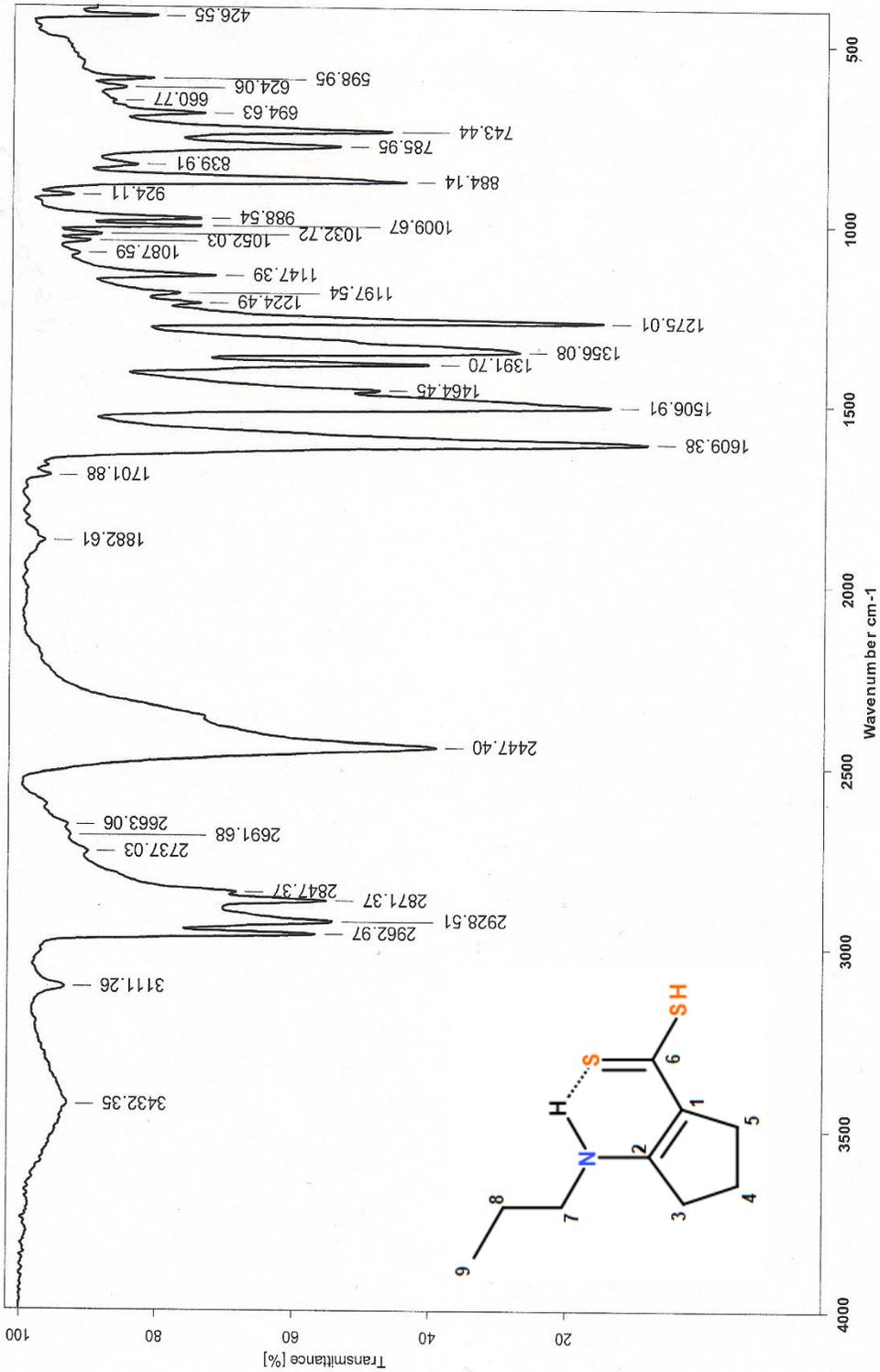
Espectro 6. RMN de ¹³C del Ácido 2-[N-bencil(amino)]-1-ciclopentén-1-carboxílico (BzACDA).

Espectros de PropACDA



Instituto de Química, UNAM

Laboratorio de Espectroscopía

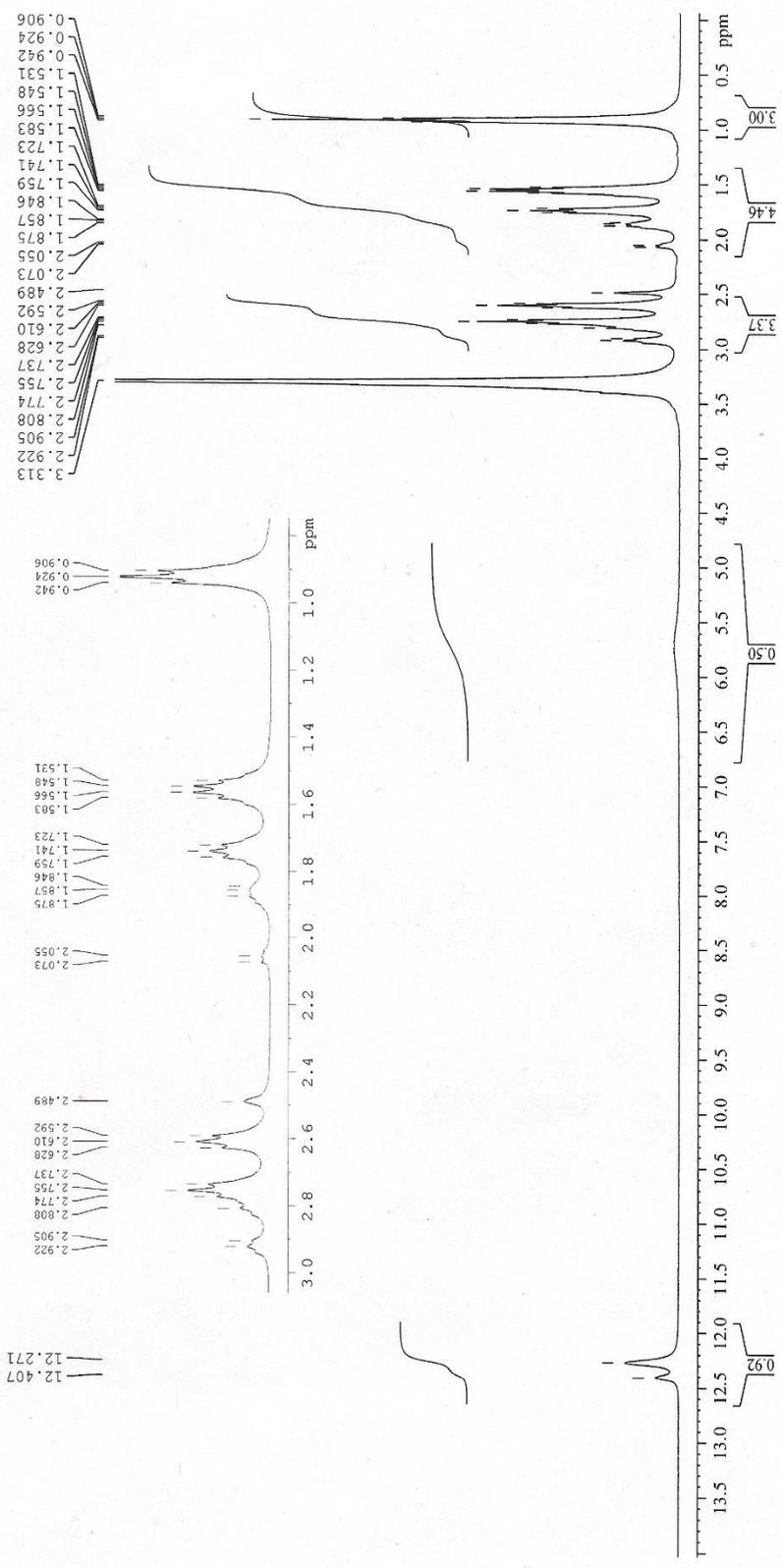
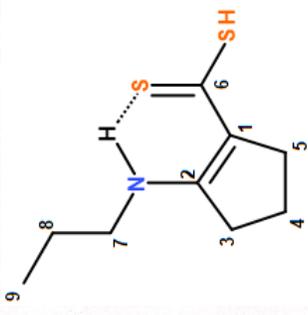


22/09/2017

C:\Infrarojo\AIR-LEP-IQU-007_17\DrR\DrR\1557.0 Dr. R. Cea PRACDA Pastilla/KBr EGR

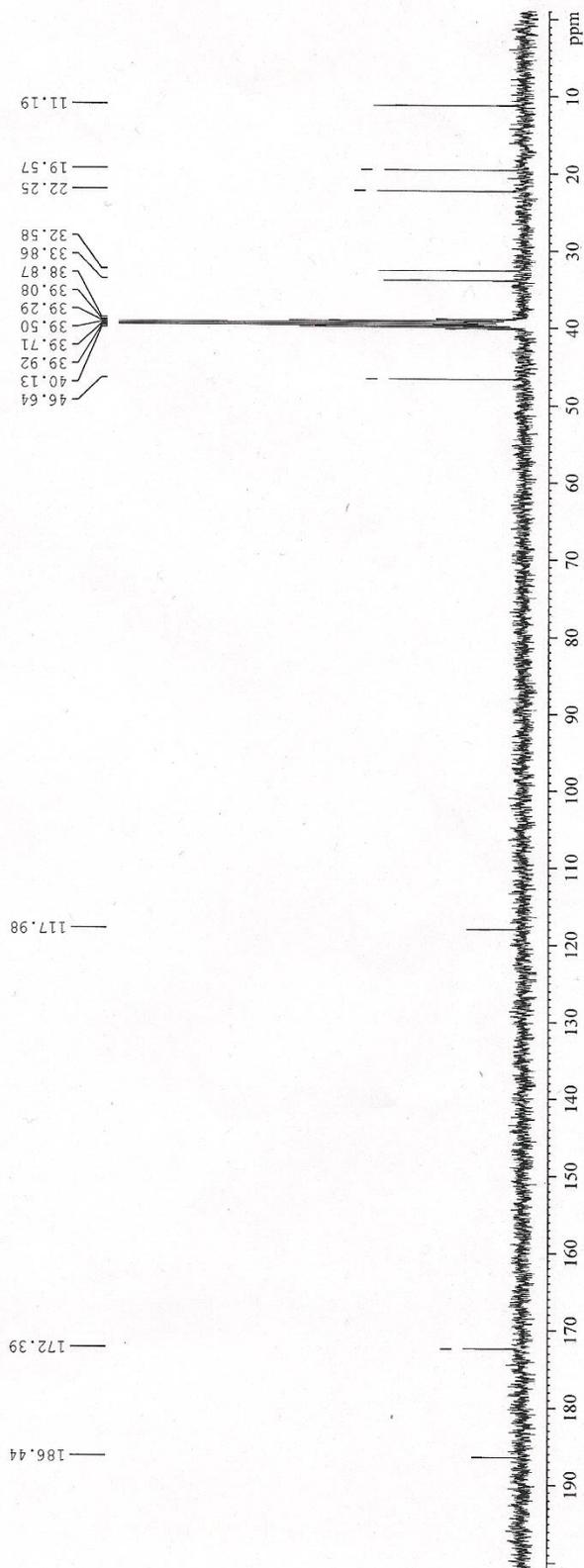
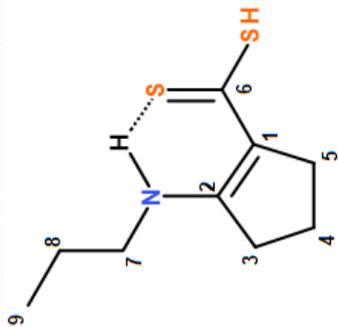
Espectro 7. IR del Ácido 2-[N-propil(amino)]-1-ciclopentén-1-carbodioico (PropACDA).

Instituto de Química, UNAM/ E. Huerta
 Dr. K. Cea
 Clave: PropACDA
 Disolvente: DMSO-d6
 Hidrogeno-1
 Bruker Avance III (H)
 2-03-18
 No. de registro: 0160



Espectro 8. RMN de ¹H del Ácido 2-[N-propil(amino)]-1-ciclopentén-1-carbodioico (PropACDA).

Instituto de Química, UNAM/ E. Huerta
Dr. R. Cea
Clave: PropACDA
Disolvente: DMSO-d6
Carbono-13
Bruker Avance III 400 MHz (H)
2-03-18
No. de registro: 0160



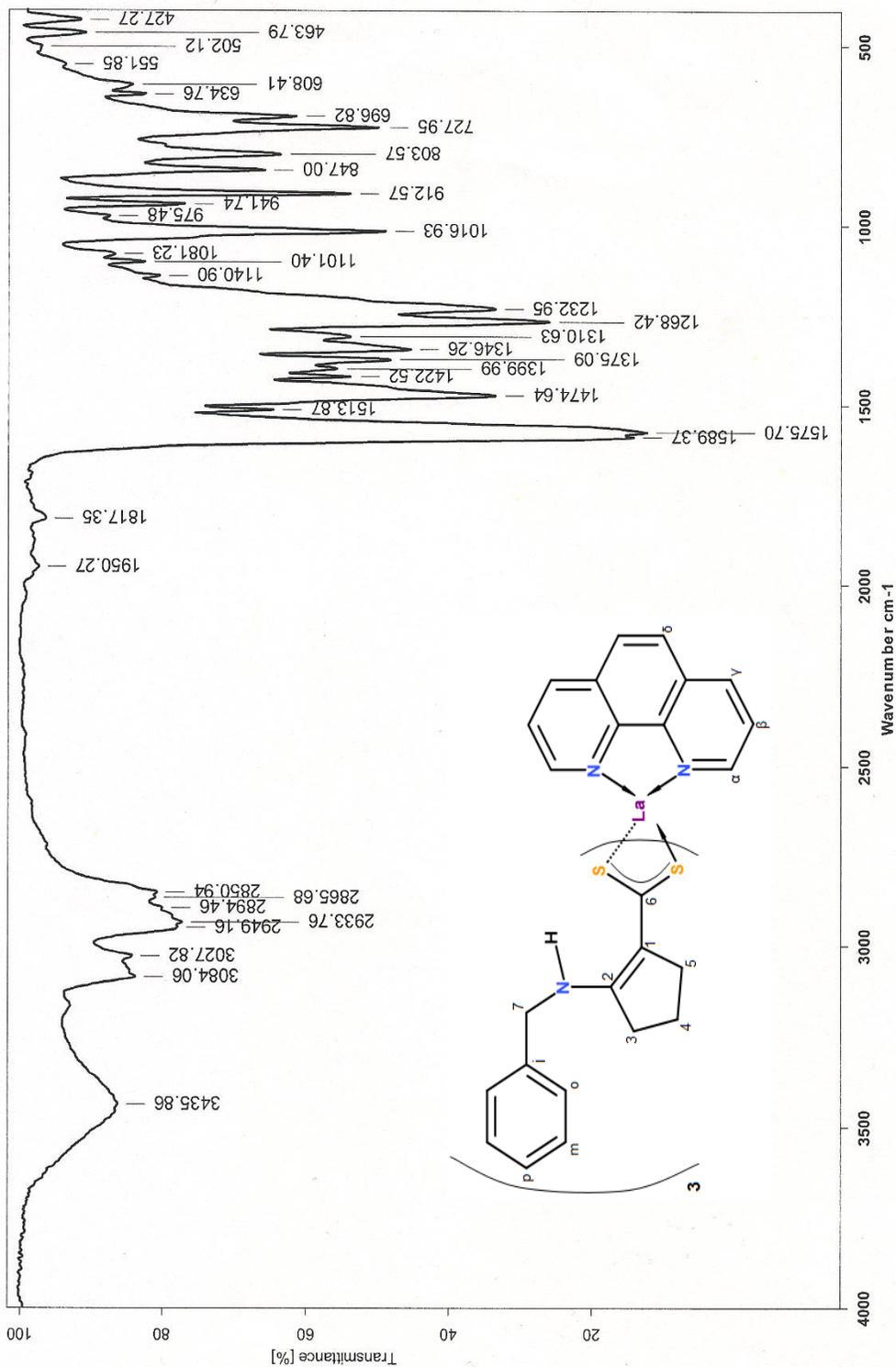
Espectro 9. RMN de ^{13}C del Ácido 2-[N-propil(amino)]-1-ciclopentén-1-carbodioico (PropACDA).

Espectros de LaBzACDAfen



Instituto de Química, UNAM

Laboratorio de Espectroscopía

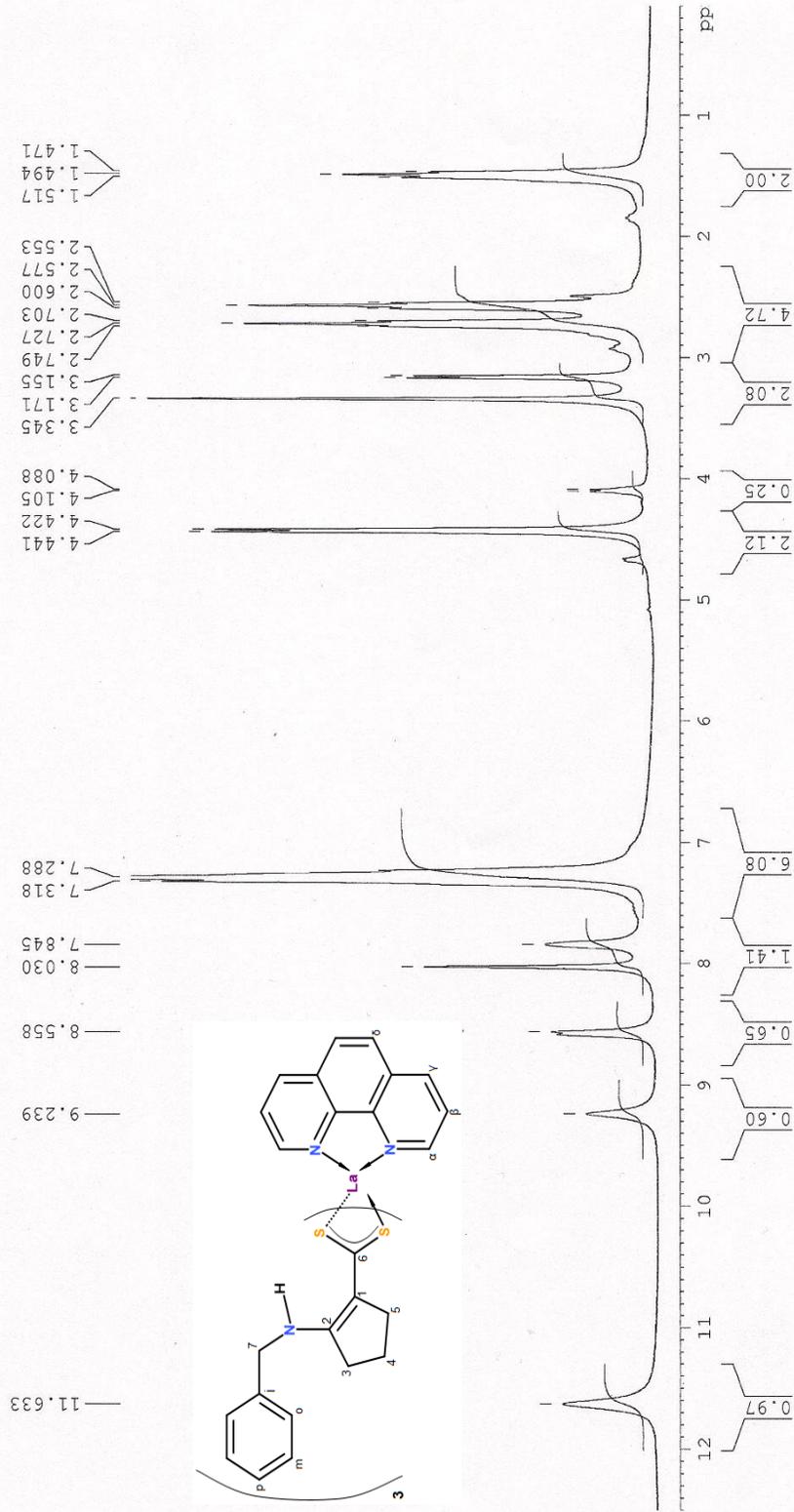


22/09/2017

C:\Infrarrojo\AIR-LEP-IQU-007_17\DrRCea\1558.0 Dr. R. Cea LaBzACDAfen Pastilla/KBr EGR

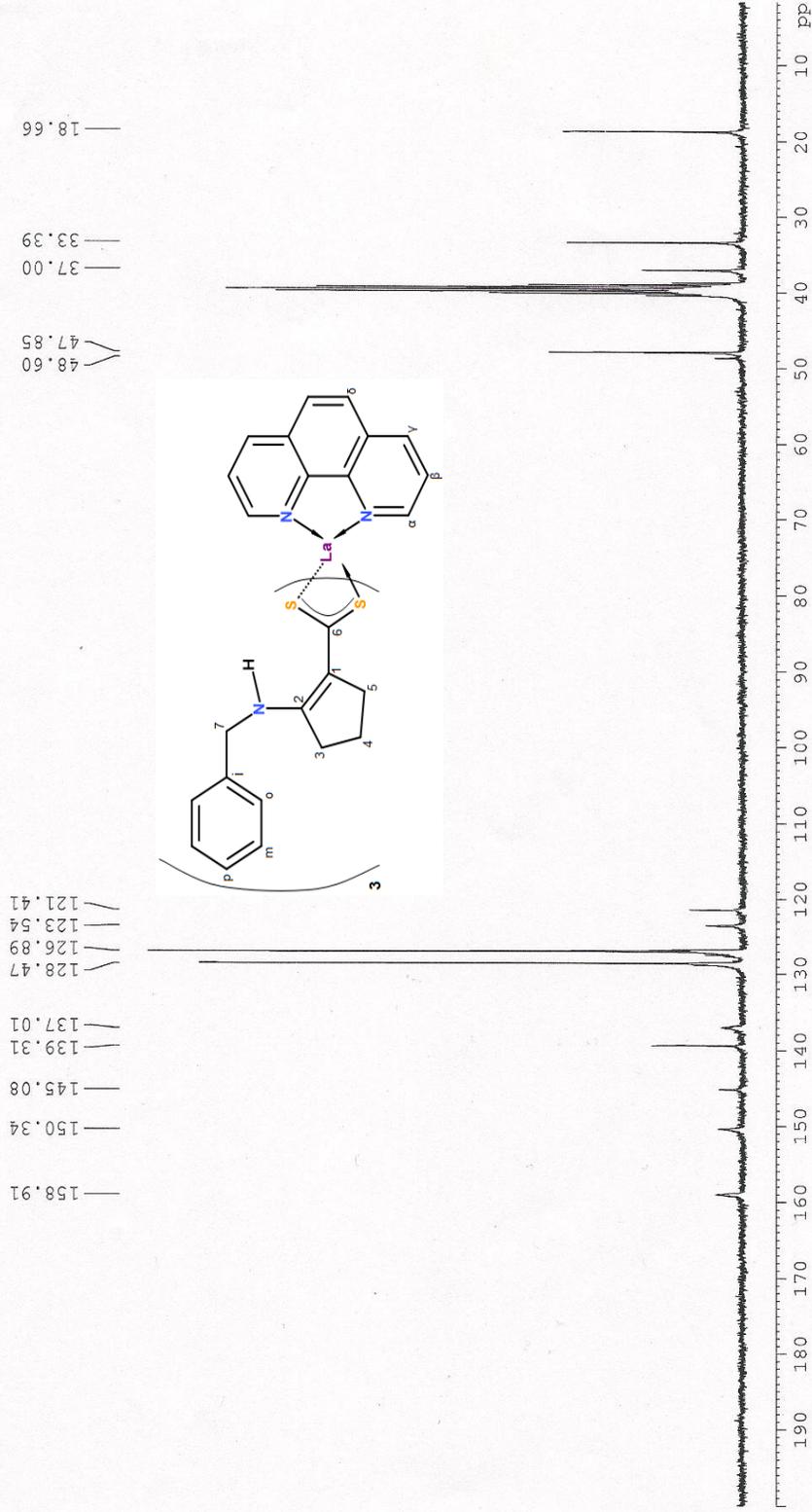
Espectro 10. IR del complejo tris{2-[N-bencil(amino)]-1-ciclopentén-1-carbodioato}-1,10-fenantrolina de lantano(III). La(BzACDA)₃(fen), LaBzACDAfen.

Instituto de Química UNAM RG
 Dr. R. Cea
 Clave : LaBcACDAfen(2)
 No Registro 1029
 Disolvente: DMSO
 Experimento 1H
 Bruker Avance 300 MHz
 13-09-17



Espectro 11. RMN de ¹H del complejo tris{2-[N-bencil(amino)]-1-ciclopentén-1-carbodioato}-1,10- fenantrolina de lantano(III). La(BzACDA)₃(fen), LaBzACDAfen.

Instituto de Quimica UNAM RG
 Dr. R. Cea
 Clave : LaBzACDAfen(2)
 No Registro 1029
 Disolvente: DMSO
 Experimento 13C
 Bruker Avance (F) 300 MHz
 13-09-2017



Espectro 12. RMN de ¹³C del complejo tris{2-[N-bencil(amino)]-1-ciclopentén-1-carbodioato}-1,10- fenantrolina de lantano(III). La(BzACDA)₃(fen), LaBzACDAfen.

Display Report

Analysis Info

Sample Name LaBzACDAfen
No de registro 180206-cor-04
Descripción

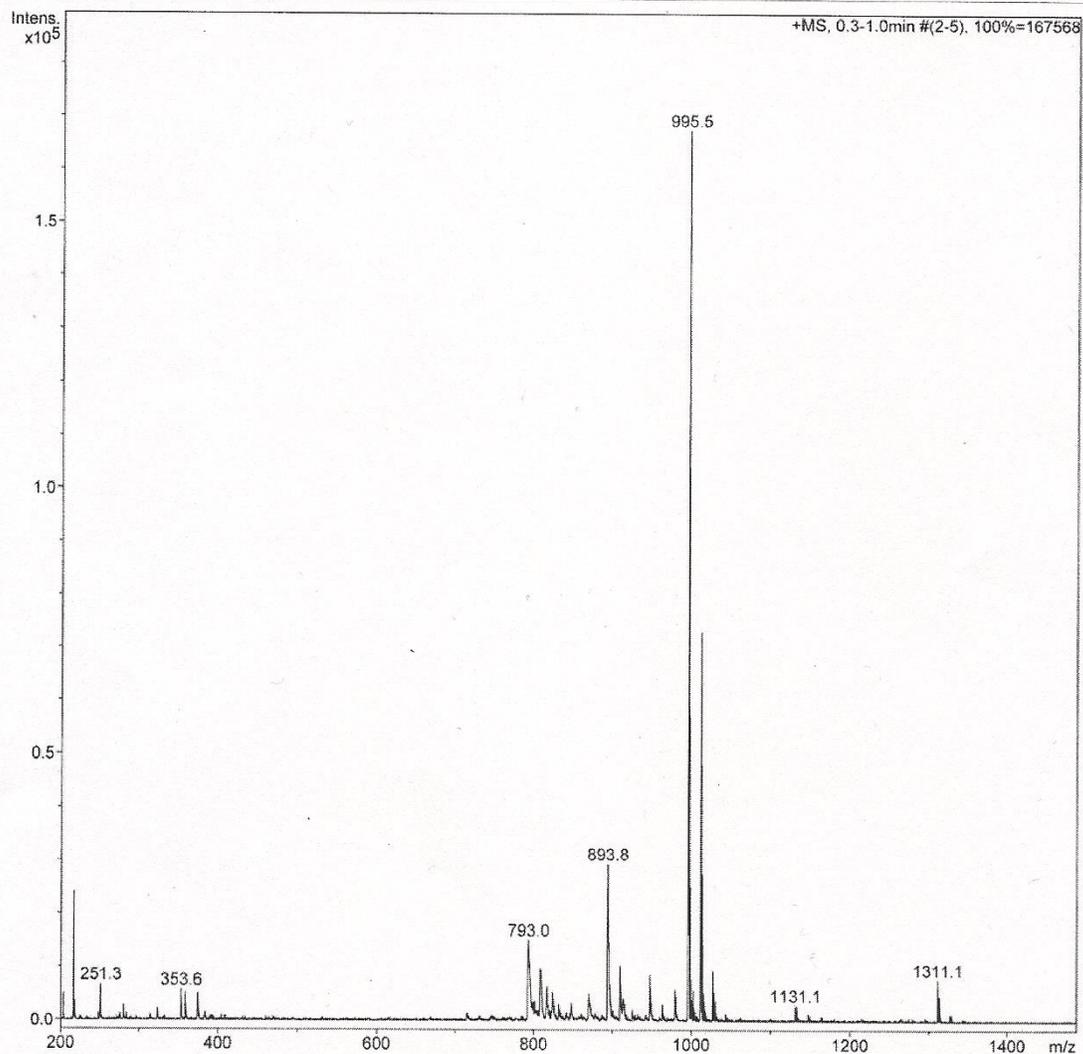
Acquisition Date 20/02/2018 11:30:57 a.m.

Operator Carmen Marquez
Instrument esquire6000

Archivo D:\Data\cor\cor00202.d

Acquisition Parameter

Ion Source Type	ESI	Scan Begin	200 m/z	Alternating Ion Polarity	off
Mass Range Mode	Std/Normal	Scan End	40.0 Volt	Scan End	2500 m/z
Capillary Exit	162.8 Volt	Skim 1	40.0 Volt	Trap Drive	105.2
Accumulation Time	1966 μ s	Averages	10 Spectra	Auto MS/MS	off



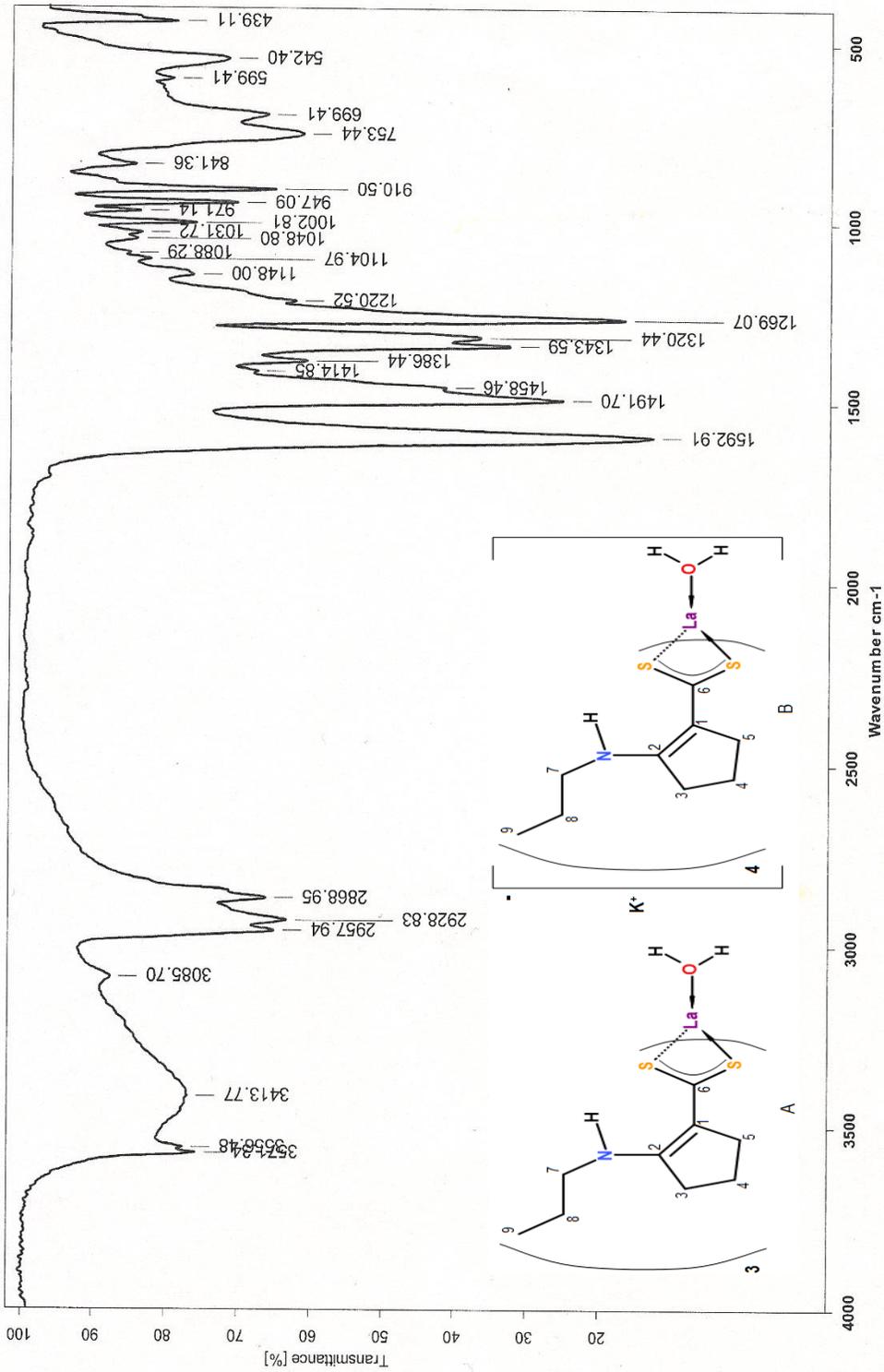
Espectro 13. Masas de ESI(+) del complejo tris{2-[N-bencil(amino)]-1-ciclopentén-1-carboditioato}-1,10- fenantrolina de lantano(III). La(BzACDA)₃(fen), LaBzACDAfen.

Espectros de LaPropACDA



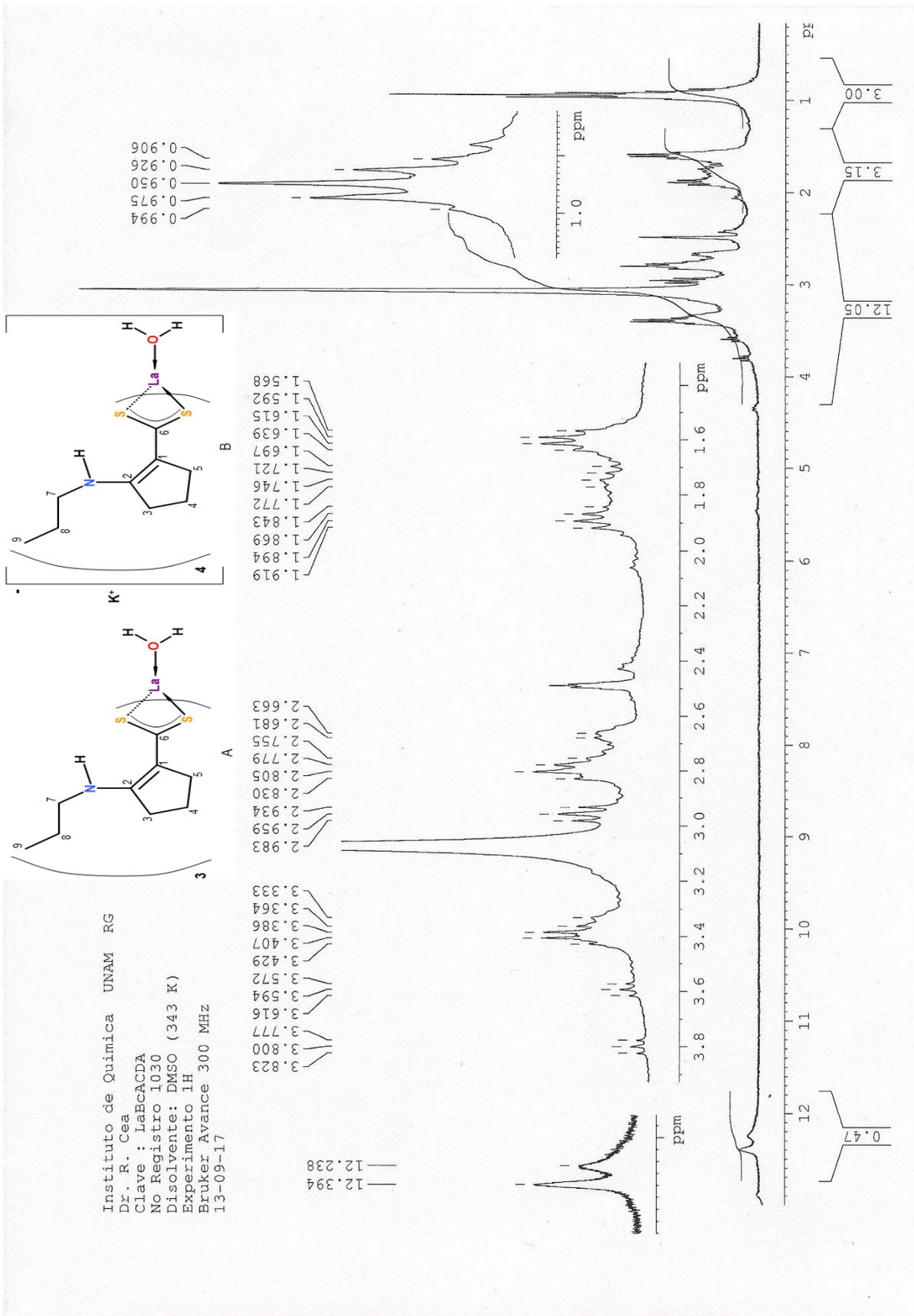
Instituto de Química, UNAM

Laboratorio de Espectroscopía



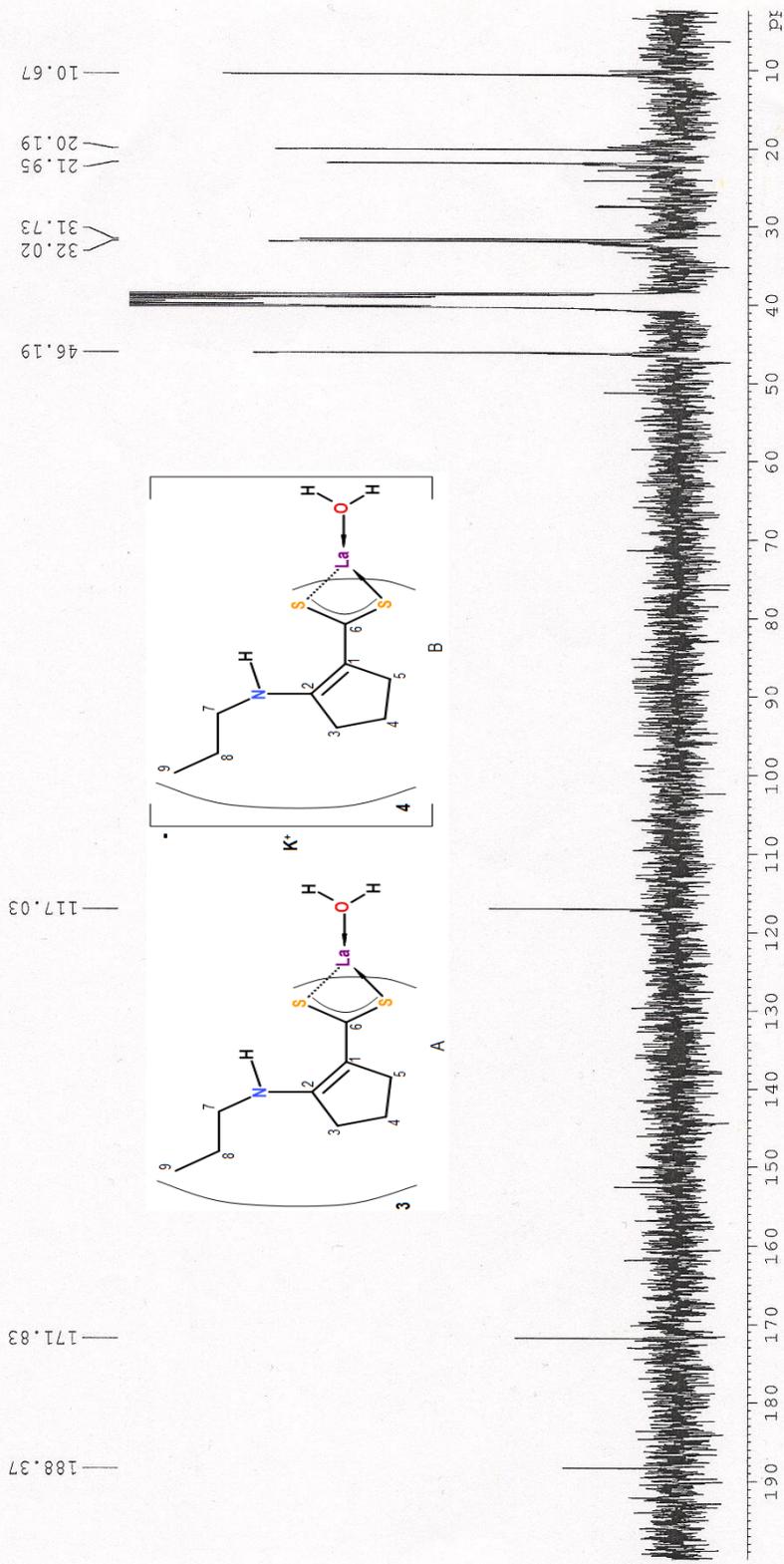
C:\Infrarrojo\AIR-LEP-IQUI-007_17\DrR\LaPropACDA\1554.0 Dr. R. Cea LaPrACDA Pastilla/KBr EGR 22/09/2017

Espectro 14. IR del complejo acuoctris{2-[N-propil(amino)]-1-ciclopentén-1-carbodioato} de lantano(III).
 $\text{La}(\text{BzACDA})_3(\text{H}_2\text{O})$; o acuoctetakis{2-[N-propil(amino)]-1-ciclopentén-1-carbodioato}-lantanoato(III) de potasio.
 $\text{K}[\text{La}(\text{BzACDA})_4(\text{H}_2\text{O})]$, LaPropACDA.



Espectro 15. RMN de ^1H del complejo acuatris{2-[N-propil(amino)]-1-ciclopentén-1-carbodioato} de lantano(III). $\text{La}(\text{BzACDA})_3(\text{H}_2\text{O})$; o acuatetrakis{2-[N-propil(amino)]-1-ciclopentén-1-carbodioato}-lantanoato(III) de potasio. $\text{K}[\text{La}(\text{BzACDA})_4(\text{H}_2\text{O})]$, LaPropACDA.

Instituto de Química UNAM RG
 Dr. R. Cea
 Clave : LaBzACDA
 No Registro 1030
 Disolvente: DMSO
 Experimento 13C
 Bruker Avance (F) 300 MHz
 13-09-2017



Espectro 16. RMN de ^{13}C del complejo acuoctris{2-[N-propil(amino)]-1-ciclopentén-1-carbodioato} de lantano(III).
 $\text{La}(\text{BzACDA})_3(\text{H}_2\text{O})$; o acuoctetakis{2-[N-propil(amino)]-1-ciclopentén-1-carbodioato}-lantanoato(III) de potasio.
 $\text{K}[\text{La}(\text{BzACDA})_4(\text{H}_2\text{O})]$, LaPropACDA.

Display Report

Analysis Info

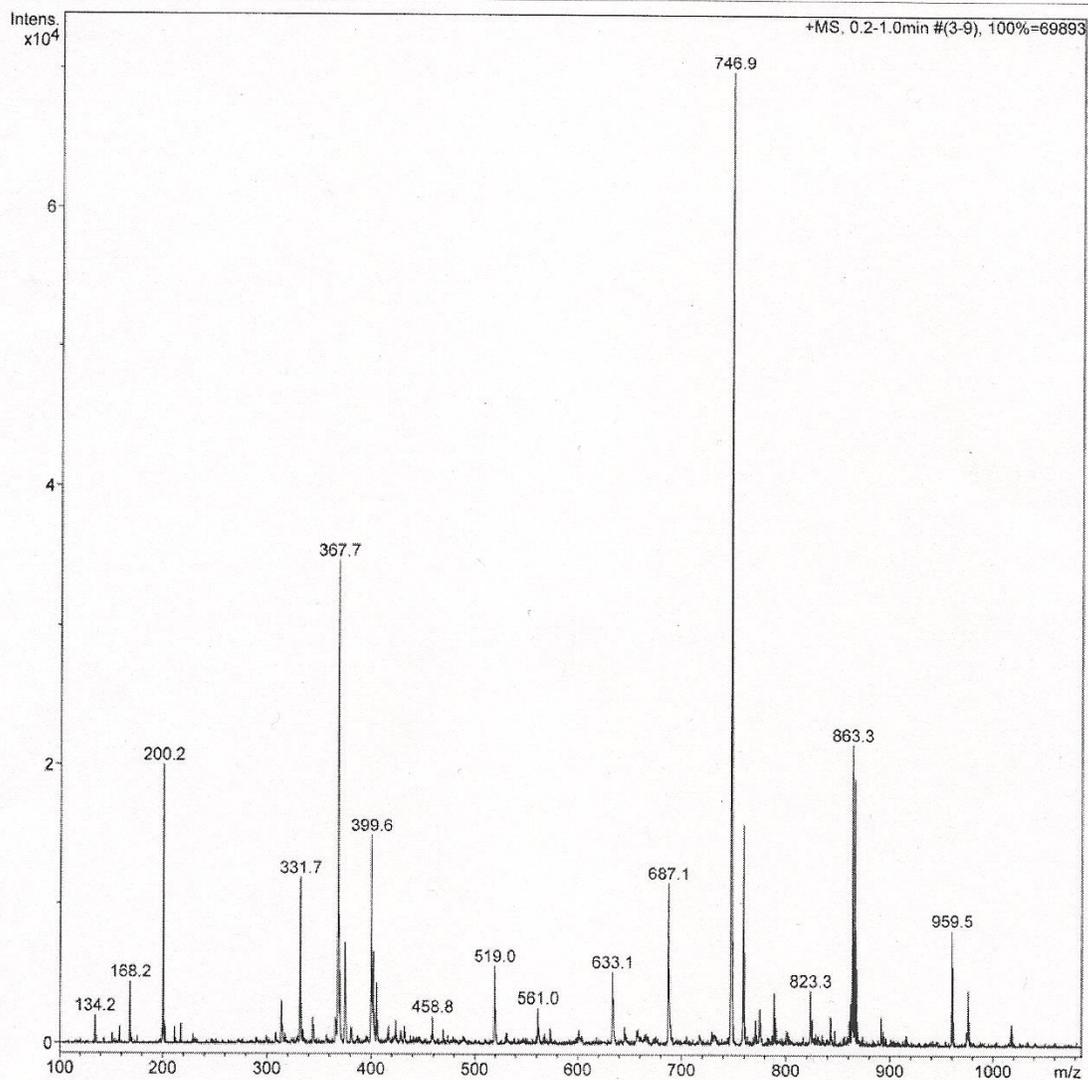
Sample Name LapropACDA
No de registro 180206-cor-02
Descripción
Archivo D:\Data\cor\cor00200.d

Acquisition Date 19/02/2018 06:04:48 p.m.

Operator Carmen Marquez
Instrument esquire6000

Acquisition Parameter

Ion Source Type	ESI	Scan Begin	100 m/z	Alternating Ion Polarity	off
Mass Range Mode	Std/Normal	Skim 1	40.0 Volt	Scan End	3000 m/z
Capillary Exit	140.9 Volt	Averages	5 Spectra	Trap Drive	82.2
Accumulation Time	3980 μ s			Auto MS/MS	off

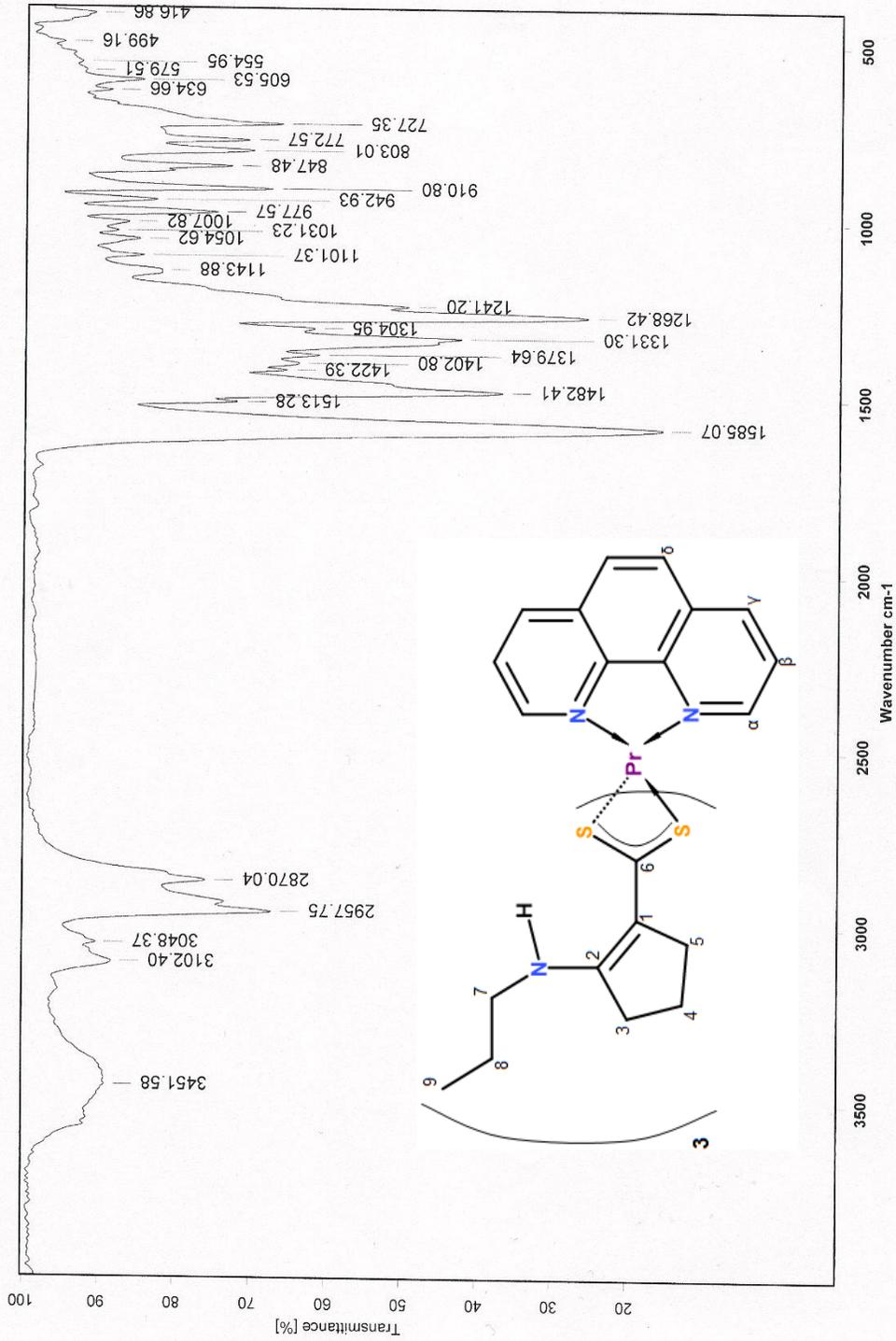


Espectro 17. Masas de ESI(+) del complejo acuotris{2-[N-propil(amino)]-1-ciclopentén-1-carboditioato} de lantano(III). La(BzACDA)₃(H₂O); o acuotetrakis{2-[N-propil(amino)]-1-ciclopentén-1-carboditioato}-lantanoato(III) de potasio. K[La(BzACDA)₄(H₂O)], LaPropACDA.

Espectros de PrPropACDAfen

Instituto de Química, UNAM Laboratorio de Espectroscopia

Instituto de Química, UNAM



C:\INFRARROJO\AIR-LEP-IQUI-007_17\DirCcea\2016.0 Dr. R. Cea PrpropACDAfen Pastilla/KBr MPOP 15/12/2017

Espectro 18. IR del complejo tris{2-[N-propil(amino)]-1-ciclopentén-1-carbodioato}-1,10-fenantrolina de praseodimio(III). Pr(PropACDA)₃(fen), PrPropACDAfen.

1 Single Pulse Experiment



Instituto de Química UNAM

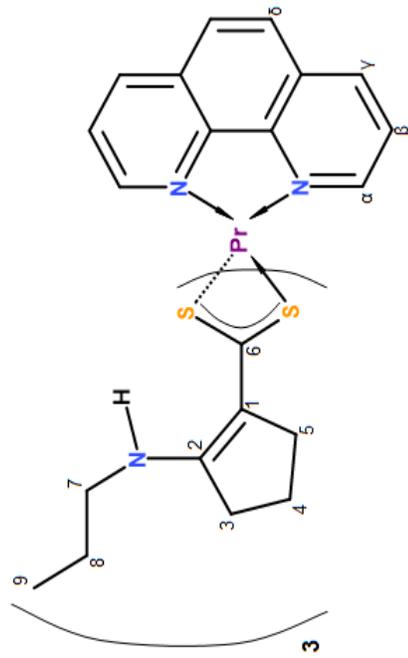
Dr. R. Cea

Clave: PrPropACDAfen

Disolvente: DMSO

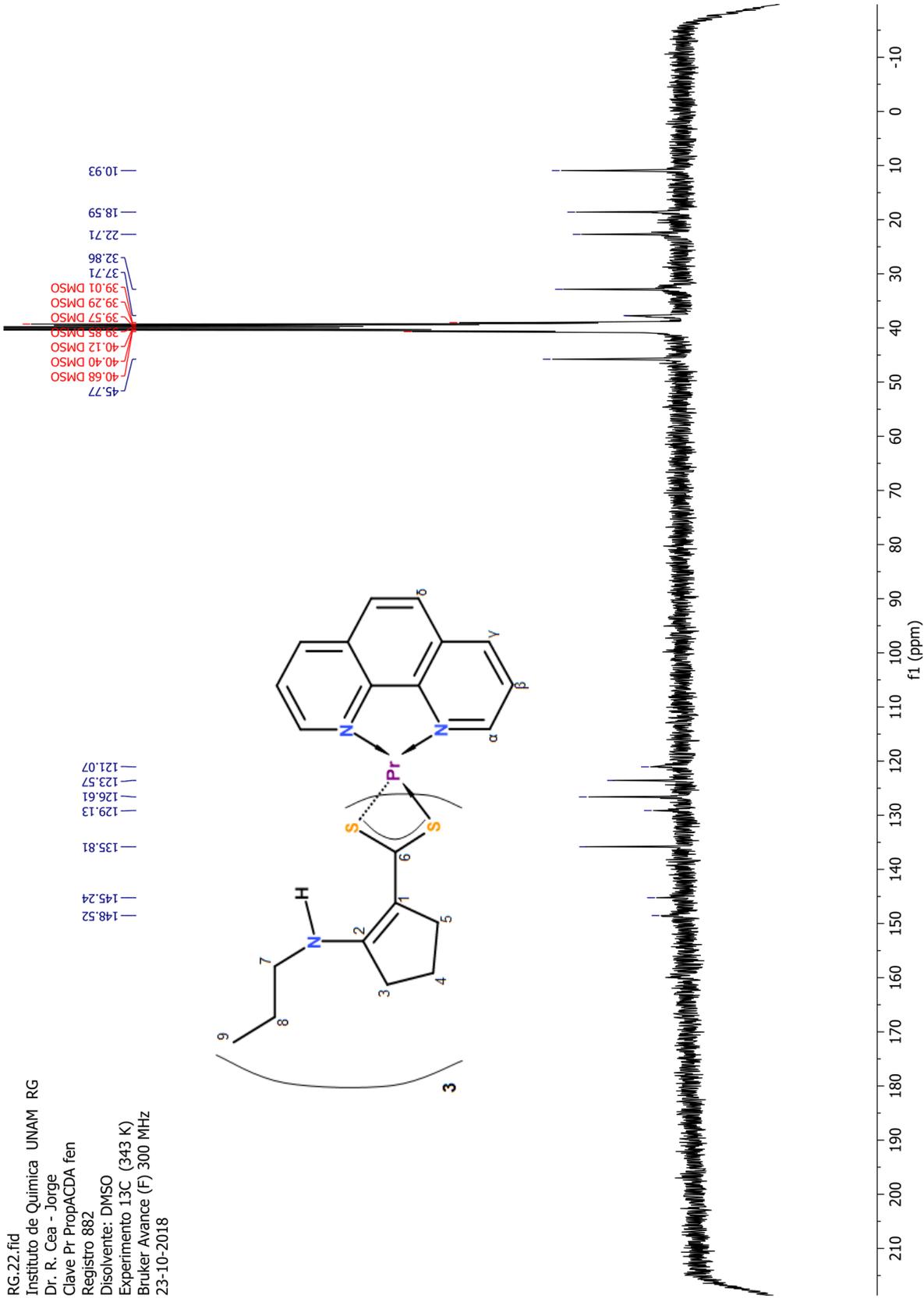
Experimento: 1H

300 MHz



Espectro 19. RMN de ^1H del complejo tris{2-[N-propil(amino)]-1-ciclopentén-1-carbodioato}-1, 10-fenantrolina de praseodimio(III). Pr(PropACDA)₃(fen), PrPropACDAfen.

RG.22.fid
 Instituto de Química UNAM RG
 Dr. R. Cea - Jorge
 Clave Pr PropACDA fen
 Registro 882
 Disolvente: DMSO
 Experimento 13C (343 K)
 Bruker Avance (F) 300 MHz
 23-10-2018



Espectro 20. RMN de ¹³C del complejo tris{2-[N-propil(amino)]-1-ciclopentén-1-carbodioato}-1,10-fenantrolina de praseodimio(III). Pr(PropACDA)₃(fen), PrPropACDAfen.

Display Report

Analysis Info

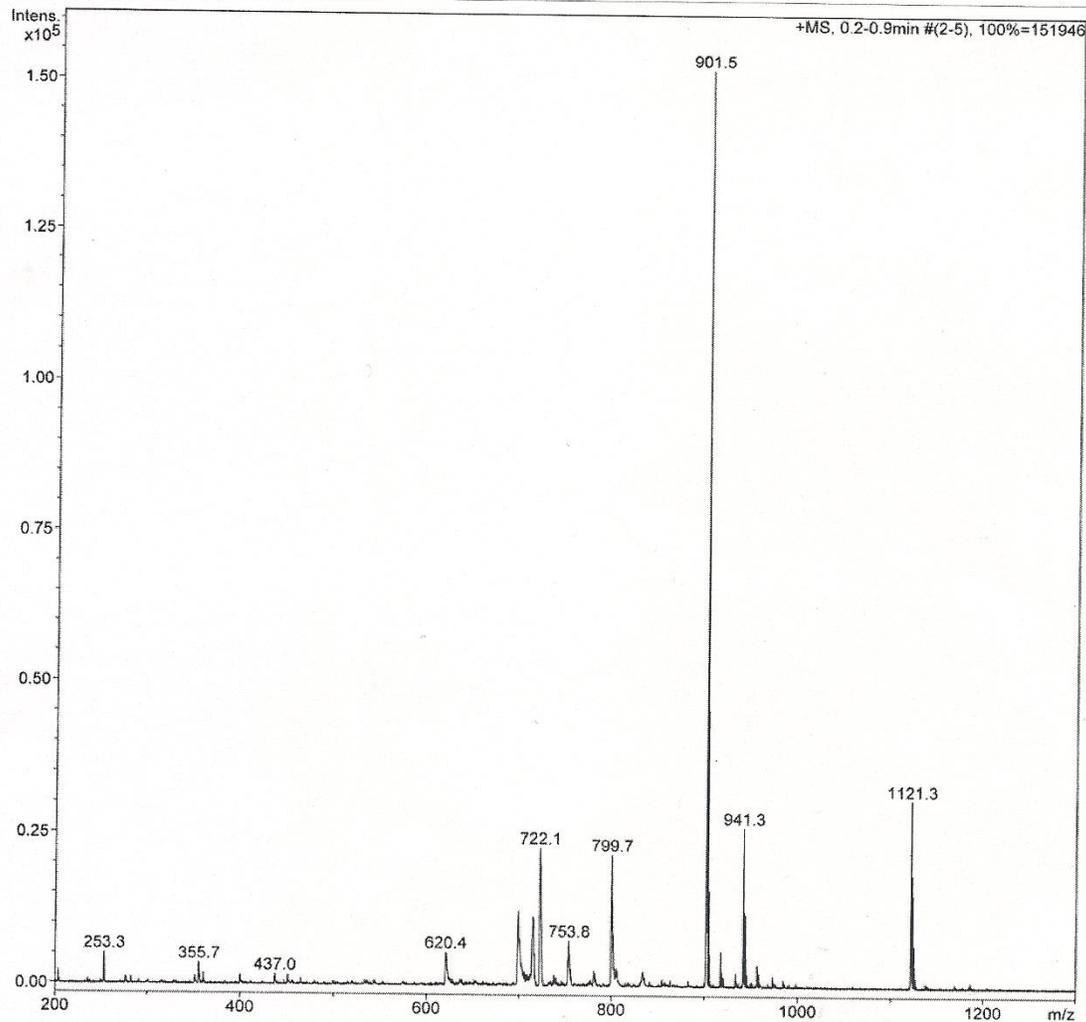
Sample Name PrPropACDAfen
No de registro 180206-cor-08 es la PrPropACDA fen
Descripción
Archivo D:\Data\cor\cor00204.d

Acquisition Date 20/02/2018 11:47:17 a.m.

Operator Carmen Marquez
Instrument esquire6000

Acquisition Parameter

Ion Source Type	ESI	Scan Begin	200 m/z	Alternating Ion Polarity	off
Mass Range Mode	Std/Normal	Skim 1	40.0 Volt	Scan End	2500 m/z
Capillary Exit	162.8 Volt	Averages	10 Spectra	Trap Drive	105.2
Accumulation Time	2443 μ s			Auto MS/MS	off



Bruker Daltonics DataAnalysis 3.2

printed: 20/02/2018 05:06:46 p.

Page 1 of 1

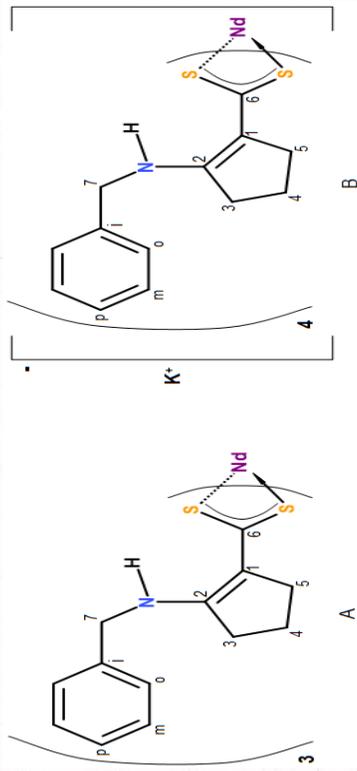
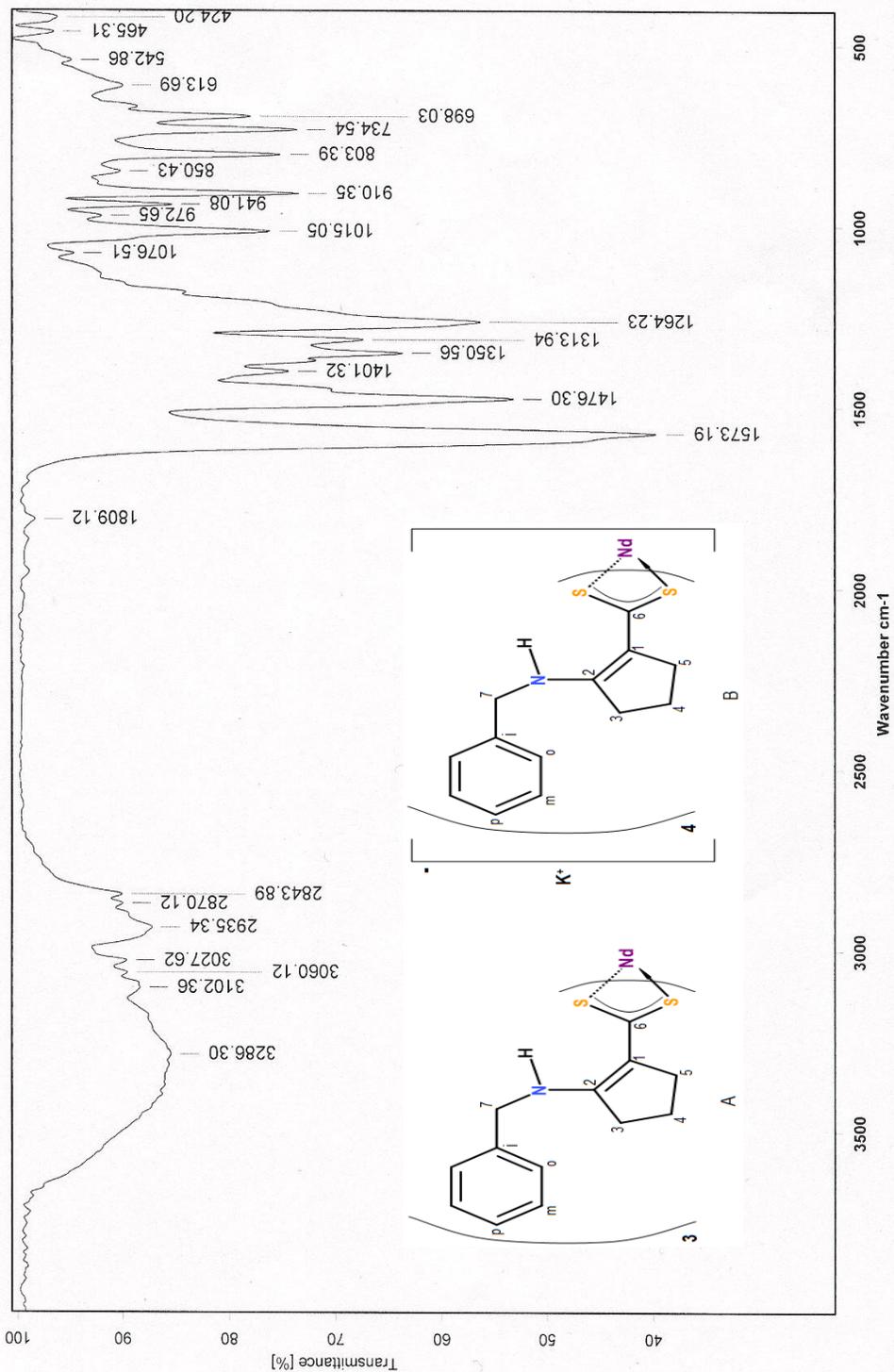
Espectro 21. Masas de ESI(+) del complejo tris{2-[N-propil(amino)]-1-ciclopentén-1-carboditioato}-1,10-fenantrolina de praseodimio(III). Pr(PropACDA)₃(fen), PrPropACDAfen.

Espectros de NdBzACDA



Instituto de Química, UNAM

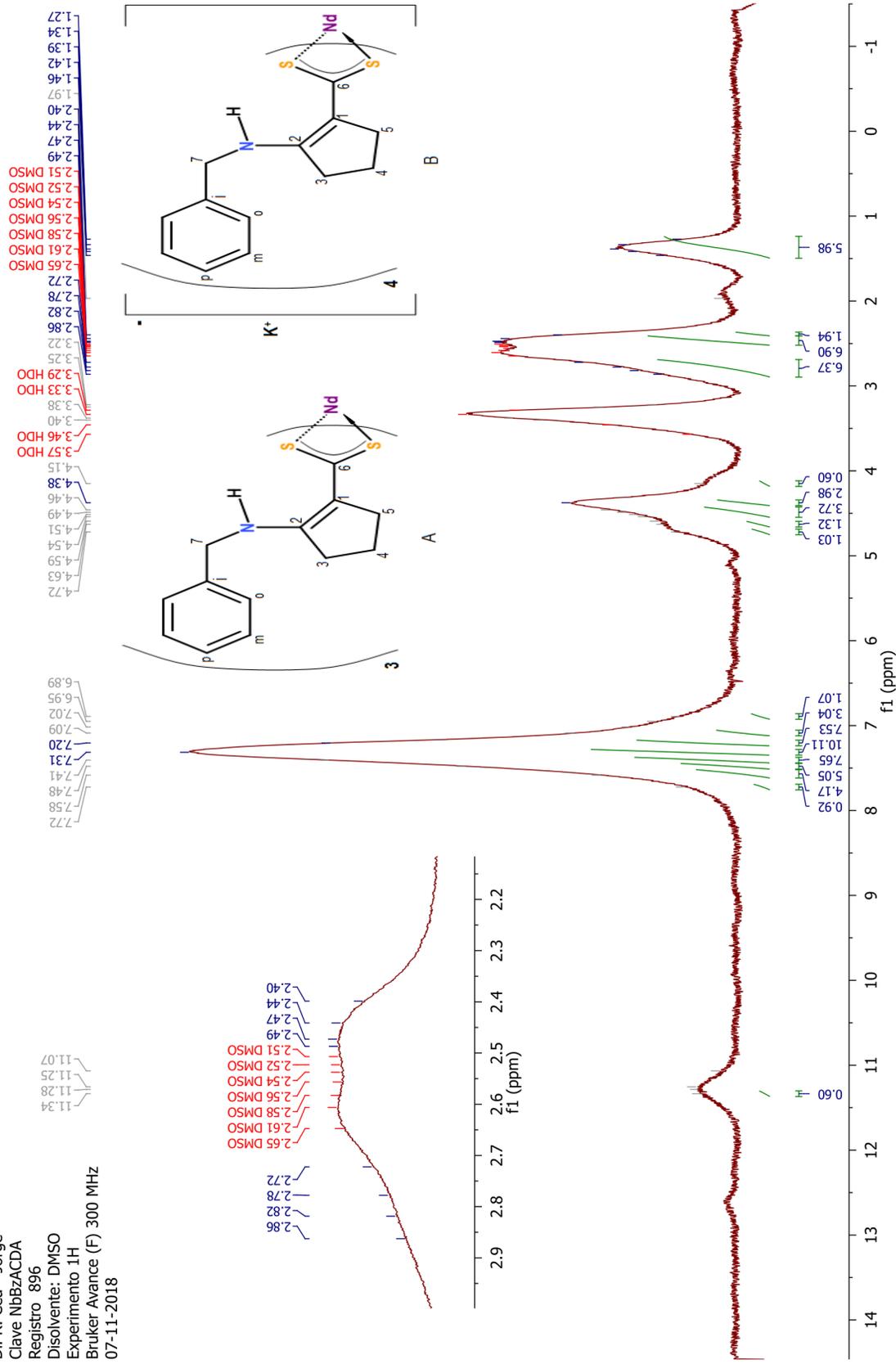
Laboratorio de Espectroscopía



C:\INFRARROJO\AIR-LEP-IQUI-007_17\DrRcea\2018.0 Dr. R. Cea NdBzACDA Pastilla/KBr MPOP 15/12/2017

Espectro 22. IR del complejo tris{2-[N-bencil(amino)]-1-ciclopentén-1-carbodioato} de neodimio(III). Nd(BzACDA)₃; o tetraakis{2-[N-bencil(amino)]-1-ciclopentén-1-carbodioato} de potasio. K[Nd(BzACDA)₄], NdBzACDA.

RG.3.fid
 Instituto de Química UNAM RG
 Dr. R. Cea - Jorge
 Clave NbBzACDA
 Registro 896
 Disolvente: DMSO
 Experimento 1H
 Bruker Avance (F) 300 MHz
 07-11-2018



Espectro 23. RMN de ^1H del complejo tris{2-[N-bencil(amino)]-1-ciclopentén-1-carbodioato} de neodimio(III).
 $\text{Nd}(\text{BzACDA})_3$; o tetrakis{2-[N-bencil(amino)]-1-ciclopentén-1-carbodioato}preaseodimioato(III) de potasio.
 $\text{K}[\text{Nd}(\text{BzACDA})_4]$, NdBzACDA .

Display Report

Analysis Info

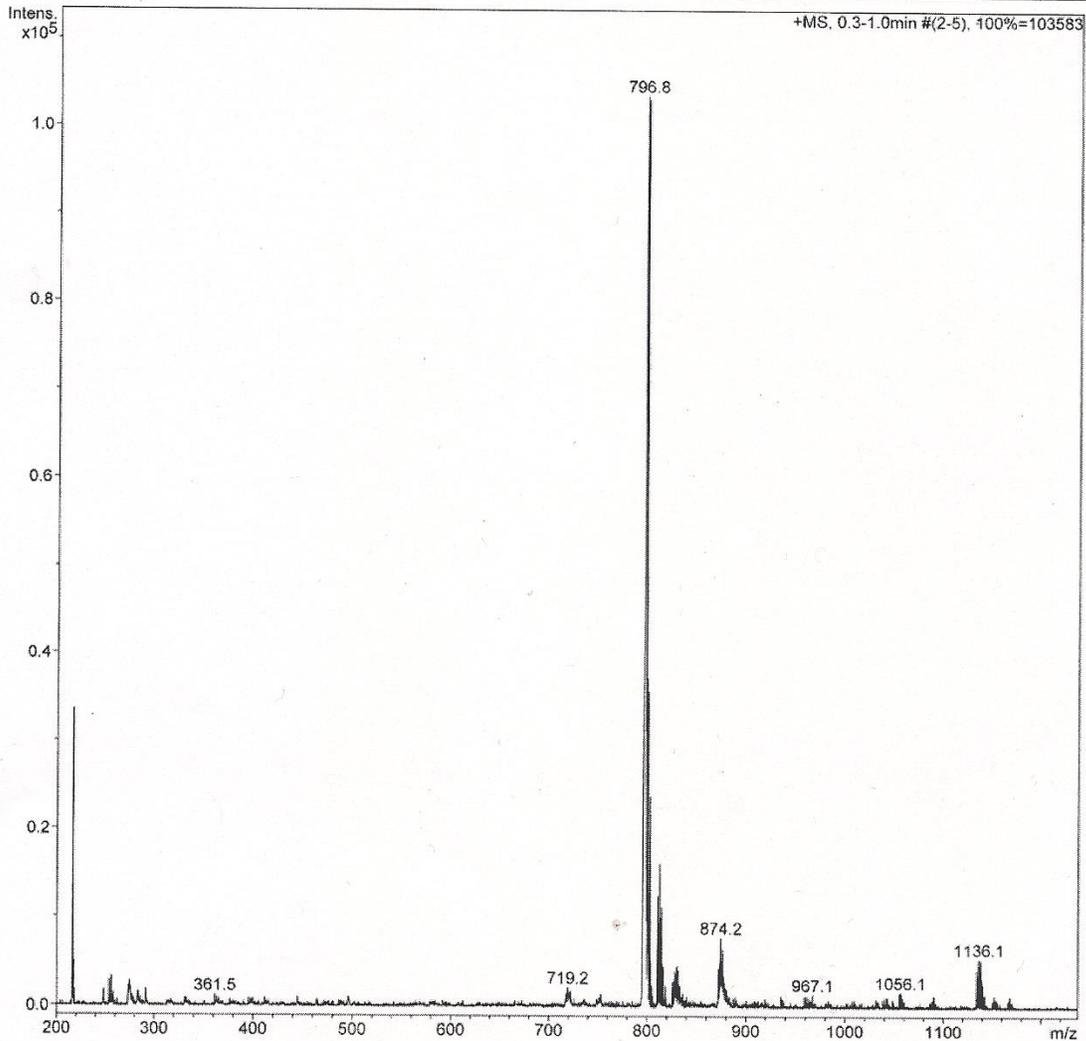
Sample Name NdBzACDA
No de registro 180206-cor-10
Descripción
Archivo D:\Data\cor\cor00210.d

Acquisition Date 20/02/2018 12:25:50 p.m.

Operator Carmen Marquez
Instrument esquire6000

Acquisition Parameter

Ion Source Type	ESI	Scan Begin	200 m/z	Alternating Ion Polarity	off
Mass Range Mode	Std/Normal	Skim 1	40.0 Volt	Scan End	2500 m/z
Capillary Exit	151.8 Volt	Averages	10 Spectra	Trap Drive	93.6
Accumulation Time	2145 μ s			Auto MS/MS	off



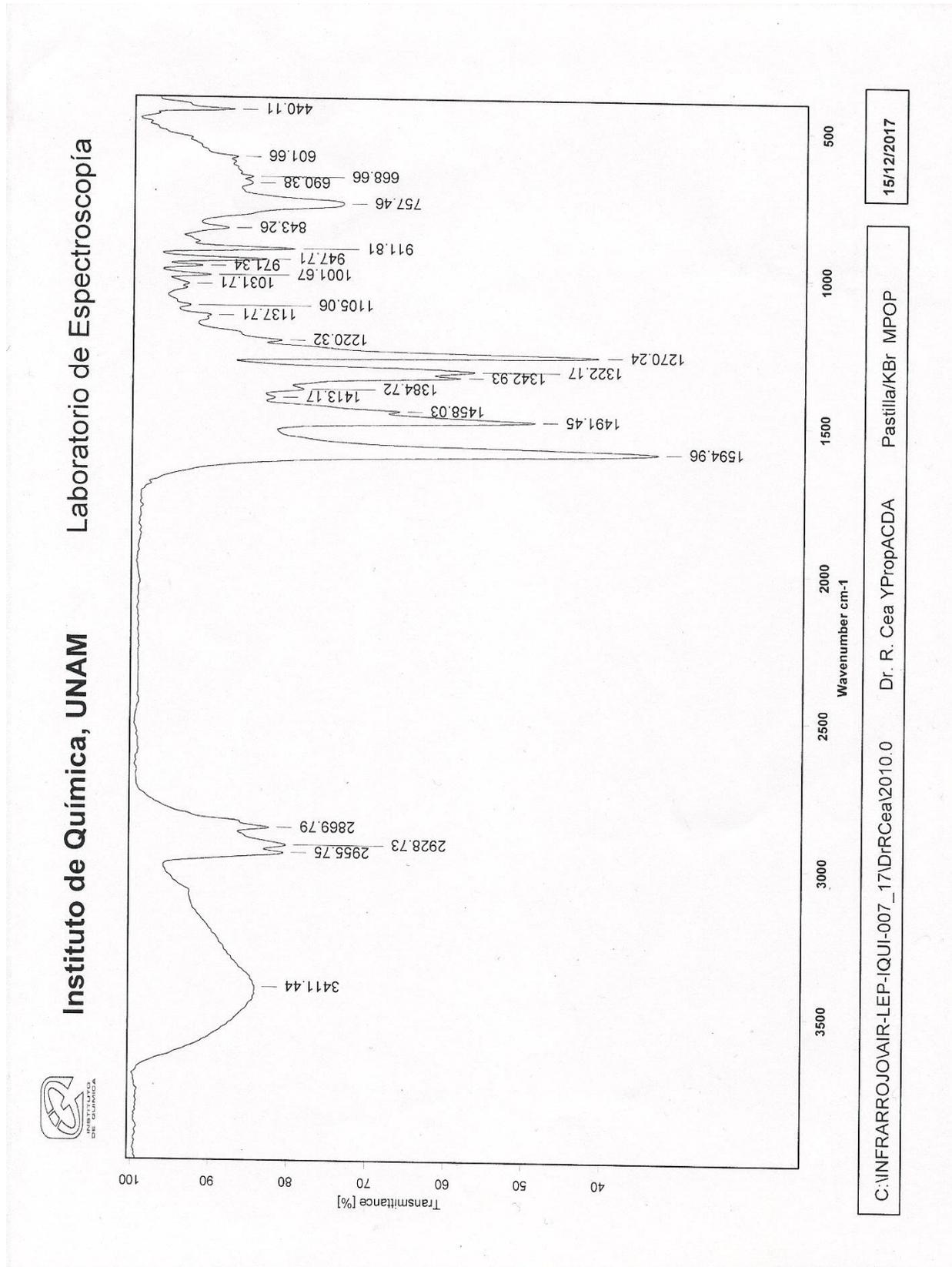
Bruker Daltonics DataAnalysis 3.2

printed: 20/02/2018 05:18:54 p.

Page 1 of 1

Espectro 24. Masas de ESI(+) del complejo tris{2-[N-bencil(amino)]-1-ciclopentén-1-carboditioato} de neodimio(III). Nd(BzACDA)₃; o tetrakis{2-[N-bencil(amino)]-1-ciclopentén-1-carboditioato}-preaseodimioato(III) de potasio. K[Nd(BzACDA)₄], NdBzACDA.

Espectros de YPropACDA

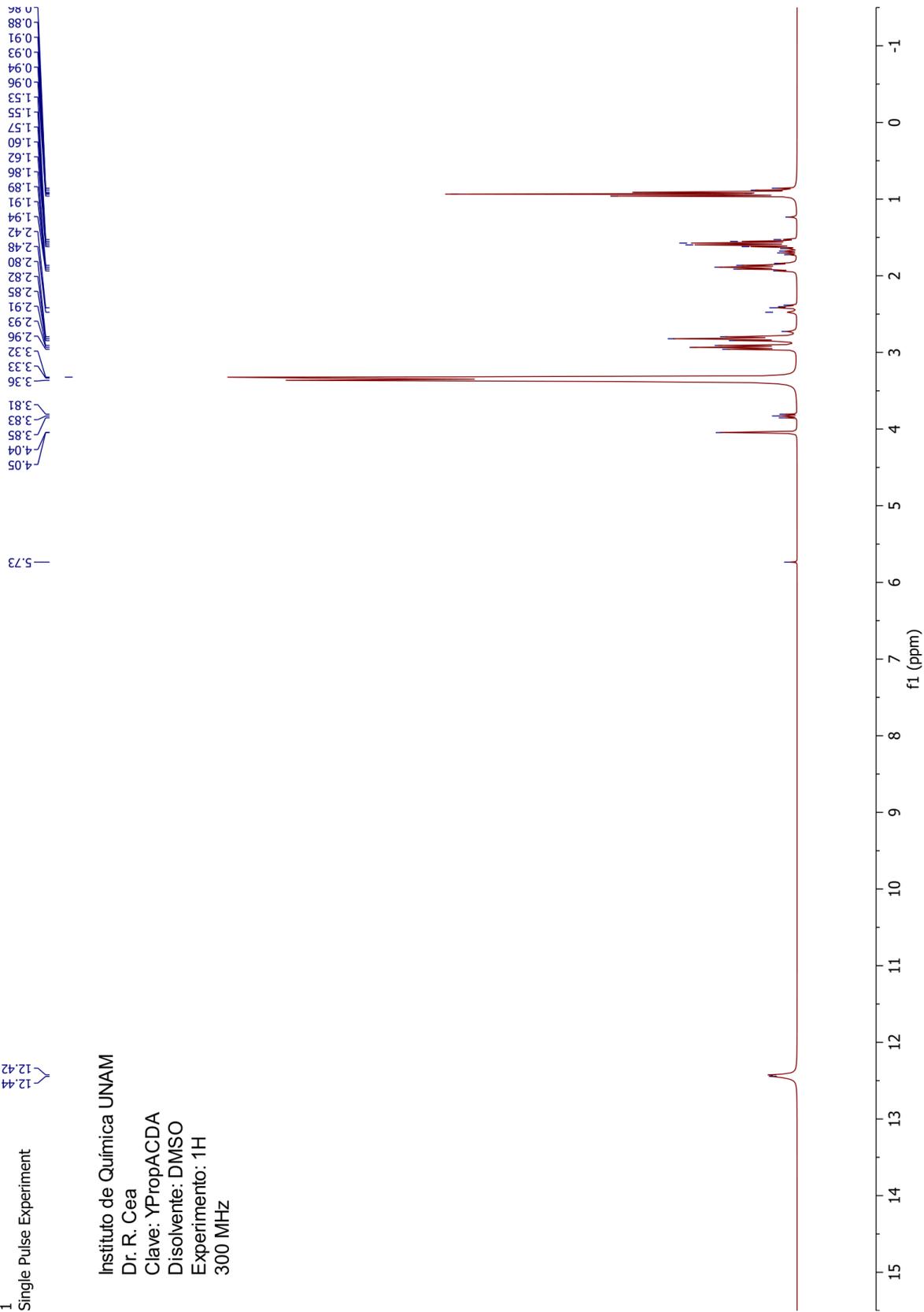


Espectro 25. IR del complejo YPropACDA.

1 Single Pulse Experiment

12.42
12.44

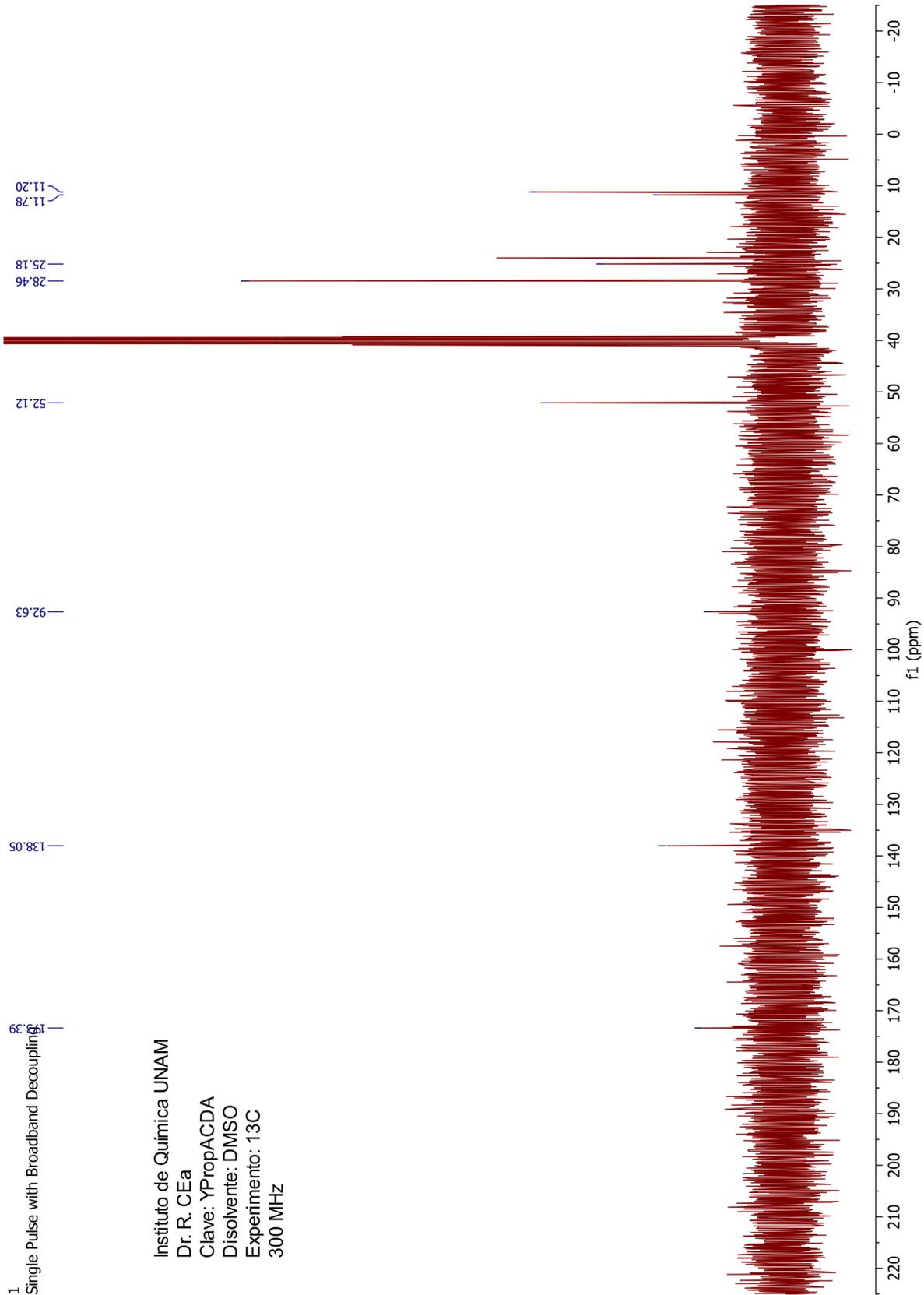
Instituto de Química UNAM
Dr. R. Cea
Clave: YPropACDA
Disolvente: DMSO
Experimento: 1H
300 MHz



Espectro 26. RMN de ^1H del complejo YPropACDA.

1 Single Pulse with Broadband Decoupling

Instituto de Quimica UNAM
Dr. R. CEa
Clave: YPropACDA
Disolvente: DMSO
Experimento: 13C
300 MHz



Espectro 27. RMN de ¹³C del complejo YPropACDA.

Display Report

Analysis Info

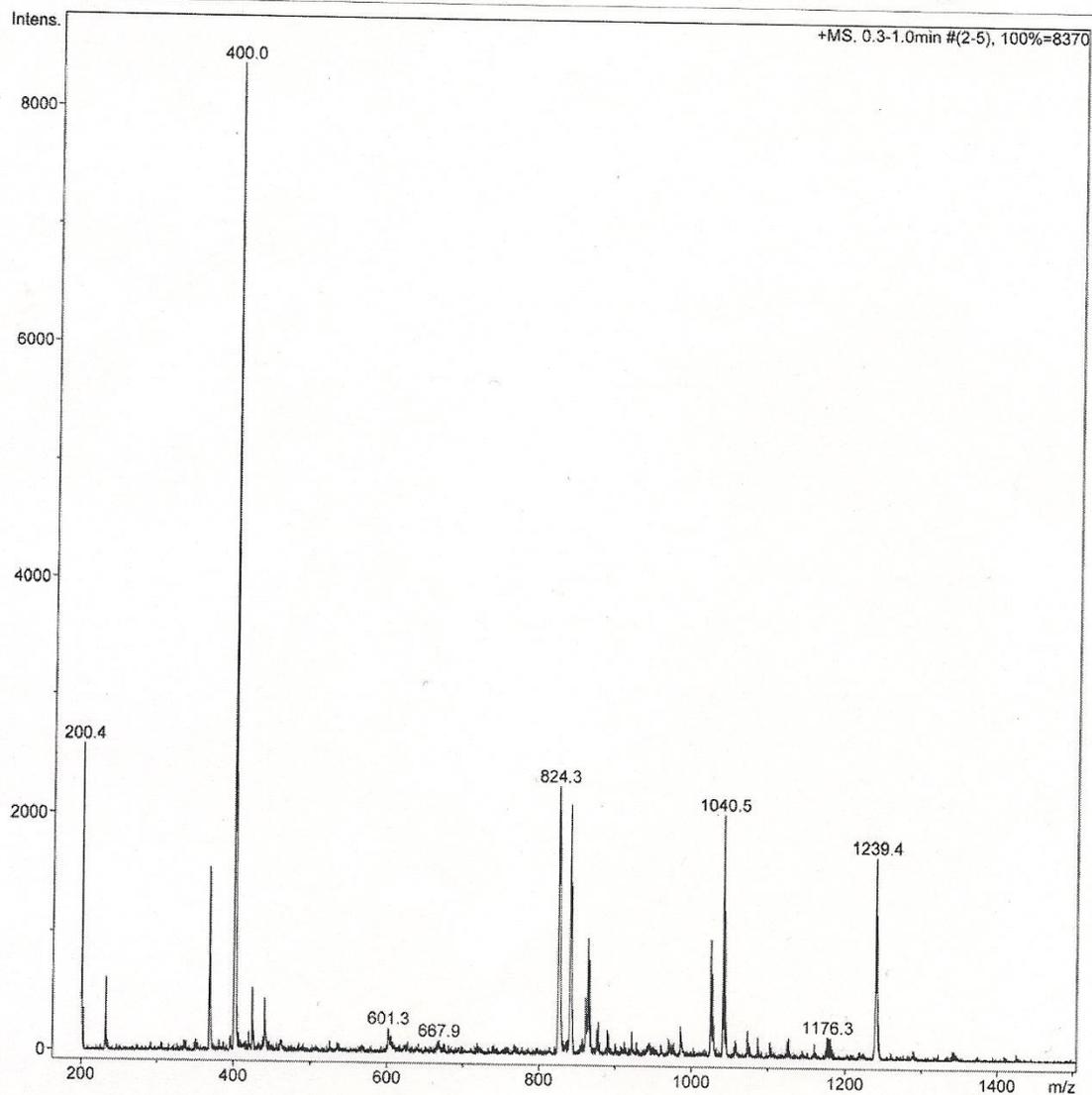
Sample Name YPropACDA
No de registro 180206-cor-15
Descripción
Archivo D:\Data\cor\cor00215.d

Acquisition Date 20/02/2018 01:03:02 p.m.

Operator Carmen Marquez
Instrument esquire6000

Acquisition Parameter

Ion Source Type	ESI	Scan Begin	200 m/z	Alternating Ion Polarity	off
Mass Range Mode	Std/Normal	Skim 1	40.0 Volt	Scan End	2500 m/z
Capillary Exit	151.8 Volt	Averages	10 Spectra	Trap Drive	93.6
Accumulation Time	19931 μ s			Auto MS/MS	off



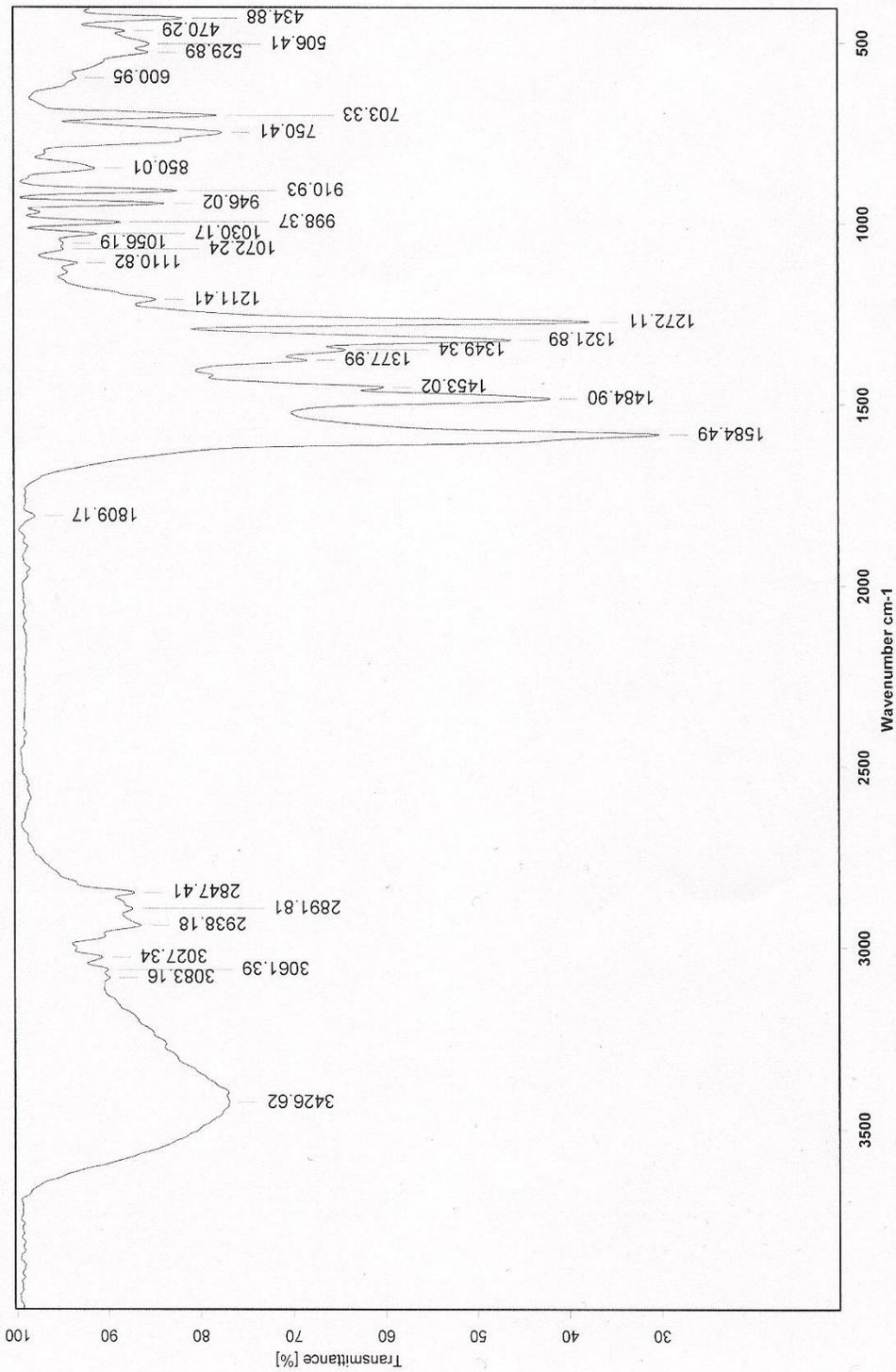
Espectro 28. Masas de ESI(+) del complejo YPropACDA.

Espetros de CeBzACDAfen



Instituto de Química, UNAM

Laboratorio de Espectroscopía



C:\INFRARROJO\AIR-LEP-IQUI-007_17\DrRcea\2022.0 Dr. R. Cea CeBzACDAfen Pastilla/KBr MPOP 16/12/2017

Espectro 29. IR del complejo CeBzACDAfen.

Display Report

Analysis Info

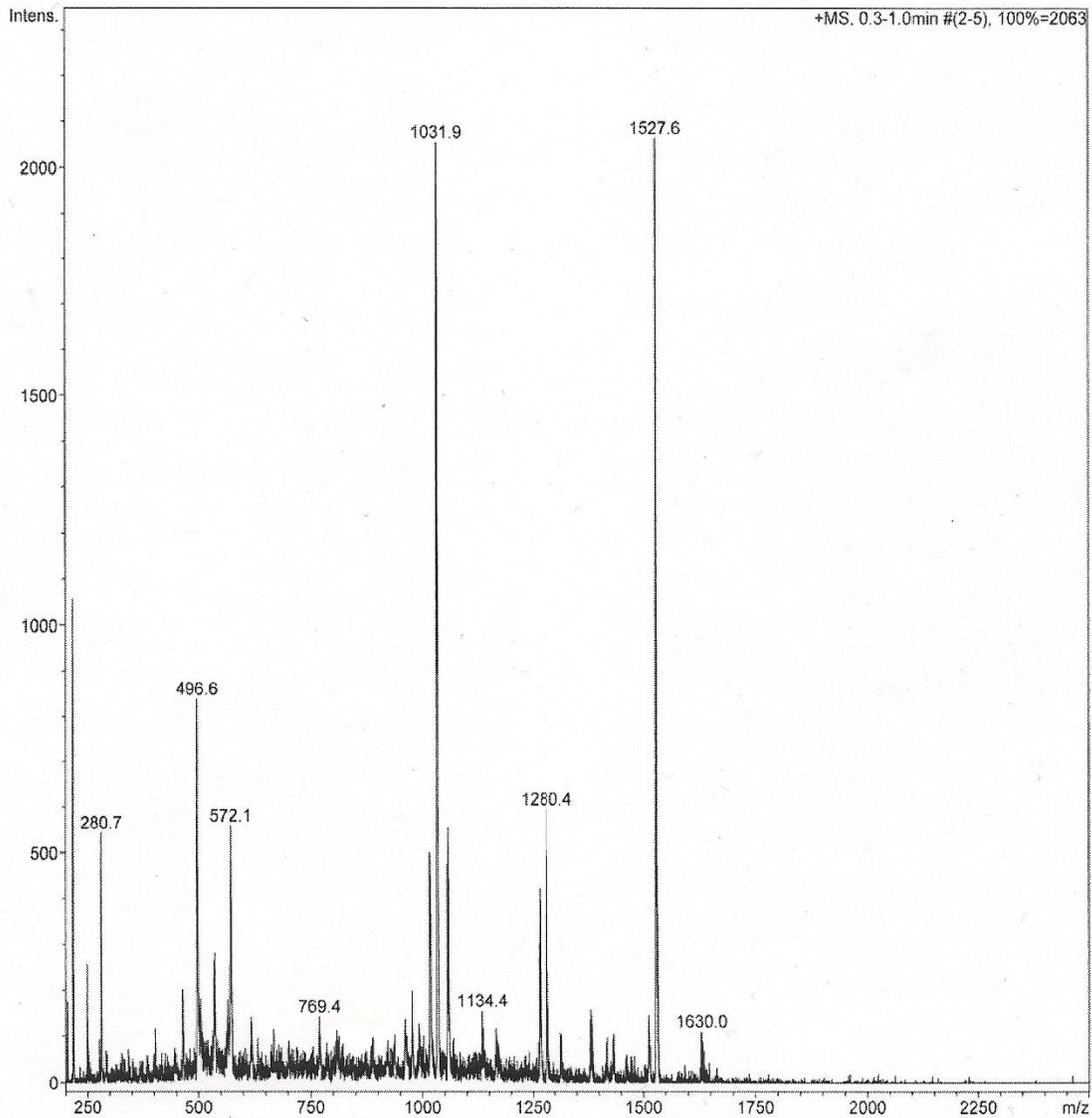
Sample Name CEBzACDAfen
No de registro 180206-cor-16
Descripción
Archivo D:\Data\cor\cor00208.d

Acquisition Date 20/02/2018 12:10:02 p.m.

Operator Carmen Marquez
Instrument esquire6000

Acquisition Parameter

Ion Source Type	ESI	Scan Begin	200 m/z	Alternating Ion Polarity	off
Mass Range Mode	Std/Normal	Skim 1	40.0 Volt	Scan End	2500 m/z
Capillary Exit	162.8 Volt	Averages	10 Spectra	Trap Drive	105.2
Accumulation Time	19649 μ s			Auto MS/MS	off



Espectro 31. Masas de ESI(+) del complejo CeBzACDAfen.

9. REFERENCIAS

- [1] M. López-Cardoso, C. Rodríguez-Narváez, G. Vargas-Pineda, P. P. Román-Bravo, A. Ariza-Roldán, P. García, R. Cea-Olivares, *Main Group Met. Chem.*, 2015, 38, 1-2, pp.1-8.
- [2] N. M. Sudhindra, M. A. Gagnani, *Bioinorg Chem Appl*, 2004, 2(3-4), pp. 155-192.
- [3] A. Carac, *Proceedings of the Romanian Academy Series B-Chemistry Life Sciences and Geosciences*, 2017.
- [4] C. Sturza, R. Boscencu, V. Nacea, *Farmacia*, 2008, 56 (3), pp. 326-338.
- [5] K. Szaciłowski, W. Macyk, A. Drzewiecka-Matuszek, M. Brindell, G. Stochel, , *Chem Rev*, 2005, 105(6), pp. 2647-2694.
- [6] J. C. Bunzli, *Chem Rev*, 2010, 110(5), pp. 2729-2755.
- [7] J. F. Cawthray, D. M. Weekes, O. Sivak, A. L. Creagh, F. Ibrahim, M. Lafrate, C. A. Haynes, K. M. Wasan, C.Orvig, *Chem Sci*, 2015, 6, pp. 6439-6447.
- [8] C. Wang, X. Leng, Y. Chen, *Organometallics*, 2015, 34(13), pp. 3216-3221.
- [9] L. Shen, Y.-T. Min, J. Wang, Y. Xu, H.-J. Chen, J. Yang, X. Zhang, M.-L. Wu, G.-W. Yang, B. Wei, *Z Anorg Allg Chem*, 2016, 642 (2), p. 174-181.
- [10] B. A. Ghosh, N. Saha, A. Sarkar, N. D. Srivastava, P. Primal, B. Adhikary, *Roy. Soc. Chem. Adv.*, 2015, 5, pp. 102818-102827.
- [11] H. Akhtar, C. Akhil, *J Chem Sci*, 2012, 124 (6), pp. 1327-1342.
- [12] J.-C. G. Bünzli, *J. Coord. Chem.*, 2014, 67, p.3706.
- [13] A. Ouchi, Y. Suzuki, Y. Ohki and Y. Koizumi, *Coord. Chem. Rev.*, 1988, 92, p.29.
- [14] U. Casellato, P. A. Vigato and M. Vidali, *Coord. Chem. Rev.*, 1978, 26, p.85.
- [15] S. Beer, O. B. Berryman, D. Ajami and J. Rebek Jr., *Chem. Sci.*, 2010, 1, p.43.
- [16] B. Weaver, F. A. Kappelman, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1968, 30, p.263.
- [17] M. Ephritikhine, *Coord. Chem. Rev.*, 2016, 319, p.35.
- [18] T. Kanda, M. Ibi, K. Mochizuki and S. Kato, *Chem. Lett.*, 1998, 27, p.957.
- [19] W. J. Evans, T. J. Mueller and J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, p.2678.
- [20] W. J. Evans, C. A. Seibel, J. W. Ziller and R. J. Doedens, *Organometallics*, 1998, 17, p.2103.

- [21] B. Fang, W. Ren, G. Hou, G. Zi, D.-C. Fang, L. Maron and M. D. Walter, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136, p. 17249.
- [22] N. A. Siladke, J. Leduc, J. W. Ziller and W. J. Evans, *Chem. – Eur. J.*, 2012, 18, p. 14820.
- [23] G. Bombieri, U. Croatto, E. Forsellini, B. Zarli and R. Graziani, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1972, p. 560.
- [24] A. B. Ghosh, N. Saha, A. Sarkar, A. K. Dutta, P. Biswas, K. Nag and B. Adhikary, *New J. Chem.*, 2016, 40, p. 1595.
- [25] S. Kato, M. Wakamatsu and M. Mizuta, *J. Organomet. Chem.*, 1974, 78, p. 405.
- [26] A. C. Behrle, A. J. Myers, P. Rungthanaphatsophon, W. W. Lukens, C. L. Barnes and J. R. Walensky, *Chem. Commun.*, 2016, 52, p. 14373.
- [27] Boreen, A. M., Parker, F. B., Hohloch, S., Skeel, A. B., Arnold, J., *Roy. Soc. Chem., Dalton Trans.*, 2018, 47, p. 96.
- [28] D. Coucouvanis, *Prog. Inorg. Chem.*, 1970, 11, p.233.
- [29] F. Nief, *Coord. Chem. Rev.*, 1998, 178–180, p.13.
- [30] U. Casellato, M. Vidali and P. A. Vigato, *Coord. Chem. Rev.*, 1979, 28, p.231.
- [31] M.B. Gholivand, A. Pashabadi, A. Azadbakht, S. Menati, *Electrochim. Acta*, 2011, 56, p.4022.
- [32] A.K. Dutta, S.K. Maji, K. Mitra, A. Sarkar, N. Saha, A.B. Ghosh, B. Adhikary, *Sens. Actuators B.*, 2014, 192, p.578
- [33] R. Malhotra, S. Kumar, K.S. Dhindsa, *Indian J. Chem.*, 1997, 36, p.321.
- [34] (a) C.J. Evans, *Chemistry of tin*, en: P.J. Smith (Ed.), segunda ed., Balackie, Londres, 1998 (cap. 12); (b) Y. Arakawa, *Chemistry of tin*, en: P.J. Smith (Ed.), segunda ed., Balackie, Londres, 1998 (cap. 10).
- [35] B. Singh, V.D. Gupta, *Indian J. Chem. A.*, 1981, 20, p.526.
- [36] (a) A. Tarassoli, T. Sedaghat, B. Neumuller, M. Ghassemzadeh, *Inorg. Chim. Acta*, 318, 2001, p.15
- [37] A. Tarassoli, A. Asadi, P.B. Hitchcock, *J. Organomet. Chem.*, 2006, 691, pp.1631-1636.
- [38] D.M. Baird, *J. Chem. Edu.*, 1985, 62, 2, p.168-169.

- [39] A. Tarassoli, A. Asadi, P.B. Hitchcock. *J. Organomet. Chem.*, 2002, 645, pp. 105-111.
- [40] S. E. Santos, Universidad Nacional de Educación a Distancia, 2010, *La Historia del Sistema Periódico*, UNED, Madrid, España. Recuperado de <https://books.google.com.mx>.
- [41] S. V. Larinov, Yu. A. Bryleva, *Russ. J. Coord. Chem.*, 2016, 42, 5, pp. 259-276
- [42] D. Broun, D.G. Holah, *Chem. Commun.*, 1968, no. 23, p. 1545.
- [43] D. Broun, D.G. Holah, C.E.F. Rickard, *J. Chem. Soc. A.*, no. 5, 1970, p. 786
- [44] N.R. Grebenschikov, G.V. Sidorenko, D.N. Suglobov, *Radiokhimiya*, 1990, 2, p.12
- [45] N.I. Gorshkov, G.V. Sidorenko, D.N. Suglobov, *Radiokhimiya*, 1994, 6, p. 154.
- [46] N.I. Gorshkov, G.V. Sidorenko, D.N. Suglobov, *Radiokhimiya*, 1997, 3, p. 235.
- [47] V. Ciampolini, N. Nardi, P. Colamarino, P. Orioli, *Dalton trans.*, 4,1977, p. 379.
- [48] A.F. Savost'yanova, M.Ya. Rakhlin, A.I. Dyadenko, O.V. Zakolodyazhnaya, *Ukr. Khim. Zh.*, 1990, 56, 11, p.1130.
- [49] V.V. Skopenko, A.F. Savost'yanova, Yu.L. Zub, *Dokl. Akad. Nauk USSR. B*, 1986, 7, p. 46.
- [50] J. Huang, S. Lin, M. Wang, *Chin. J. Inorg. Chem.*, 1987, 3, 1, p.1.
- [51] V.L. Varand, L.A. Glinskaya, R.F. Klevtsova, S.V. Larionov, *J. Struct. Chem.*, 1998, 39, 2, p. 244.
- [52] Z. Zhang, C. Su, W. Liu, *Wear*, 1996, 192, 1-2, p.6.
- [53] W.M Faustino, O.L. Malta, E.E.S Teotonio, *J. Phys. Chem. A.*, 2006, 110, 7, p.2510
- [54] J.A. Vale, W.M. Faustino, P.H. Menezes, G.F. de Sá, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2006, 17, 5, p.829.
- [55] J.A. Vale, W.M. Faustino, P.H. Menezes, G.F. de Sá, *Chem. Commun.*, 2006,31, p.3340.
- [56] A.A. Pinkerton, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 1974, 10, 6, p. 495.
- [57] A.A. Pinkerton, D. Schwarzenbach, *Dalton Trans.*, 1976, 23, p.2464.
- [58] A.A. Pinkerton, Y. Meseri, C. Rieder, *Dalton Trans.*, 1978, 1, p.85.
- [59] Y. Meseri, A. Pinkerton, G. Chapius, *Dalton Trans.*, 1977, 8, p.725.
- [60] A. Pinkerton, D. Schwarzenbach, *Dalton Trans.*, 1980, 1, p.1300.

- [61] K.S. Boland, D.E. Hobart, S.A. Kozimor, *Polyhedron*, 2014, 67, p.540.
- [62] V.L. Varand, R.F. Klevtosova, L.A. Glinskaya, S.V. Larinov, *Russ. J. Coord. Chem.*, 2000, 26, 11, p.817.
- [63] V.L. Varand, L.A. Glinskaya, R.F. Klevtosova, S.V. Larinov, *J. Struct. Chem.*, 2008, 49, 1, p.175.
- [64] Yu.A. Bryleva, L.A. Glinskaya, O.V. Antonova, *Russ. J. Coord. Chem.*, 2014, 40, 3, p.189.
- [65] A.A Pinkerton, D. Schwarzenbach, *Dalton Trans.*, 1981, 7, p.1470.
- [66] A.A Pinkerton, D. Schwarzenbach, *Dalton Trans.*, 1976, 3, p.2466.
- [67] T. Imai, M. Nakamura, K. Nagai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1986, 59, 7, p.2115.
- [68] A.F. Savost'yanova, V.V. Skopenko, T.A. Sukhan, *Dokl. Akad. Nauk USSR. B*, 1989, 1, p.51.
- [69] A.F. Savost'yanova, M.Ya. Rakhlin, A.I. Dyadenko, O.V. Zakolodyazhnaya, *Ukr. Khim. Zh.*, 1990, 56, 6, p.660.
- [70] S. Andotra, N. Kalgotra, S.K. Pandey, *Bioinorg. Chem. Appl.*, 2014, p.2014.
- [71] A.F. Savost'yanova, V.D. Khavryuchenko, *Zh. Neorg. Chem.*, 1994, 39, 11, p.1821.
- [72] G.M. Matolcsy, M. Harán, B. Bordás, *Acta Phytophthol.*, 1970, 5, p.123.
- [73] M.B. Gholivand, S. Khorsandipoor, *J. Membr. Sci.*, 2000, 180, pp.115-120.
- [74] S.K. Dutta, S.B. Kumar, S. Bhattacharyya, M. Chaudhury, *J.Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1994, pp.97-102.
- [75] A. Safavi, H. Abdollahi, *Anal. Lett.*, 2001, 34, pp.2817-2827.
- [76] U. Pyell, G. Stork, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1992, 342, pp.376-380.
- [77] K. Nag, D.S. Joardar, *Inorg. Chim. Act*, 1975, 14, pp.133-141.
- [78] A. M. Amado, P. J.A. Ribero-Claro, *J. Inog. Biochem.*, 2004, 98, pp. 561-568.
- [79] K. Nag, D.S. Joardar, *Inorg. Chim. Act*, 1976, 17, pp.111-115.
- [80] S. K. Singh, Y. Shing, A. K. Rai, R. C. Mehrotra, *Polyhedron*, 1989, 8, pp. 633-639.
- [81] M.F. Mackay, M.J. Oconnor, P.J. Oliver, *J. Cryst. Mol. Struct.*, 1978, 8, pp.161-174.
- [82] P.K. Bharadwaj, W.K. Musker, *Inorg. Chem.*, 1987, 26, pp.1453-1455.

- [83] M. López-Cardoso, G. Vargas-Pineda, P. P. Román-Bravo, C. Rodríguez-Narváez, E. Rosas-Valdez, R. Cea-Olivares, *J. Molec. Struct.*, 2016, 1116, pp.116-121.
- [84] K.C. Pattnaik, D. Sen, *J. Indian Chem. Soc.*, 1971, 48, p.319.
- [85] L.F. Cappa de Oliveira, P.S. Santos, *Vibrational Spectrosc.*, 1995, 10, pp.57-63.
- [86] T. Takeshima, M. Yokoyama, T. Imamoto, M. Akano, H. Asaba, *J. Org. Chem.*, 1969, 34, pp.730-732.
- [87] B. Bordas, P. Sohar, G. Matolesy, P. Berencsi, *J. Org. Chem.*, 1972, 37, 11, pp. 1727-1730.
- [88] H. Miyamae, T. Oikawa, *Act. Cryst.*, 1985, C41, pp. 1489-1490.
- [89] P. March, M. Figueredo, J. Font, L. Gonzáles, A. Salgado, *Tetr. Asym.*, 1996, 7, 9, pp. 2603-2606.
- [90] R. Cea, V. García, S. Hernández, C. Rodríguez, P. García, M. López, P. March, L. Gonzáles, L. Elías, M. Figueredo, J. Font, *Tetr. Asym.*, 1999, 10, pp. 3337-3340.
- [91] A. Sarkar, A. B. Ghosh, N. Saha, A. K. Dutta, D. N. Srivastava, P. Paul, B. Adhikary, *Catal. Sci. Technol.*, 2015, 5, p. 4055.
- [92] N. Fukada, K. Arai, T. Takeshima, *Synthesis*, 1980, 7, pp. 566-568.
- [93] S.B. Kumar, M. Chaudhury, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1992, 2, pp. 3439-3443.