



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**SÍNTESIS Y ESTUDIO ESTRUCTURAL DE COMPUESTOS DE COORDINACIÓN DE
TIERRAS RARAS Y LIGANTES MULTIDENTADOS**

**PROYECTO DE INVESTIGACIÓN
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. MARIA TERESA VARELA TORIBIO

TUTORA: DRA. MÓNICA MERCEDES MOYA CABRERA
CCIQS UAEM-UNAM

CIUDAD DE MÉXICO, MAYO DE 2020.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Agradecimientos

Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM IN209319. Agradezco a la DGAPA-UNAM la beca recibida.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada; número de CVU 887920.

A la Dra. Mónica Mercedes Moya Cabrera por todo el apoyo y paciencia brindados durante el desarrollo del proyecto.

Al personal técnico académico del CCIQS UAEM-UNAM por su apoyo en los servicios analíticos y en computo. Al Dr. Diego Martínez Otero por los experimentos de difracción de rayos X de monocristal, así como por la determinación de las estructuras cristalinas, al Dr. Uvaldo Hernández Balderas por los experimentos de difracción de rayos X de polvos, a la M. en C. Alejandra Núñez Pineda por la determinación de los análisis elementales, a la M. en C. Lizbeth Triana Cruz por la medición de espectros de IR-ATR y de masas, y a la M. en C. María de las Nieves Zavala Segovia por los experimentos de RMN. También agradezco a la L.I.A. María Citlalit Martínez Soto por su apoyo en computo.

A los miembros del jurado, Dr. Raymundo Cea Olivares, Dra. Silvia Elena Castillo Blum, Dra. Laura María Gasque Silva, Dr. Edmundo Guzmán Percástegui y Dr. Noé Zúñiga Villareal, por su apoyo en la revisión de este trabajo.

A mis padres, Edith Toribio García y Alejandro Varela Hernández; hermanos, Beatriz, Alejandro y Eduardo Varela Toribio; a Christian Alexander Toribio y a Alfredo Abraham Espinoza Castillo, por todos los momentos, experiencias, sonrisas y tristezas compartidas juntos, por la inmensa paciencia y comprensión que han mostrado conmigo, este logro también es suyo.

A mis amigos y todas las personas que me han acompañado en el transcurso de esta etapa, en especial a Norberto González Mojica, Francisco Valencia López, Eduardo Zarza Acuña, Oscar Fernando López, Francisco R. Rodríguez Raya y Víctor Augusto Moreno Martínez, con quienes el tiempo resultó ser más ameno y divertido.

Declaratoria

Este proyecto se realizó en el laboratorio de Química Inorgánica 2 en el Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM.

Dedicatoria

*Para la persona que hizo que
“un día menos”, resultara en
“un día más”*

*“...todo el mundo busca la felicidad, y hay un medio
para encontrarla. Consiste en controlar nuestros pensamientos.
La felicidad no depende de condiciones externas,
depende de condiciones internas.”*

-Dale Carnegie

Contenido

Resumen	iii
1. Introducción	1
2. Antecedentes	1
2.1. Metales de tierras raras.....	1
2.2. Compuestos de coordinación de las tierras raras con ligantes multidentados.....	2
2.3. Ligantes bis(fosfinoil)diamina y sus compuestos de coordinación	3
2.4. Compuestos de coordinación heterobimetálicos de M_{tr}	6
3. Hipótesis.....	7
4. Objetivos	7
4.1. Objetivo General	7
4.2. Objetivos Particulares	7
5. Discusión de resultados	8
5.1. Preparación de ΦLH_2 (1) y $iPr LH_2$ (2).....	8
5.2. Estudio de la reactividad del ligante ΦLH_2 (1) con los bis(dimetilsilil)amiduros de Sc^{III} , Y^{III} y Lu^{III}	8
5.2.1. Síntesis de 3-5	8
5.2.2. Caracterización espectroscópica de 3-5	9
5.2.3. Estudios por difracción de rayos X de 3-6	10
5.3. Estudio de la reactividad del ligante $iPr LH_2$ (2) con los compuestos bis(dimetilsilil)amiduros de Sc^{III} , Y^{III} y Lu^{III}	13
5.3.1. Síntesis de 7-11	13
5.3.2. Caracterización espectroscópica de 7-9	14
5.3.3. Estudios por difracción de rayos X de 10 y 11	15
6. Conclusiones	18
7. Parte experimental.....	19
7.1. Consideraciones generales.....	19
7.2. Materias primas.....	19
7.3. Síntesis de los compuestos de coordinación	19
8. Referencias	20
9. Anexos.....	23

Índice de figuras

Figura 2.1. Estructura general de los ligantes bis(fosfinoil)diamina.....	3
Figura 2.2. Compuestos $[Y((R_P^*, S_P^*)-L)(NO_3)_3]$, $[Y((R_P^*, S_P^*)-L)_2(NO_3)](NO_3)_2$, $[Eu(L)_2]Cl_3$ y $[Eu(L)]Cl_3$ ($L = \Phi PO(C_6H_4PO\Phi N(CH(CH_3)_2)_2)_2$) (en orden de aparición, de izquierda a derecha).....	4
Figura 2.3. Ligantes bis(fosfinoil)diamina con distintos calcógenos.....	5
Figura 2.4. Compuesto $[[C_{10}H_6\{NH(\Phi_2P(O))\}_2]_{3-\kappa^2O, O'(La)}]$	7
Figura 5.1. Espectros de RMN de 1H en THF- d_8 de 3–5 a 25 °C.....	10
Figura 5.2. Estructuras moleculares de 3 y 4 con elipsoides térmicos al 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno (con excepción de los de los N–H) se han omitido para efectos de claridad.....	11
Figura 5.3. Modelo molecular de 5 . Los átomos de hidrógeno, las moléculas de disolvente y las partes desordenadas se omitieron para efectos de claridad.....	11
Figura 5.4. Modelo molecular de 6 . Los átomos de hidrógeno, las moléculas de disolvente y las partes desordenadas se omitieron para efectos de claridad.....	13
Figura 5.5. Espectros de RMN de 1H en THF- d_8 de 7–9 a 25°C.....	15
Figura 5.6. Modelo molecular de 10 . Los átomos de hidrógeno, las moléculas de disolvente y las partes desordenadas se omitieron para efectos de claridad.....	16
Figura 5.7. Productos de reacciones de acoplamiento C–C catalizadas por compuestos tricoordinados de Sc^{III}	17
Figura 5.8. Estructuras moleculares de 11 con elipsoides térmicos al 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno (con excepción de los de los grupos N–H) se han omitido para efectos de claridad.....	18

Índice de esquemas y tablas

Tabla 2.1. Radios iónicos de los iones M_{tr}^{III} con número de coordinación seis (Å).....	2
Tabla 5.1. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) selectos para 3 y 4	12
Esquema 2.1. Síntesis general de los compuestos del tipo bis(dimetilsilil)amiduros de las tierras raras.....	2
Esquema 2.2. Síntesis de compuestos de coordinación de metales de tierras raras con ligantes bis(fosfinoil)diamina con distintos calcógenos.....	5
Esquema 5.1. Ruta sintética de los compuestos 1 y 2	8
Esquema 5.2. Síntesis de 3–5	9
Esquema 5.3. Síntesis de 7–9	14

Abreviaturas

BDSA	Bis(dimetilsilil)amiduro
BINOLato	1,1'-bi-2-naftolato
Cp	Ciclopentadienilo
δ	Desplazamiento químico
DDPA	Dimetildifenilamida
Desc.	Descomposición
iPr	Grupo isopropilo (<i>i</i> -C ₃ H ₇)
IR	Infrarrojo
L	Ligante
M	Metal
Me	Metilo
M _{tr}	Metal de tierras raras
ν	Número de onda (IR)
P.f.	Punto de fusión
Φ	Grupo fenilo (-C ₆ H ₅)
RMN	Espectroscopía de resonancia magnética nuclear
tBu	Grupo terbutilo (<i>t</i> -C ₄ H ₉)
thf	Tetrahidrofurano coordinado
THF	Tetrahidrofurano
Z	Número atómico

Resumen

En el presente trabajo se estudió la reactividad de los ligantes $^{\Phi}\text{LH}_2 = [\text{C}_{10}\text{H}_6\{\text{NH}(\Phi_2\text{P}(\text{O}))\}_2]$ (**1**) e $^{i\text{Pr}}\text{LH}_2 = [\text{C}_{10}\text{H}_6\{\text{NH}(i\text{Pr}_2\text{P}(\text{O}))\}_2]$ (**2**) frente a los bis(dimetilsilil)amiduros de Sc^{III} , Y^{III} y Lu^{III} .

La evidencia experimental de IR(ATR), RMN y de difracción de rayos X de monocristal, sugiere la obtención de **3–5** y **7–9** con arreglos estructurales de trisquelato $[\text{Sc}(^{\Phi}\text{LH})_3]$ (**3**), $[\text{Y}(^{\Phi}\text{LH})_3]$ (**4**), $[\text{Lu}(^{\Phi}\text{LH})_3]$ (**5**); $[\text{Sc}(^{i\text{Pr}}\text{LH})_3]$ (**7**), $[\text{Y}(^{i\text{Pr}}\text{LH})_3]$ (**8**) y $[\text{Lu}(^{i\text{Pr}}\text{LH})_3]$ (**9**) independientemente de la relación estequiométrica bis(dimetilsilil)amiduros de Sc^{III} , Y^{III} y Lu^{III} : Ligante utilizada.

$^{\Phi}\text{LH}_2$ (**1**) y $^{i\text{Pr}}\text{LH}_2$ (**2**) son ligantes multidentados con sitios de coordinación duros. Su disposición geométrica permitió la formación de sistemas quelato en la coordinación con centros metálicos de tierras raras, donde la coordinación se llevó a cabo a través de los átomos de oxígeno. El sitio de coordinación de los átomos de nitrógeno se conservó, en consecuencia, estos sistemas presentan potencial para agregar un segundo centro metálico para generar un sistema homo o heterobimetálico.

7 mostró actividad en la reacción de acoplamiento $\text{C}(\text{sp}^2)\text{--C}(\text{sp}^2)$ formando el perileno **10** a partir de ligante libre. Se observó la formación de un cúmulo tetrametálico de lutecio por la reacción de hidrólisis de **9**, lo cual pone de manifiesto la mayor reactividad de los compuestos trisquelato conteniendo el ligante **2** respecto a sus análogos con el ligante **1**.

1. Introducción

Las tierras raras (M_{tr}), son un conjunto de diecisiete elementos que comprenden al Sc, Y, La y los lantánidos. Se denominan “raros” por la gran dificultad que se tuvo en su separación.¹

Las interacciones $M_{tr}-L$ en los complejos de tierras raras, tienden a ser predominantemente iónicas, aunque dependiendo de las características electrónicas del ligante, éstas pueden ser del tipo covalente polar.² Las geometrías de los compuestos de coordinación de las tierras raras están determinadas principalmente por factores estéricos de los ligantes y por el tamaño del catión, mientras que en los metales de transición “*d*” el campo cristalino juega un papel muy importante. La química de las tierras raras es semejante entre sí debido a la similitud entre los radios iónicos de sus cationes. Con excepción de los iones Sc^{III} , Y^{III} , Lu^{III} y La^{III} , los iones M_{tr}^{III} son paramagnéticos.³

La química de coordinación de las tierras raras ha sido particularmente estudiada gracias a las propiedades ópticas, electrónicas y magnéticas de sus compuestos, ya que permiten ser aplicados en diversas reacciones de gran impacto tales como la polimerización de lactonas,^{4,5} fijación de oxígeno,⁶ adiciones de Michael,⁷ entre otras. Sus compuestos de coordinación pueden ser utilizados como precursores para la formación de sistemas heterobimetálicos con aluminio, litio, sodio o potasio que, a su vez, potencian su función en las reacciones antes mencionadas debido a que se vuelven más selectivos o reactivos que sus análogos monometálicos.

En el presente trabajo se estudió la formación de compuestos de coordinación a partir de tris{bis(dimetilsilil)amiduros} de Sc^{III} , Y^{III} y Lu^{III} (seleccionados por su carácter diamagnético) y los ligantes multidentados bis(fosfinoil)diamina $^{\Phi}LH_2 = [C_{10}H_6\{NH(\Phi_2P(O))\}_2]$ (**1**) y $^{iPr}LH_2 = [C_{10}H_6\{NH(iPr_2P(O))\}_2]$ (**2**). Los compuestos obtenidos **3–5** y **7–9** exhiben relaciones estequiométricas de trisquelato [$Sc(^{\Phi}LH)_3$] (**3**), [$Y(^{\Phi}LH)_3$] (**4**), [$Lu(^{\Phi}LH)_3$] (**5**); [$Sc(^{iPr}LH)_3$] (**7**), [$Y(^{iPr}LH)_3$] (**8**) y [$Lu(^{iPr}LH)_3$] (**9**). Adicionalmente, se obtuvieron subproductos de cristalización de interés estructural que muestran el potencial que tienen **7** y **9** en reacciones de acoplamiento $C(sp^2)-C(sp^2)$ y de formación de compuestos tipo cúmulo.

2. Antecedentes

2.1. Metales de tierras raras

Los complejos derivados de las tierras raras se caracterizan presentan un intervalo amplio de números de coordinación (generalmente 6–12, aunque los números 2–4 también son conocidos) y los cationes son considerados como ácidos de Lewis duros. La geometría de coordinación de los complejos está determinada por factores estéricos de los ligantes y por el tamaño de los cationes. Los orbitales 4f de los lantánidos M_{tr}^{III} no participan directamente en los enlaces, por lo que en dichos compuestos se forman enlaces predominantemente iónicos con poca direccionalidad. Sus propiedades espectroscópicas y magnéticas están influenciadas en gran medida por los ligantes y por el número de electrones desapareados de los cationes.³

La “contracción lantánida” es responsable de la diversidad en la química y propiedades de los iones M_{tr}^{III} , por lo cual, el comportamiento químico de los metales de tierras raras se encuentra directamente relacionado con el tamaño de sus radios iónicos.³ En el caso de los iones de Sc^{III} e Y^{III} , su comportamiento químico es muy parecido al del resto del grupo debido a la semejanza con sus radios iónicos (**Tabla 2.1**).⁸

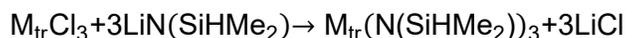
Tabla 2.1. Radios iónicos de los iones M_{tr}^{III} con número de coordinación seis (Å).⁸

Sc (0.745)	Ce (1.010)	Pm (0.970)	Gd (0.938)	Ho (0.901)	Yb (1.020)
Y (0.900)	Pr (0.990)	Sm (0.958)	Tb (0.923)	Er (0.890)	Lu (0.861)
La (1.032)	Nd (0.983)	Eu (0.947)	Dy (0.912)	Tm (0.880)	

Con excepción de los iones Sc^{III} , Y^{III} , Lu^{III} y La^{III} , los iones M_{tr}^{III} son paramagnéticos,³ lo cual dificulta el estudio de sus compuestos de coordinación a través de espectroscopía de resonancia magnética nuclear. Es así como se eligió estudiar a los complejos derivados de Sc^{III} , Y^{III} y Lu^{III} y aprovechar la similitud entre los radios iónicos de los cationes para extrapolar su comportamiento químico a sus análogos paramagnéticos.

La síntesis de los compuestos de metales de tierras raras conlleva la elección de precursores metálicos cuyas rutas de síntesis sean accesibles para la mayoría de los integrantes del grupo. Entre los precursores anhidros de M_{tr} más utilizados se encuentran los compuestos halogenados del tipo $M_{tr}X_3(thf)_n$ ($X = Cl, Br, I$),⁹⁻¹¹ los compuestos de silicio $M_{tr}(CH_2SiMe_3)_3(thf)_n$ y $M_{tr}[N(SiRMe_2)_2]_3(thf)_n$ ($M_{tr} = Sc, Y, La-Lu$; $n = 2-4$, $R = H, Me$),^{12,13} los compuestos del tipo $M_{tr}(CH_2\Phi)_3(thf)_3$ ^{14,15} y los óxidos $M_{tr}O_3$.¹¹

Los compuestos BDSA (bis(dimetilsilil)amiduros) son particularmente convenientes como precursores de metales de tierras raras debido a su versatilidad de síntesis, ya que es posible obtener la serie completa de los compuestos $M_{tr}(N(SiHMe_2))_3$ ($M_{tr} = Sc, Y, La-Lu$; con excepción de Pm que es radiactivo¹⁶⁻¹⁸) a través de la reacción entre los compuestos $M_{tr}Cl_3$ y $LiN(SiHMe_2)_2$ (**Esquema 2.1**).



Esquema 2.1. Síntesis general de los compuestos del tipo bis(dimetilsilil)amiduros de las tierras raras.

En $[M_{tr}\{N(SiHMe_2)_2\}_3(thf)_n]$ ($M_{tr} = Sc, Y, La-Lu$; $n = 2, 3$), el (dimetilsilil)amiduro estabiliza al centro metálico a través de su coordinación por el átomo de nitrógeno protegiendo al metal de ataques de otros ligantes, de tal forma que conserva el número de oxidación de tres aun en el estado sólido.^{2,19} El (dimetilsilil)amiduro tiene la capacidad de estabilizar centros metálicos a través de interacciones agósticas del tipo Si-H, como en el caso de los compuestos informados por Moya-Cabrera $[M_{tr}\{N(SiHMe_2)_2\}_2\{\kappa^2-N,E-(4,5-P(E)\Phi_2)_2tz\}]_2$ ($M_{tr} = Pr, Sm, Gd$; $E = S, Se$; $tz = 1,2,3$ -triazol).²⁰ Otra ventaja del grupo(dimetilsilil)amiduro recae en la facilidad de caracterizar el grupo Si-H por ($\sim\nu$ 2050 cm^{-1})²⁰ y RMN (δ 3.83–3.85 ppm).²¹

2.2. Compuestos de coordinación de las tierras raras con ligantes multidentados

Las tierras raras forman compuestos de coordinación generalmente en el estado de oxidación M_{tr}^{III} y con ligantes que contienen átomos donadores del tipo N,N , N,O y O,O siendo la interacción $M_{tr}-L$ predominantemente electrostática, aunque dependiendo de las características electrónicas del ligante, ésta puede ser covalente polar.² Las constantes de estabilidad de los compuestos de coordinación formados entre iones de las tierras raras y ligantes orgánicos con átomos donadores duros, generalmente aumenta a través de la serie conforme disminuye el radio iónico del catión y se incrementa la carga nuclear efectiva.²²

El diseño del ligante debe enfocarse en favorecer la estabilidad del compuesto mediante la presencia de varios átomos donadores duros, posicionados estratégicamente en una disposición geométrica tal, que permita la formación de quelatos con sustituyentes suficientemente voluminosos, que además logren saturar la esfera de coordinación del metal en el caso de bajos estados de oxidación.¹⁰

Uno de los ligantes más estudiados para la síntesis de compuestos organometálicos de las tierras raras es el Cp (ciclopentadienilo) y sus derivados.^{12,13,23,24} No obstante, presentan algunas desventajas prácticas, como rutas de síntesis complicadas con tiempos prolongados de reacción, lo cual puede dificultar la obtención de los compuestos organometálicos correspondientes. Como una alternativa, el estudio de los compuestos de tierras raras se ha enfocado recientemente al diseño de ligantes multidentados con síntesis más accesibles, de tal forma, que se han logrado obtener compuestos de tierras raras trivalentes mono y bis(alquil) o (bencil) soportados por una variedad de ligantes aparte del ciclopentadienilo como amidinatos, guanidinatos, β-dicetiminatos, carbenos (NHC),^{10,15} ligantes de sales tipo salen,⁶ bases de Schiff, porfirinas, éteres corona, óxidos de fosfinas, polietilenglicol,^{11,14} dióxido de bis(difenilfosfino)metano, amiduros y binolatos.²⁵⁻²⁸

El interés en el estudio de las tierras raras recae en la aplicación potencial de sus compuestos de coordinación como catalizadores en reacciones de polimerización de olefinas, ésteres cíclicos (lactidas y lactonas),^{4,10} fijación de oxígeno,⁶ reacciones enantioselectivas como la adición de Michael,²⁵ reacciones de activación de H₂, CO y C-H⁷ e incluso en los procesos de separación de estos metales.²²

2.3. Ligantes bis(fosfinoil)diamina y sus compuestos de coordinación

Los ligantes bis(fosfinoil)diamina pueden utilizarse en la síntesis de compuestos de coordinación como una alternativa al uso de ligantes Cp, ya que poseen varios sitios de coordinación con átomos donadores duros (N, O), posicionados de tal forma que permiten la formación de quelatos. La naturaleza dura de los átomos de oxígeno y nitrógeno en el ligante le confiere versatilidad para coordinarse a diversos centros metálicos con las mismas características, de tal forma que los compuestos bis(fosfinoil)diamina resultan atractivos como ligantes para la síntesis de sistemas multimetálicos (**Figura 2.1**).

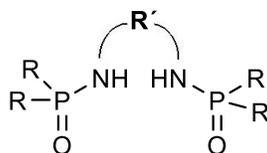


Figura 2.1. Estructura general de los ligantes bis(fosfinoil)diamina.

El diseño de este ligante se basa en favorecer la estabilidad de sus compuestos de coordinación a través del efecto quelato y con la variación de los efectos estéricos y electrónicos mediante la modificación de los sustituyentes R y R'. Los sustituyentes R afectan principalmente la accesibilidad de coordinación de los átomos donadores a los centros metálicos por impedimento estérico; mientras que R' controla el tamaño de mordida entre los átomos donadores y por lo tanto determina el tipo de centro metálico al cual puede coordinarse. Por ejemplo, si se deseara coordinar centros metálicos duros como las tierras raras, el sitio de coordinación preferente

correspondería al de los átomos de oxígeno debido a su afinidad oxofílica. Los sustituyentes R también influirían en la donación electrónica del átomo de oxígeno, que a su vez se reflejaría en la fuerza del enlace O–M.²²

Para las tierras raras donde el radio iónico influye significativamente en sus compuestos de coordinación, los compuestos bis(fosfinoil)diamina representan ligantes versátiles en donde puede fijarse el tamaño de mordida mediante sistemas rígidos como fenilos o naftilos que además, contribuyan con la estabilización del complejo mediante una deslocalización electrónica. Por lo tanto, sería posible generar sistemas homo o heterobimetálicos al favorecer la coordinación por el átomo de oxígeno, permitiendo la adición de un segundo centro metálico a través de los átomos de nitrógeno. Otra ventaja de los ligantes bis(fosfinoil)diamina, es su método de obtención, el cual consiste en la reacción ácido-base entre una diamina y una fosfina halogenada seleccionadas, seguida de una reacción de oxidación con peróxido de hidrógeno a baja temperatura. Esta síntesis resulta relativamente sencilla en comparación con otras síntesis de ligantes.⁵

A pesar de las ventajas que presentan los ligantes bis(fosfinoil)diamina, han sido relativamente poco estudiados, los ejemplos informados emplean ligantes fosfinoilamina y se enfocan en la obtención de compuestos con Co^{II}, Cu^{II}, Zn^{II}, y Ag^I,^{29,30} en los cuales la coordinación se lleva a través del átomo de oxígeno. Sainz-Gonzalo y colaboradores reportaron la síntesis de compuestos de Y^{III} y Eu^{III}, en los cuales se utiliza como ligante el óxido de fosfinobis(fosfinoil)diamina $\Phi\text{PO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{PO}\Phi\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2)_2$, mismo que se coordina a través de los átomos de oxígeno, formando sistemas mono o bisquelato (**Figura 2.2**). Este ligante es útil como sensor para la detección de iones Y^{III} y Eu^{III} en solución acuosa.³¹

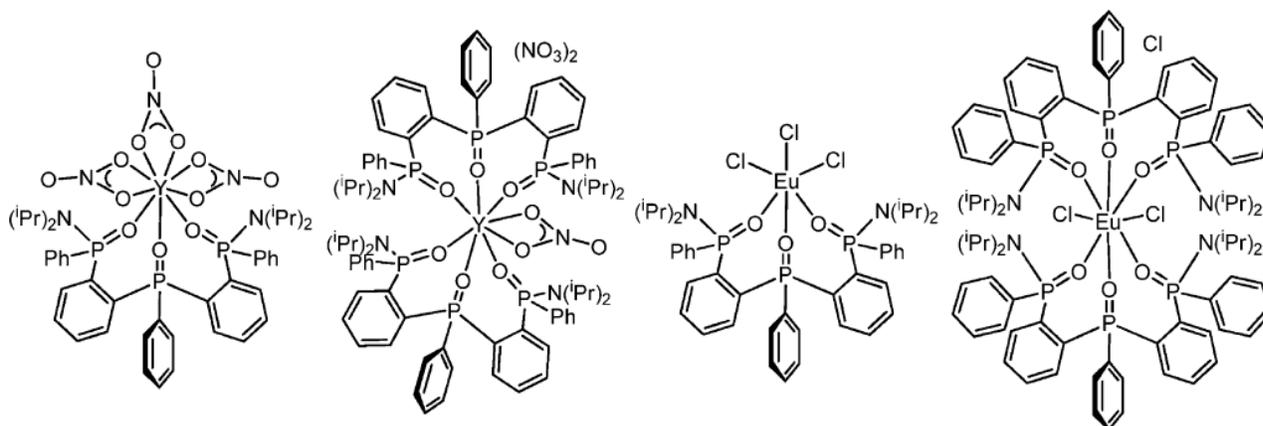


Figura 2.2. Compuestos $[\text{Y}((R_P^*, S_P^*)\text{-L})(\text{NO}_3)_3]$, $[\text{Y}((R_P^*, S_P^*)\text{-L})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Eu}(\text{L})_2]\text{Cl}_3$ y $[\text{Eu}(\text{L})_2]\text{Cl}_3$ ($\text{L} = \Phi\text{PO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{PO}\Phi\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2)_2$) (en orden de aparición, de izquierda a derecha).³¹

Otro ejemplo de compuestos de coordinación con ligantes (fosfinoil)diamina y tierras raras es el $\text{M}_{\text{tr}}(\text{NO}_3)_3\text{-3DDPA}$ ($\text{M}_{\text{tr}} = \text{Y}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Er}$; DDPA = *N,N*-(dimetil-difenilfosfinoil)amina).³²

Livinghouse y colaboradores informaron ligantes bis(fosfinoil)diamina con distintos calcógenos (**Figura 2.3**), los cuales fueron coordinados a cationes de las tierras raras (**Esquema 2.2**). Los complejos resultantes se probaron como catalizadores en reacciones de hidroaminación de alquenos en condiciones suaves con resultados favorables. El átomo de azufre en estos

compuestos evita la agregación con metales oxófilos y promueve la catálisis, misma que se ve impedida cuando se sustituye el átomo de azufre por uno de oxígeno.³³

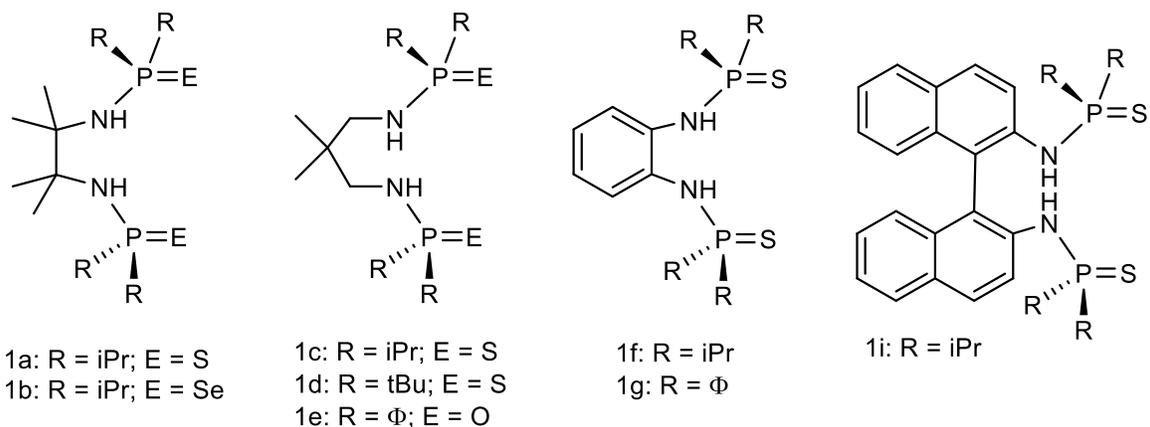
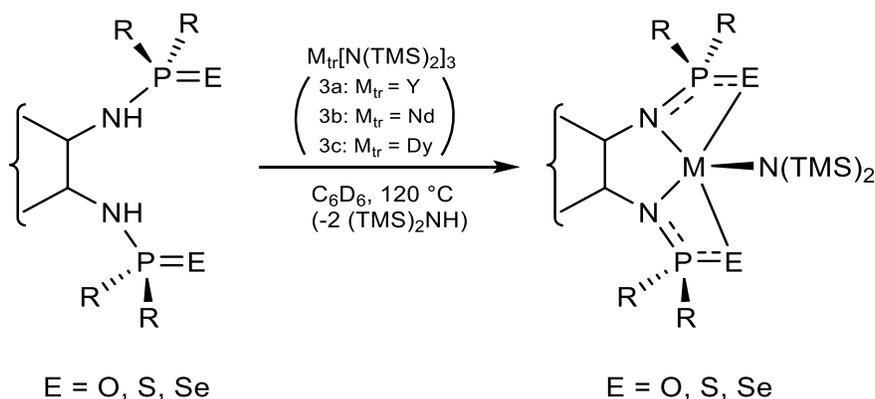


Figura 2.3. Ligantes bis(fosfinoil)diamina con distintos calcógenos.³³



Esquema 2.2. Síntesis de compuestos de coordinación de metales de tierras raras con ligantes bis(fosfinoil)diamina con distintos calcógenos.³³

Moya-Cabrera y colaboradores, estudiaron recientemente la reactividad de compuestos análogos a los informados por Livinghouse, cambiando el estado de oxidación del fósforo de P^V a P^{III} .³⁴ Los compuestos $[Me_2C(CH_2)_2\{NH(R_2P)\}_2]$ (R = Φ , iPr, tBu) se hicieron reaccionar con $AlMe_3$ y se obtuvieron como únicos productos con alto rendimiento los pares de Lewis clásicos $[Me_2C(CH_2)_2\{NH(R_2P)\}_2-\kappa^2 P, P'(AlMe_3)_2]$, en estos compuestos existe un sitio de coordinación disponible para la coordinación de otro centro metálico y en consecuencia, la naturaleza del segundo centro metálico deberá ser tal, que prefiera la coordinación vía NnN' sobre la OnO' , para evitar la migración de los centros metálicos.³⁴

En virtud de lo anteriormente señalado, se decidió ampliar el estudio de los ligantes bis(difosfinoil)diamina en la formación de compuestos de coordinación con cationes de las tierras raras, con el objetivo de obtener compuestos potenciales para la síntesis de sistemas heterobimetálicos.

2.4. Compuestos de coordinación heterobimetálicos de M_{tr}

Se han informado varias estrategias de síntesis de sistemas heterobimetálicos conteniendo tierras raras,^{10,23} entre ellas, está el uso de ligantes multidentados y la adición secuencial de los dos centros metálicos.^{3,7} En este sentido, la elección del segundo centro metálico depende de las características de los sitios de coordinación disponibles en la estructura del ligante, por lo cual se prefieren metales que puedan ser agregados con reacciones de un solo paso que eviten la descomposición del compuesto resultante. Metales como el aluminio, litio, sodio y potasio han sido los más estudiados en estos compuestos, aunque también se han informado aquéllos con hierro, mercurio y rutenio.^{4,10}

De los compuestos de coordinación heterobimetálicos de M_{tr} -M informados, un gran número corresponde a sistemas de tipo Cp;^{23,35} sin embargo, también se encuentran los obtenidos a partir de ligantes BINOLato (1,1'-bi-2-naftolato),^{7,36} fosfoceno, amidas, iminas, ferroceno, NacNac ($[ArNC(CH_3)]_2CH$, Ar = 2,6-iPr₂C₆H₃) y óxidos de fosfinas.^{7,10,15,36-38}

El interés en el estudio de compuestos heterobimetálicos M_{tr} -M se debe a su potencial en aplicaciones catalíticas, donde la presencia de un segundo metal puede aumentar la selectividad o actividad de la reacción, como en el caso de la polimerización de lactonas o de la adición de Michael.^{36,39} Para los compuestos M_{tr} -Al, el método de síntesis más utilizado es la reacción del complejo de tierras raras con un exceso de AlR_3 (R = Me, Et). El uso de este ácido de Lewis es importante para el caso de los complejos con ligantes imido, ya que evita la agregación extensiva.⁴⁰

Recientemente, Moya-Cabrera y colaboradores informaron la síntesis de compuestos de coordinación de aluminio derivados de ΦLH_2 (**1**), donde el ligante se coordina de manera OnO' al átomo de aluminio y existe un grupo N-H, así, aprovechando la presencia de un segundo sitio potencial de coordinación, se hizo reaccionar este compuesto con $[La\{N(SiHMe_2)_2\}_3(thf)_2]$, para obtener un sistema heterobimetálico Al/La; sin embargo, el producto aislado correspondió a un complejo trisquelato de lantano (**Figura 2.4**).³⁴ Lo anterior sugirió que la adición del compuesto de lantano provocó una reacción de redistribución de ligantes, para evitarla, se propone cambiar el orden de coordinación del centro metálico, coordinando primero el catión de las tierras raras al ligante bis(fosfinoil)diamina en una relación estequiométrica de 1:1 para obtener el compuesto monoquelato, y posteriormente coordinar el aluminio en el sitio de coordinación restante, el cual se espera corresponda al del átomo de nitrógeno considerando la gran afinidad de las tierras raras por el átomo de oxígeno. Por lo tanto, se propuso estudiar la reactividad de los ligantes bis(fosfinoil)diamina $[C_{10}H_6\{NH(R_2P(O))\}_2]$ (R = Φ (**1**), iPr (**2**)) en la formación de compuestos de coordinación de tierras raras utilizando Sc^{III}, Y^{III} y Lu^{III} en virtud de su carácter diamagnético, lo cual facilita su estudio por RMN.

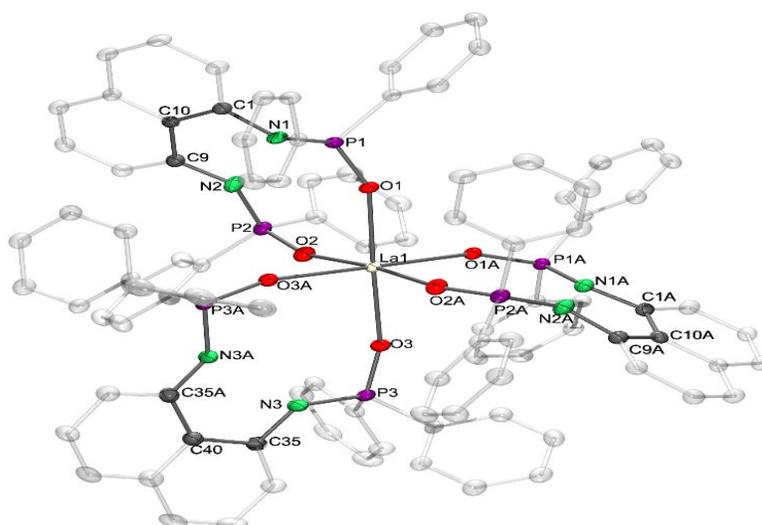


Figura 2.4. Compuesto $[(C_{10}H_6\{NH(\Phi_2P(O))\})_2]_3\text{-}\kappa^2O,O'(La)$.³⁴

3. Hipótesis

Los compuestos ${}^{\Phi}LH_2 = [C_{10}H_6\{NH(\Phi_2P(O))\}_2]$ (**1**) e ${}^{iPr}LH_2 = [C_{10}H_6\{NH(iPr_2P(O))\}_2]$ (**2**) son ligantes multidentados que permiten la deslocalización efectiva de la densidad electrónica hacia el centro metálico, con gran impedimento estérico y con sitios de coordinación afines a centros metálicos duros capaces de formar compuestos de coordinación con tierras raras. Los compuestos de coordinación resultantes tienen el potencial de actuar como metaloligantes para la formación de sistemas heterobimetálicos.

4. Objetivos

4.1. Objetivo General

Preparar compuestos de coordinación de M_{tr} ($M_{tr} = Sc, Y$ y Lu) con los ligantes multidentados $[C_{10}H_6\{NH(R_2P(O))\}_2]$ ($R = \Phi, iPr$) como precursores para la síntesis de compuestos heterobimetálicos con aluminio, litio, sodio o potasio.

4.2. Objetivos Particulares

4.2.1. Sintetizar los ligantes ${}^{\Phi}LH_2 = [C_{10}H_6\{NH(\Phi_2P(O))\}_2]$ (**1**) y ${}^{iPr}LH_2 = [C_{10}H_6\{NH(iPr_2P(O))\}_2]$ (**2**).

4.2.2. Estudiar la reactividad de **1** y **2** en la formación de compuestos de coordinación con metales selectos de tierras raras $[M_{tr}\{N(SiHMe_2)_2\}_3(thf)_n]$ ($M_{tr} = Sc, Y, Lu; n = 2,3$) en la formación de metaloligantes con el potencial de formar sistemas heterobimetálicos.

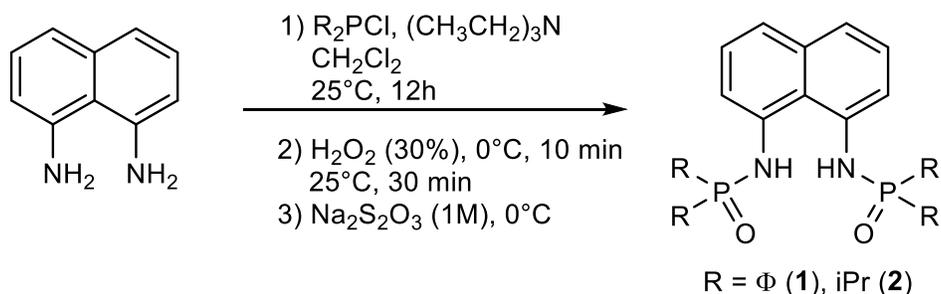
4.2.3. Caracterizar los complejos obtenidos por análisis elemental, espectroscopías de RMN e IR, espectrometría de masas y estudios por difracción de rayos X.

4.2.4. Comparar la reactividad de ${}^{\Phi}LH_2$ (**1**) con los precursores de Sc^{III} , Y^{III} y Lu^{III} con aquella observada en ${}^{iPr}LH_2$ (**2**) en la formación de compuestos de coordinación.

5. Discusión de resultados

5.1. Preparación de ΦLH_2 (1) y $i\text{PrLH}_2$ (2)

ΦLH_2 (1) y $i\text{PrLH}_2$ (2) se obtuvieron a partir de la reacción entre 1,8-diaminonaftaleno y clorodifenilfosfina o clordiisopropilfosfina respectivamente, de acuerdo a la metodología informada por Moya-Cabrera y colaboradores (**Esquema 5.1**).³⁴



Esquema 5.1. Ruta sintética de los compuestos 1 y 2.

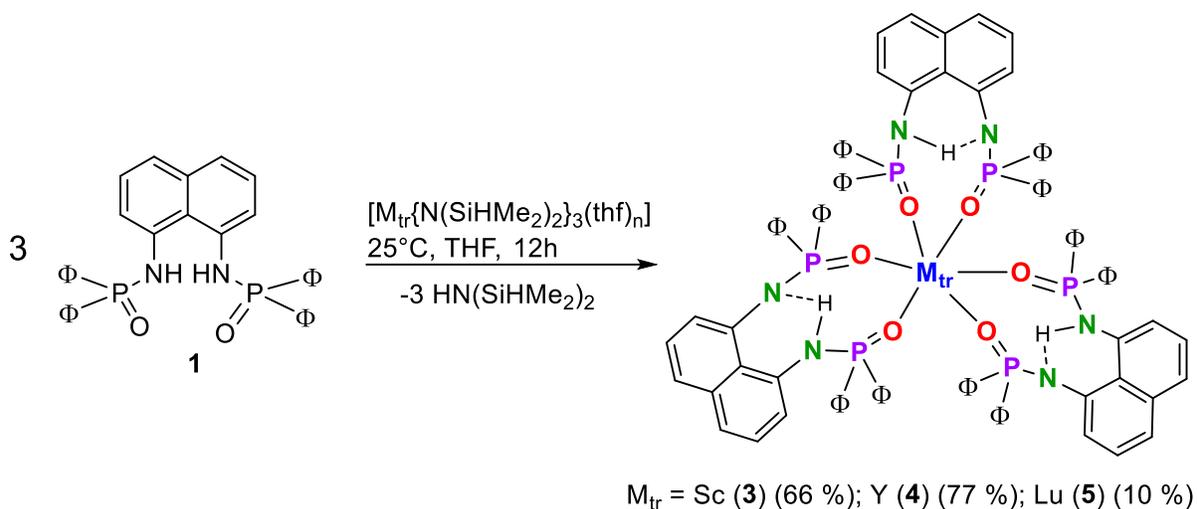
1 y 2 son sólidos estables al aire y solubles en acetona, metanol y diclorometano, parcialmente solubles en THF, tolueno y benceno e insolubles en hexano y éter dietílico.

5.2. Estudio de la reactividad del ligante ΦLH_2 (1) con los bis(dimetilsilil)amiduros de Sc^{III} , Y^{III} y Lu^{III}

5.2.1. Síntesis de 3–5

3–5 se obtuvieron a través de reacciones entre ΦLH_2 (1) y los amiduros de tierras raras $[\text{M}_{\text{tr}}\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}_3(\text{thf})_n]$ ($\text{M}_{\text{tr}} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Lu}$; $n = 2, 3$) en THF (**Esquema 5.2**). En un principio, la síntesis de los compuestos de coordinación de M_{tr} ($\text{M}_{\text{tr}} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Lu}$) con 1 se planteó con una relación estequiométrica de 1:1 para obtener la especie monoquelato;³⁹ sin embargo, se observó que independientemente de la relación estequiométrica utilizada, el producto de reacción correspondía al trisquelato similar al obtenido con La.³⁴ Por esta razón se realizó la reacción utilizando una relación estequiométrica de 3:1 (ΦLH_2 (1) : $[\text{M}_{\text{tr}}\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}_3(\text{thf})_n]$ ($\text{M}_{\text{tr}} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Lu}$; $n = 2, 3$)).

3–5 son sólidos sensibles al aire y muy poco solubles en THF, tolueno, benceno, cloroformo y hexano. Monocristales de 3–5 se obtuvieron a partir de lavados con hexano del crudo de reacción. Es importante mencionar que, una vez aislados los cristales, éstos son insolubles en los disolventes orgánicos comunes. La comparación entre difractogramas de polvos de los crudos de reacción de 3–5 con aquéllos calculados a partir de los patrones de difracción obtenidos de los monocristales respectivos, aunado a las características físicas de los trisquelatos (color, solubilidad y puntos de fusión), sugieren que se trata del mismo tipo de compuestos a partir del crudo de reacción después de lavados con hexano. Los rendimientos informados en el **Esquema 2** corresponden a los del crudo de reacción.



Esquema 5.2. Síntesis de 3-5.

3-5 fueron caracterizados en estado sólido por espectroscopía de infrarrojo IR(ATR) y estudios por rayos X mientras que, para los estudios en solución, se empleó la espectroscopía de RMN de 1H y ^{31}P . Cabe destacar que para todas las caracterizaciones (con excepción del estudio por rayos X de monocristal) se utilizó el crudo de reacción lavado con hexano debido a su solubilidad y disponibilidad; no obstante, la cantidad obtenida de **3-5** no fue suficiente para caracterizarlos por análisis elemental. Las técnicas de espectrometría de masas de impacto electrónico como la de electrospray mostraron solo fragmentos de ligante.

5.2.2. Caracterización espectroscópica de 3-5.

Los espectros de IR(ATR) de **3-5** muestran una banda en $\sim 3050 \text{ cm}^{-1}$ que corresponde al estiramiento del enlace N-H (la banda del NH en el ligante libre aparece en 3353 cm^{-1}), lo que sugiere la desprotonación de un solo N-H de las unidades de **1** coordinadas al centro metálico. La diferencia entre las bandas del NH en **3-5** y el ligante libre probablemente se debe al efecto electrónico del catión sobre el enlace N-H, la presencia de esta banda también sugiere que la coordinación del centro metálico se realizó a través de los átomos de oxígeno.

La baja solubilidad del crudo de reacción de **3-5**, dificultó su caracterización mediante experimentos de RMN de 1H y ^{31}P en C_6D_6 y THF- d_8 . No obstante, en los espectros de RMN de 1H en THF- d_8 se observa un patrón de señales similares para estos compuestos (**Figura 5.1**), en sus espectros se distingue la ausencia de la señal del hidrógeno del Si-H en $\delta 4.5-5.2 \text{ ppm}$, lo que alude a la sustitución completa de los grupos BDSA. Asimismo, se observan señales residuales de los disolventes orgánicos utilizados en la síntesis y proceso de purificación, lo cual es posiblemente la razón por la que se logran disolver los crudos de reacción mientras que los monocristales aislados pierden el disolvente de cristalización y resultan insolubles. Las señales del naftalendiilo y los fenilos aparecen en la zona aromática; los átomos de hidrógeno en posición *orto* del naftalendiilo se ubican en $\delta 5.97, 5.96$ y 5.95 ppm para **3-5** respectivamente (THF- d_8), esta misma señal se observa en $\delta 6.94 \text{ ppm}$ en el ligante libre ($CDCl_3$).³⁴ Cabe destacar la ausencia de la señal correspondiente al hidrógeno del NH, esto se debe a que los espectros se midieron en THF- d_8 , por lo cual existe intercambio de átomo de hidrógeno ácido en este medio.

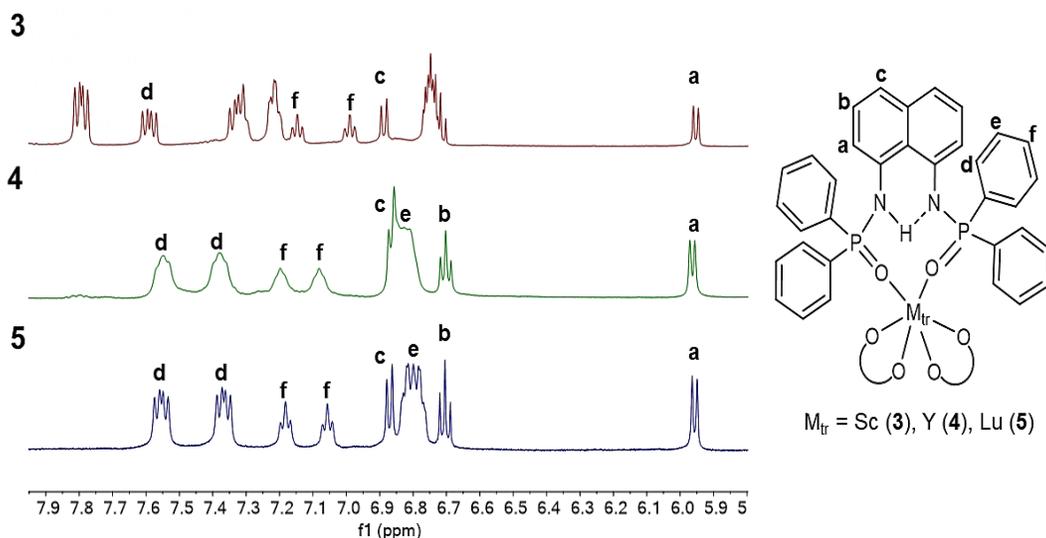


Figura 5.1. Espectros de RMN de ^1H en THF-d_8 de **3–5** a $25\text{ }^\circ\text{C}$.

Esta información, es evidencia suficiente para proponer la obtención del trisquelato $\text{M}_{\text{tr}}\text{L}_3$ ($\text{L} = 1$, $\text{M}_{\text{tr}} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Lu}$), ya que sugiere la sustitución de los grupos BDSA por tres unidades del ligante, los cuales se coordinan al centro metálico por los átomos de oxígeno.

La poca diferencia en los desplazamientos químicos y el ancho de las señales de la región aromática en RMN de ^1H en THF-d_8 de **4** y **5** se atribuye a la baja solubilidad de los compuestos, así como al efecto electrónico del catión sobre los átomos de hidrógeno del naftalendiilo. En el espectro de RMN de ^1H en THF-d_8 de **3**, se observan un mayor número de señales que en **4** y **5**, debido a la presencia de materia prima en el compuesto. Es importante mencionar que la asignación de señales debe confirmarse mediante estudios de RMN bidimensionales para asegurar inequívocamente la identidad de cada una.

Los espectros de RMN de ^{31}P en THF-d_8 , para **3–5**, mostraron una sola señal en δ 15.2, 16.4 y 17.4 ppm respectivamente, lo que indica un solo tipo de ambiente químico para los átomos de fósforo; esta misma señal se observa en δ 23.7 ppm en el ligante libre (CDCl_3).³⁴

5.2.3. Estudios por difracción de rayos X de **3–6**

Los arreglos estructurales de **3** y **4** se confirmaron mediante estudios por difracción de rayos X de monocristal. La calidad de los datos recabados de **5** solo permitió la obtención de un modelo molecular, por lo que no se discuten sus parámetros geométricos. Los monocristales de **3** y **5** se obtuvieron a partir de una solución saturada del compuesto en hexano a temperatura ambiente en atmósfera inerte, mientras que los de **4** se obtuvieron en benceno deuterado bajo las mismas condiciones. **3** y **5** cristalizaron en el sistema ortorrómbico y en el grupo espacial Pbcn , y **4** cristalizó en el sistema monoclinico con el grupo espacial C2/c . **3** y **4** cristalizaron con media molécula en la unidad asimétrica, media molécula de THF y dos moléculas de benceno respectivamente.

3–5 son trisquelatos isoestructurales. Los átomos de M_{tr} ($\text{M}_{\text{tr}} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Lu}$) exhiben una geometría octaédrica distorsionada con ángulos de $[92.9(1)–97.6(4)\text{ }^\circ]$ para **3** y **4** (**Figuras 5.2** y **5.3**).

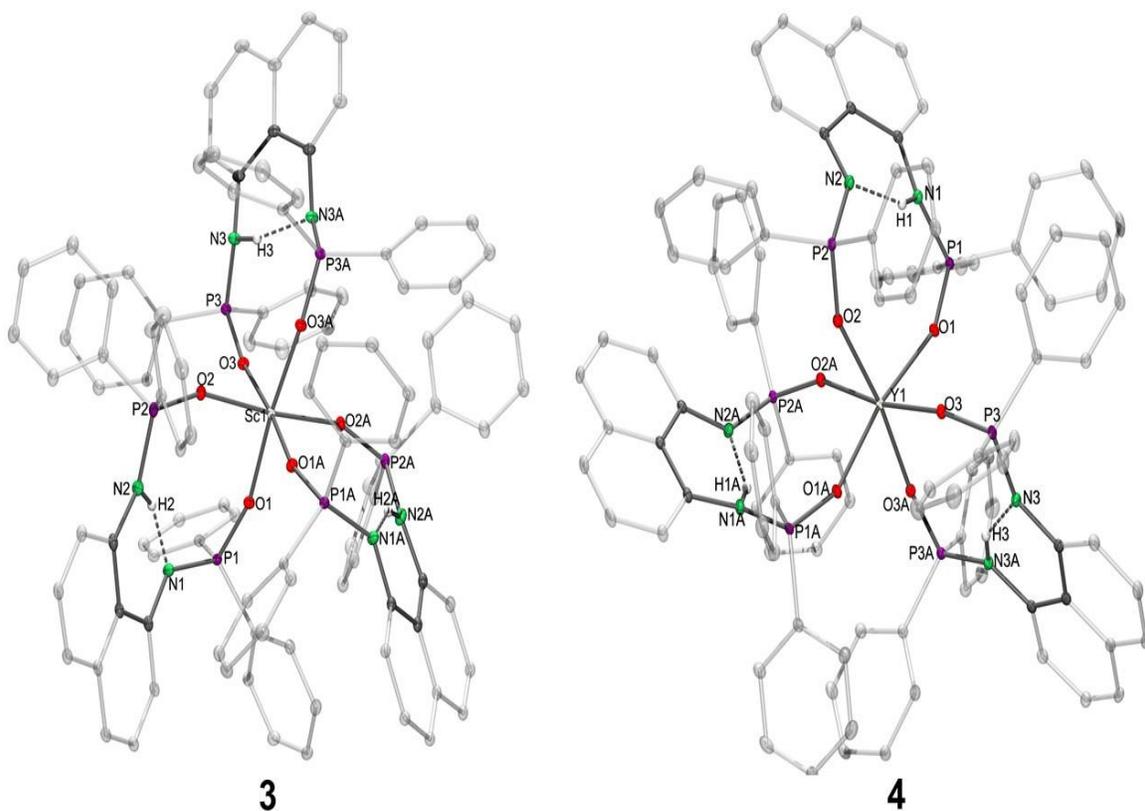


Figura 5.2. Estructuras moleculares de **3** y **4** con elipsoides térmicos al 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno (con excepción de los de los N-H) se han omitido para efectos de claridad.

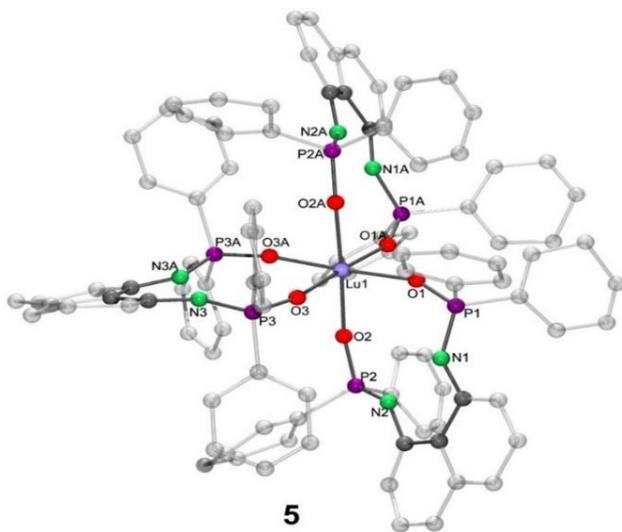


Figura 5.3. Modelo molecular de **5**. Los átomos de hidrógeno, las moléculas de disolvente y las partes desordenadas se omitieron para efectos de claridad.

Las distancias de enlace $M_{lr}-O$ en **3** [2.079(1), 2.083(1) y 2.105(1) Å, promedio 2.089(1) Å] (**Tabla 5.1**), son comparables con aquellas informadas en compuestos hexacoordinados de Sc^{III} con centros $[ScO_6]^{3+}$ tales como $Sc(OTf)_3L_3$, $L = (\Phi_2P(O)CH_2P(O)\Phi_2$ [2.106 Å]²⁵ y 1,3-dicetona (1,3-

bis(1,3-dimetil-1H-pirazol-4il)-1,3-propanodiona [2.078(1)–2.095(1) Å],⁴¹ y se encuentran dentro del intervalo informado en la Cambridge Structural Database (CSD) para trisquelatos hexacoordinados de Sc^{III} [2.061(6)–2.106(1) Å, promedio 2.082(1)Å].⁴²

Las distancias de enlace M_{tr}–O en **4** [2.260(1), 2.224(1) y 2.221(1) Å, promedio 2.235(1) Å] (**Tabla 5.1**), son comparables a las informadas en trisquelatos hexacoordinados de Y^{III} con centros [YO₆]³⁺ tales como Y(thd)₃ (thd = ^tBuC(O)CHC(O)^tBu) [2.219(2) y 2.287(1) Å]⁴³ y [Y{(R)-L}₃] L = (^tBu)₂P(O)CH₂CH-(^tBu)O, [2.251(1)–2.379(1) Å].³⁶

Tabla 5.1. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) selectos para **3** y **4**.

	3	4
M _{tr} (1)–O(1)	2.079(1)	2.260(1)
M _{tr} (1)–O(2)	2.105(1)	2.224(1)
M _{tr} (1)–O(3)	2.083(1)	2.221(1)
P(1)–O(1)	1.514(1)	1.503(1)
P(2)–O(2)	1.503(1)	1.519(1)
P(3)–O(3)	1.508(1)	1.509(1)
P(1)–N(1)	1.592(1)	1.628(1)
P(2)–N(2)	1.628(1)	1.589(1)
P(3)–N(3)	1.612(1)	1.610(1)
O(1)–M _{tr} (1)–O(2)	95.0(1)	97.6(1)
O(1A)–M _{tr} (1)–O(2A)	95.0(1)	97.6(1)
O(3)–M _{tr} (1)–O(3A)	92.9(1)	95.1(2)
P(1)–O(1)–M _{tr} (1)	161.4(1)	155.1(1)
P(2)–O(2)–M _{tr} (1)	155.2(1)	152.4(1)
P(3)–O(3)–M _{tr} (1)	160.7(1)	160.2(1)
O(1)–P(1)–N(1)	112.7(1)	109.5(1)
O(2)–P(2)–N(2)	108.9(1)	114.9(1)
O(3)–P(3)–N(3)	109.5(1)	108.1(1)

Las distancias de enlace P(2)–O(2) y P(3)–O(3) en **3** así como las distancias P(1)–O(1) y P(3)–O(3) en **4** son menores a las distancias de enlace P(1)–O(1) y P(2)–O(2) respectivamente. Esta diferencia se asocia a la formación del patrón de deslocalización N[–]–P[–]–O, presente en el fragmento desprotonado del ligante. Por el contrario, cuando se tiene el N–H en el fragmento N–P=O, la densidad electrónica está localizada y las distancias de enlace no sufren cambios.

3 y **4** presentan enlaces de hidrógeno intramoleculares N–H[⋯]N con distancias N[⋯]N de 2.557(2) Å y 2.527(2) Å para **3** y 2.580(2) Å y 2.502(2) Å para **4**, los ángulos N–H[⋯]N son de 154(2)° y

157(3)° para **3** y 150(2)° y 147(3)° para **4**. Estos datos sugieren que estos enlaces corresponden a los enlaces de hidrógeno de fuerza moderada de acuerdo con la clasificación propuesta por Steed y Atwood [$d(A\cdots D) = 2.5\text{--}3.2 \text{ \AA}$, $\angle(D\text{--}H\cdots A) = 130\text{--}180^\circ$].⁴⁴

La presencia de un átomo de hidrógeno ácido en el N–H de **3** y **4**, supone la posibilidad de agregar otro átomo metálico. Los candidatos más probables por su tamaño y naturaleza como átomos duros son aquellos del grupo de los metales alcalinos y aluminio. Consecuentemente, los compuestos **3–5** pueden considerarse como metaloligantes potenciales para la preparación de sistemas heterobimetálicos.

6 se obtuvo como subproducto de cristalización en benceno de **3** debido a la presencia de $\text{Li}\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}$ como impureza en el lote de $\text{Sc}\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}_3(\text{thf})_3$, utilizado en la reacción con un exceso de **1** en THF. El $\text{Li}\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}$ se emplea como reactivo en la síntesis del precursor de escandio. **6** solo se caracterizó mediante estudios por difracción de rayos X de monocristal.

6 cristalizó en el sistema monoclinico y en el grupo espacial $P2_1/c$, presenta una estructura polimérica formada por una cadena $[\cdots\text{O}3\text{--Li--O}1\text{--R--O}2\text{--Li}\cdots]$ (**Figura 5.4**), en la cual los átomos de oxígeno corresponden a los de **1** ($R =$ esqueleto orgánico de **1**). Cada átomo de litio tiene coordinadas dos moléculas de THF, las cuales podrían proceder ya sea del disolvente o del $[\text{Sc}\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}_3(\text{thf})_3]$.

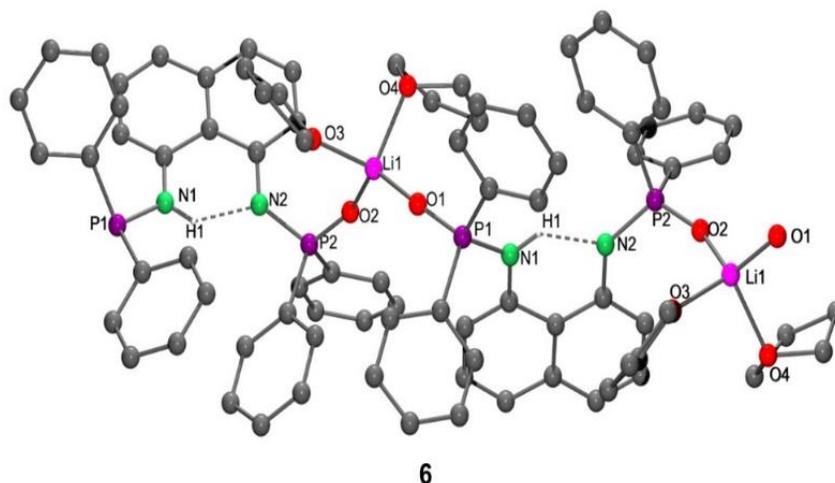
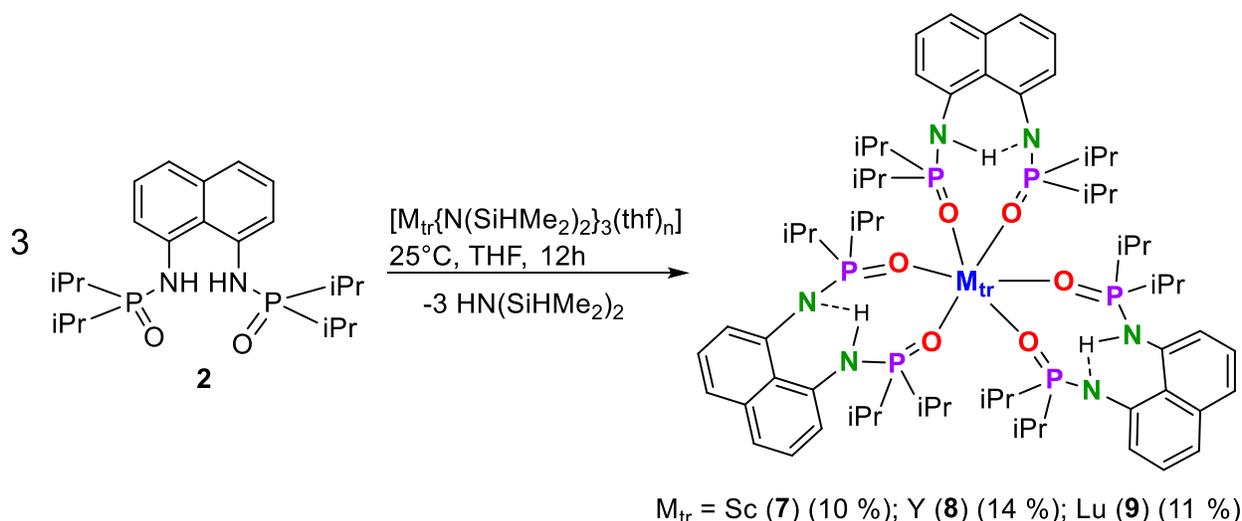


Figura 5.4. Modelo molecular de **6**. Los átomos de hidrógeno, las moléculas de disolvente y las partes desordenadas se omitieron para efectos de claridad.

5.3. Estudio de la reactividad del ligante $i\text{PrLH}_2$ (**2**) con los compuestos bis(dimetilsilil)amiduros de Sc^{III} , Y^{III} y Lu^{III}

5.3.1. Síntesis de **7–11**

7–9 se obtuvieron a través de reacciones entre **2** y los amiduros de tierras raras $[\text{M}_{\text{tr}}\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}_3(\text{thf})_n]$ ($\text{M}_{\text{tr}} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Lu}; n = 2, 3$) en THF mediante la metodología análoga a la síntesis de **3–5** (**Esquema 5.3**).



Esquema 5.3. Síntesis de 7-9.

7-9 son sólidos sensibles al aire y en comparación a **3-5**, **7-9** son más solubles en THF, tolueno, benceno, cloroformo y hexano; sin embargo, su solubilidad complicó su purificación mediante lavados con hexano, por lo que se obtuvieron rendimientos bajos.

En estado sólido, los compuestos se caracterizaron por espectroscopía de IR y en solución por RMN de 1H y ^{31}P en THF- d_8 . La baja cantidad de producto obtenido impidió realizar estudios de análisis elemental. La caracterización por espectrometría de masas por impacto electrónico mostró solo fragmentos del ligante.

10 y **11** se obtuvieron como subproductos de cristalización en benceno deuterado de **7** y **9** respectivamente. **10** procede de una mezcla de reacción con un exceso de ligante (4 : 1), ambos compuestos son insolubles en benceno y THF, por lo que sólo se caracterizaron mediante estudios por difracción de rayos X de monocristal.

5.3.2. Caracterización espectroscópica de 7-9

Los espectros de IR(ATR) de **7-9** presentan una banda en 3046, 3050 y 3047 cm^{-1} respectivamente, correspondiente al estiramiento del enlace N-H (la banda del NH en el ligante libre aparece en 3338 cm^{-1}), lo que sugiere la desprotonación de un solo N-H de las unidades de **2** coordinadas al centro metálico, así como la coordinación a través de los átomos de oxígeno de este.

Los espectros de RMN de 1H en THF- d_8 de **7-9** muestran el patrón de señales esperado para los hidrógenos del isopropilo y del naftalendiilo; sin embargo, estas señales se observan bien definidas solo en **7**, mientras que en **8** y **9**, se aprecian como señales anchas y sobrepuestas (**Figura 5.5**). Este fenómeno puede relacionarse al efecto electrónico del catión sobre los átomos de hidrógeno, el cual al parecer aumenta conforme se incrementa el radio iónico del catión ($Sc^{III} < Lu^{III} < Y^{III}$).

La señal del isopropilo de **2** aparece en δ (C-H) 2.22, 2.30 y 2.46 ppm y la correspondiente a los hidrógenos *-orto* del naftalendiilo se presenta en δ 6.15, 6.41 y 6.31 ppm para **7**, **8** y **9** respectivamente (**Figura 5.5**). En comparación, la señal en el ligante libre del grupo $P(C-H)(CH_3)_2$ aparece en δ 2.30 ppm y la del hidrógeno *orto* del naftalendiilo en 7.59 ppm ($CDCl_3$).³⁴

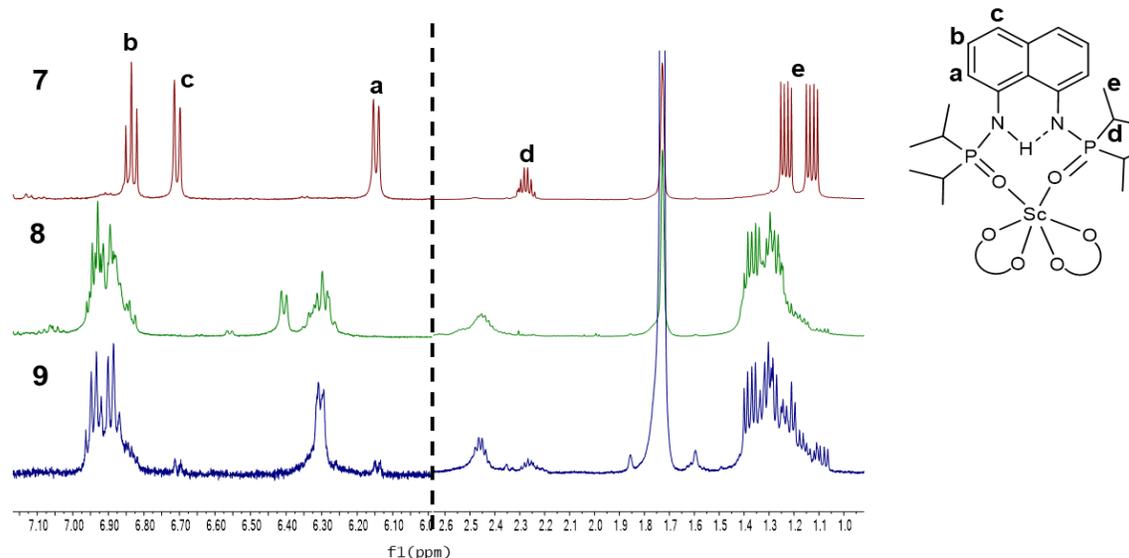


Figura 5.5. Espectros de RMN de ^1H en THF-d_8 de **7–9** a 25°C .

Las señales de los hidrógenos *-orto* del naftalendiilo en **7–9** aparecen en desplazamientos químicos mayores que las de **3–5** debido al efecto electrónico de los isopropilos sobre el anillo aromático. El isopropilo tiene un efecto inductivo mayor que el fenilo, de tal forma que no deslocaliza la densidad electrónica y por lo tanto, no protege a los átomos de hidrógeno, haciendo que el desplazamiento químico de éstos sea en un campo más bajo que el de los hidrógenos de **3–5**.

En los espectros de RMN de ^1H en THF-d_8 de **7–9**, tampoco está presente la señal del hidrógeno del Si–H, lo que es indicativo de la coordinación de tres unidades de **2** por la sustitución de los grupos BDSA. Consecuentemente se propone la estructura de trisquelato similar a la encontrada en los compuestos **3–5**.

Los espectros de RMN de ^{31}P en THF-d_8 de **7–9**, muestran un conjunto de señales que sugieren la presencia de subproductos o materia prima. La presencia de esta mezcla de productos probablemente se debe a una mayor reactividad de **7–9** en comparación con **3–5**, lo cual se acentúa con la obtención de **10**. En contraste, el ligante libre presenta una sola señal en RMN de ^{31}P en δ 53.3 ppm (CDCl_3).³⁴

5.3.3. Estudios por difracción de rayos X de **10** y **11**

Se obtuvieron monocristales de **10** a partir de una solución del crudo de reacción de **7** con un exceso de **2** en benceno deuterado; sin embargo, la calidad de los datos solo permitió obtener un modelo molecular de **10**. Se propone que la obtención de **10** es resultado de la interacción prolongada del exceso de ligante y el crudo de reacción de **7** en benceno deuterado y la obtención de **11** se racionaliza como consecuencia de la presencia accidental de agua en una solución saturada del crudo de reacción de **9** en benceno deuterado. **10** cristalizó en el sistema triclinico y en el grupo espacial $P\bar{1}$ con media molécula en la unidad asimétrica y una molécula de benceno; sus cristales son rojos e insolubles en benceno deuterado. La conectividad de **10** muestra un acoplamiento $\text{C}(\text{sp}^2)\text{--C}(\text{sp}^2)$ entre los átomos de carbono del anillo de naftalendiilo en posición *-para-* a los átomos de nitrógeno de dos unidades del ligante **2** (Figura 5.6), formando un sistema

de tipo perileno; esta estructura sugiere que **7** participa en el acoplamiento C(sp²)-C(sp²) que tiene lugar entre las moléculas de ligante libre presentes en el crudo de reacción.

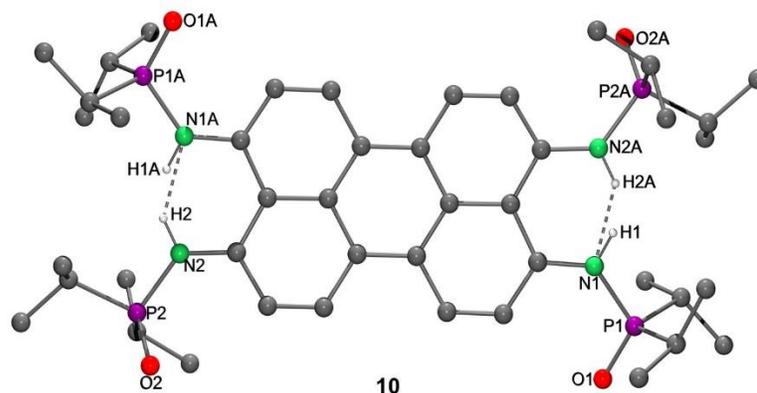


Figura 5.6. Modelo molecular de **10**. Los átomos de hidrógeno, las moléculas de disolvente y las partes desordenadas se omitieron para efectos de claridad.

Los compuestos de tipo perileno son cromóforos de gran interés estructural por sus múltiples aplicaciones como precursores fotoquímicos, semiconductores orgánicos, bloques de construcción para MOFs, colorantes rojos de láseres y colorantes fluorescentes utilizados en dispositivos moleculares como transistores y dispositivos orgánicos de emisión de luz.^{45,46} La mayoría de las síntesis de perilenos utilizan como materia prima derivados del naftaleno y dependiendo de los grupos funcionales contenidos en la estructura de interés, se seleccionan las condiciones de reacción, las cuales generalmente involucran procesos a temperaturas moderadas (70–100°C).

En el caso de los tetraaminoperilenos (similares a **10**) su síntesis involucra un proceso de termólisis de compuestos como [1,8-((Me₃SiN)TI)]₂C₁₀H₆ a 90°C durante 44 h⁴⁵ que además, pueden funcionalizarse con grupos que aumenten la fluorescencia de los productos, tal es el caso del compuesto DIBOTAP (N,N',N'', N'''-diborilen-3,4,9,10-tetraaminoperileno),⁴⁶ no obstante, la metodología resulta extensa ya que presenta al menos tres fases de las cuales se generan al menos dos intermediarios que suelen disminuir el rendimiento de reacción final.

Las reacciones de acoplamiento C–C son realizadas generalmente a través del acoplamiento de un átomo de carbono electrofílico con uno nucleofílico en presencia o ausencia de algún catalizador. De las reacciones de este tipo, las más conocidas son las desarrolladas por Suzuki y Negishi.⁴⁷

Los ejemplos de acoplamientos C–C con compuestos de coordinación de Sc^{III} se enfocan en el uso de sustratos N-heterociclos y en compuestos de coordinación de Sc^{III} tricoordinados como (NN^{fc})Sc(CH₂Ar)(thf) (NN^{fc} = 1,1'-fc(NSi^tBuMe₂)₂, fc = 1,1'-ferrocenileno),^{47–49} donde el producto del acoplamiento sustituye a los ligandos lábiles Ar y thf y se coordina al centro metálico a través de los átomos de nitrógeno, o bien, forma un dímero entre dos centros de Sc^{III} (**Figura 5.7**). La síntesis de estos compuestos involucra temperaturas de 25–80°C,^{46,47,50} el uso de cocatalizadores como AlMe₃⁵⁰ y metodologías de al menos tres fases con al menos dos intermediarios de reacción que se proponen a partir de mecanismos vía radicales libres.^{49,50}

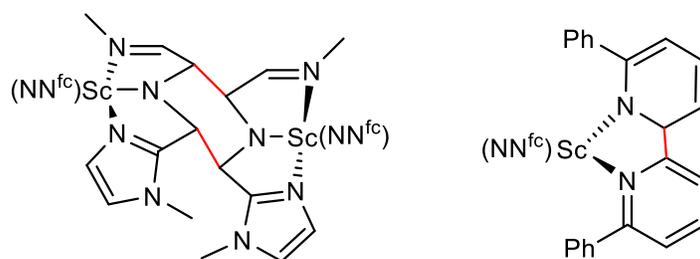


Figura 5.7. Productos de reacciones de acoplamiento C–C catalizadas por compuestos tricoordinados de Sc^{III}.^{47–49}

En función de lo anterior, la obtención de **10** a partir de **7** a temperatura ambiente es una forma atractiva y novedosa de sintetizar perilenos a partir de reacciones de acoplamiento C–C de compuestos como **2**. Por lo tanto, resulta interesante continuar esta línea de investigación con el objetivo de elucidar el proceso completo de síntesis y determinar los procesos de obtención mediante algún mecanismo de reacción que permita realizar una comparación más profunda con lo ya informado.

La estructura de **11** se determinó mediante estudios por difracción de rayos X de monocristal. Los monocristales de **11** se obtuvieron a partir de una solución en C₆D₆ del crudo de reacción de **2** y Lu{N(SiHMe₂)₂}₃(thf)₃. **11** cristalizó en el sistema triclinico y el grupo espacial *P* $\bar{1}$ con media molécula en la unidad asimétrica y tres y media moléculas de benceno. La estructura de este compuesto consiste en un sistema de cuatro átomos de lutecio hexacoordinados unidos entre ellos a través de átomos de oxígeno puente provenientes de fragmentos O–H y Si–O, generando dos anillos de ocho y de diez miembros respectivamente, además de otro anillo de diez miembros con una unidad de **2** (**Figura 5.8**); cada átomo de lutecio presenta una geometría de octaedro distorsionado con ángulos de entre [72.8(1)–101.2(1)°, promedio 89.7(1)°], los ángulos más agudos corresponden a los que se forman entre el átomo de lutecio y los átomos de oxígeno puente O–H y Si–O mientras que los más obtusos corresponden a los formados entre alguno de los dos oxígenos del fragmento de **2**, el lutecio y algún oxígeno puente, ya sea de tipo O–H u O–Si. Los valores de ángulos y de distancias Lu–O y Lu···Lu muestran que los átomos de lutecio se ubican en posiciones equidistantes entre sí (**Tabla 9.1, Anexos**).

Los ángulos entre los átomos de oxígeno puente y los átomos de lutecio, O(H)–Lu–O(Si) y las distancias de enlace Lu–O(H) [2.234(3)–2.251(3) Å, promedio 2.241(1) Å] y Lu–O(Si) [2.233(2)–2.254(3) Å, promedio 2.445(1) Å] de **11**, son comparables a los de [L'Lu(μ-O-SiMe₃)(μ-OH)LuL'] (L' = [2-O-3,5-tBu₂-C₆H₂CH₂N(CH₃)CH₂]₂), Lu–O(H) [2.223(4) Å], Lu–O(Si) [2.249(4) Å];⁶ sin embargo, difieren en la distancia Lu···Lu, la cual es de [3.171(1) y 3.173(1) Å, promedio 3.172(1) Å] en **11** y de [3.569(4) Å] en el compuesto anterior, esta diferencia probablemente se debe al impedimento estérico entre los sustituyentes de las dos unidades del ligante tetradentado en [L'Lu(μ-O-SiMe₃)(μ-OH)LuL'], en comparación con la que está presente en el ligante bidentado de **11**.

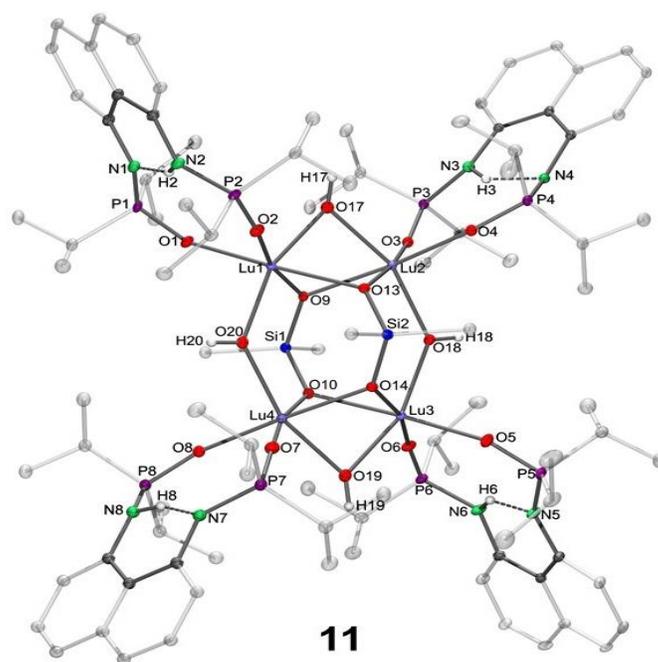


Figura 5.8. Estructuras moleculares de **11** con elipsoides térmicos al 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno (con excepción de los de los grupos N-H) se han omitido para efectos de claridad.

6. Conclusiones

La reacción de los tris{bis(dimetilsilil)amiduros} de Sc^{III}, Y^{III} y Lu^{III} con **1** o **2**, resultó en la obtención de los compuestos trisquelato **3–5** y **7–9**; sin embargo, las propiedades físicas de los complejos dificultaron su extracción y purificación, de tal forma, que la cantidad obtenida no fue suficiente para realizar una caracterización completa, siendo que solo se realizaron estudios de RMN de ¹H y ³¹P e IR para **3–5** y **7–9**, mientras que los estudios por difracción de rayos X de monocristal solo se efectuaron para **3–6**, **10** y **11**.

La dureza de los átomos de oxígeno junto con la rigidez del grupo conector naftalendiilo es responsable de la coordinación OηO´ del ligante hacia el catión de las tierras raras. La alta oxofilia de Sc, Y y Lu promueve la formación de los trisquelatos **3–5** y **7–9**.

El arreglo estructural observado en **3–5** y **7–9**, los hace metaloligantes potenciales (por la presencia de NH) para la obtención de sistemas heterobimetálicos, y el arreglo estructural de **6**, pone de manifiesto la versatilidad de **1** y **2** para actuar como unidades de construcción.

La estructura del perileno **10** sugiere que **7** participa en reacciones de acoplamiento C(sp²)-C(sp²) en presencia de un exceso de **2**. Estudios más profundos son necesarios para entender la naturaleza de la participación del compuesto de Sc^{III} en esta reacción.

La reactividad de **1** y **2** frente a M_{tr}{N(SiHMe₂)₂}₃(thf)_n] (M_{tr} = Sc, Y, Lu; n = 2,3) depende del grupo R unido al átomo de fósforo. El efecto inductivo del isopropilo en **2** es responsable de la mayor reactividad del ligante con los amiduros de Sc^{III}, Y^{III} y Lu^{III}.

7. Parte experimental

7.1. Consideraciones generales

Las reacciones de síntesis de los complejos, así como la manipulación de los reactivos se llevaron a cabo bajo atmósfera de nitrógeno a través de técnicas Schlenk y caja de guantes. Los disolventes fueron comercialmente adquiridos y secados mediante el uso de un sistema de purificación de disolventes MBraun SPS, equipado con columnas de alúmina tipo Grubbs.

Los $[M_{tr}\{N(SiHMe_2)_2\}_3(thf)_n]$ ($M_{tr} = Sc, Y, Lu; n = 2, 3$) fueron preparados de acuerdo a los métodos reportados.^{51,52} La trietilamina fue secada con sodio metálico y destilada previamente a su uso.

Los espectros de RMN fueron obtenidos en un equipo Varian NMRSystem de 500MHz para 1H , y en un equipo Bruker Avance a 121MHz para ^{31}P . Se utilizaron las señales residuales de los disolventes deuterados como referencia en los espectros de 1H y una solución de H_3PO_4 al 85% en agua como estándar externo para los espectros de ^{31}P . El C_6D_6 y THF- d_8 se secaron utilizando una aleación NaK seguido de un proceso de destilado usando una línea Swagelok.

Los espectros de IR(ATR) se obtuvieron en un equipo Bruker Tensor 27 con accesorio Platinum ATR de diamante en el intervalo entre 400–4000 cm^{-1} .

Las estructuras moleculares fueron determinadas a $-173^\circ C$ bajo flujo de nitrógeno en un difractor marca Bruker SMART APEX DUO de tres ciclos con detectores Apex CCD. La fuente de radiación fue un tubo sellado de molibdeno con radiación MoK_α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) o CuK_α ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) (microfuentes Inocoatec μS con óptica QUAZAR). Los cristales fueron cubiertos con un aceite hidrocarbonado, se recogieron con un aro de nylon e inmediatamente se montaron en el difractor bajo un flujo frío de nitrógeno gas. Las estructuras fueron resueltas mediante métodos directos (SHELXT) y los datos fueron refinados por matrices de mínimos cuadrados contra F^2 usando SHELXL-2013 y SHELXLE GUI. Los átomos de hidrógeno de enlaces C–H fueron colocados en posiciones idealizadas, mientras que los átomos de hidrógeno de los grupos N–H fueron localizados en el mapa de densidad electrónica residual y fueron refinados isotrópicamente utilizando restricciones de distancia cuando fue necesario. El desorden fue trabajado empleando restricciones de distancia o valores Uij (SAME, SIMU, DELU, FLAT).

7.2. Materias primas

Los amiduros de $[M_{tr}\{N(SiHMe_2)_2\}_3(thf)_n]$ ($M_{tr} = Sc, Y, Lu; n = 2, 3$) y los $[M_{tr}Cl_3(thf)_n]$ y $LiN(SiHMe_2)_2$ fueron sintetizados mediante modificaciones de los métodos informados.^{53–55}

Los ligantes **1** y **2**, fueron sintetizados de acuerdo con modificaciones hechas por Moya-Cabrera y colaboradores³⁴ al método informado.^{5,39}

7.3. Síntesis de los compuestos de coordinación

Método general: $[M_{tr}\{N(SiHMe_2)_2\}_3(thf)_n]$ ($M_{tr} = Sc, Y, Lu; n = 2, 3$) (0.1 mmol) y **1** o **2** (0.3 mmol) fueron disueltos en 6 mL y 14 mL de THF respectivamente, después de 30 min de agitación, se agregó por cánula la solución del amiduro en THF y se mantuvo la agitación constante durante 12 h, a temperatura ambiente. Transcurrido el tiempo de reacción, se eliminó el disolvente al vacío, posteriormente, se lavó el sólido obtenido con hexano anhidro (4 x 5 mL) y se secó al vacío.

$[[C_{10}H_6\{NH(\Phi_2P(O))\}_2]_{3-\kappa^2O, O'(Sc)}]$ (**3**). Sólido blanco ligeramente opaco, rendimiento 0.074 g, 0.04 mmol (66 %). P.f. $196-197^\circ C$ (desc). IR (ATR) ν 3051 cm^{-1} (ancha N–H), 1106 cm^{-1} (m,

P=O), 1042 cm⁻¹. RMN ¹H (500 MHz, THF-*d*₈) δ 7.79 (dd, *J* = 11.8, 7.2 Hz, 4H), 7.59 (dd, *J* = 12.8, 7.3 Hz, 2H), 7.33 (dd, *J* = 12.6, 7.4 Hz, 4H), 7.22 (dt, *J* = 7.3, 3.7 Hz, 4H), 7.11–7.17 (t, 1H), 6.96–7.02 (t, 1H), 6.89 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 6.75 (m, *J* = 7.5, 3.4 Hz, 4H), 6.71 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 5.95 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H). RMN ³¹P (121 MHz, THF-*d*₈) δ 15.2.

[[C₁₀H₆{NH(Φ₂P(O))}]₂]_{3-κ²O},O'(Y)] (**4**) Sólido beige, rendimiento 0.240 g, 0.14 mmol (77 %). P.f. 208–211°C (desc). IR (ATR) ν 3051 cm⁻¹ (ancha N–H), 1086 cm⁻¹ (m, P=O), 1018 cm⁻¹. RMN ¹H (500 MHz, THF-*d*₈) δ 7.55 (ancha, 2H), 7.38 (ancha, 2H), 7.20 (ancha, 1H), 7.08 (ancha, 1H), 6.84 (ancha, *J* = 23.4, 8.3 Hz, 5H), 6.70 (t, *J* = 7.9 Hz, 1H), 5.97 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H). RMN ³¹P (121 MHz, THF-*d*₈) δ 16.4.

[[C₁₀H₆{NH(Φ₂P(O))}]₂]_{3-κ²O},O'(Lu)] (**5**) Sólido café, rendimiento 0.023 g, 0.01 mmol (10 %). P.f. 305°C (desc). IR (ATR) ν 3052 cm⁻¹ (ancha N–H), 1085 cm⁻¹ (m, P=O), 1019 cm⁻¹. RMN ¹H (500 MHz, THF-*d*₈) δ 7.55 (dd, *J* = 12.5, 7.6 Hz, 2H), 7.37 (dd, *J* = 12.5, 7.7 Hz, 2H), 7.18 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.06 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 6.87 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 6.75–6.84 (m, 4H), 6.70 (t, *J* = 7.9 Hz, 1H), 5.96 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H). RMN ³¹P (121 MHz, THF-*d*₈) δ 17.4.

[[C₁₀H₆{NH(ⁱPr₂P(O))}]₂]_{3-κ²O},O'(Sc)] (**7**) Sólido gris, rendimiento 0.015 g, 0.01 mmol (10%). P.f. 310°C (desc). IR (ATR) ν 3049 cm⁻¹ (ancha N–H), 1074 cm⁻¹ (m, P=O), 1045 cm⁻¹. RMN ¹H (500 MHz, THF-*d*₈) δ 6.84 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 6.71 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 6.15 (d, *J* = 7.3 Hz, 1H), 2.22–2.34 (m, 2H), 1.23 (dd, *J* = 14.4, 7.0 Hz, 6H), 1.13 (dd, *J* = 15.2, 7.2 Hz, 6H). RMN ³¹P (121 MHz, THF-*d*₈) δ 41.2.

[[C₁₀H₆{NH(ⁱPr₂P(O))}]₂]_{3-κ²O},O'(Y)] (**8**) Sólido gris, rendimiento 0.034 g, 0.02 mmol (14 %). P.f. 188–190°C (desc). IR (ATR) ν 3050 cm⁻¹ (ancha N–H), 1096 cm⁻¹ (m, P=O), 1044 cm⁻¹. RMN ¹H (500 MHz, THF-*d*₈) δ 6.81–6.98 (m, 7H), 6.41 (d, *J* = 7.0 Hz, 1H), 6.30 (ddd, *J* = 16.7, 10.5, 6.9 Hz, 2H), 2.30–2.67 (m, 8H), 1.17–1.50 (m, 48H). RMN ³¹P (121 MHz, THF-*d*₈) δ 47.7 (d, *J* = 10.0 Hz), 47.4 (d, *J* = 9.7 Hz), 46.3, 46.0.

[[C₁₀H₆{NH(ⁱPr₂P(O))}]₂]_{3-κ²O},O'(Lu)] (**9**) Sólido gris, rendimiento 0.023 g, 0.02 mmol (11 %). P.f. 150–155°C (desc). IR (ATR) ν 3050 cm⁻¹ (ancha N–H), 1096 cm⁻¹ (m, P=O), 1045 cm⁻¹. ¹H RMN (500 MHz, THF-*d*₈) δ 6.78–7.03 (m, 2H), 6.30 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 2.46 (s, 4H), 1.46 – 1.19 (m, 24H). ³¹P RMN (121 MHz, THF-*d*₈) δ 49.0, 48.8.

8. Referencias

- (1) Wells, W. H.; Wells, V. L. *Patty's Toxicol.* **2012**, *1*, 817–840.
- (2) Drozdov, A.; Kuzmina, N. *Compuestos Volátiles de Lantánidos*; Elsevier Ltd., **2013**.
- (3) Cotton, S. *Química de Lantánidos y Actínidos*; John Wiley & Sons, Ltd., **2006**.
- (4) Lyubov, D. M.; Tolpygin, A. O.; Trifonov, A. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *392*, 83–145.
- (5) Platel, R. H.; White, A. J. P.; Williams, C. K. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 7718–7728.
- (6) Liu, X.; Cui, D. *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* **2008**, *28*, 3747–3752.
- (7) Robinson, J. R.; Fan, X.; Yadav, J.; Carroll, P. J.; Wooten, A. J.; Pericàs, M. A.; Schelter, E. J.; Walsh, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8034–8041.
- (8) Shannon, R. D. *Acta Cryst. Sect. A* **1976**, *32*, 751–767.
- (9) Hong, J.; Zhang, L.; Wang, K.; Chen, Z.; Wu, L.; Zhou, X. *Organometallics* **2013**, *32*, 7312–

7322.

- (10) Trifonov, A. A.; Lyubov, D. M. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *340*, 10–61.
- (11) Mishra, S. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 1996–2025.
- (12) Anwander, R.; Klimpel, M. G.; Dietrich, H. M.; Shorokhov, D. J.; Scherer, W. *Chem. Commun.* **2003**, *3*, 1008–1009.
- (13) Dietrich, H. M.; Zapilko, C.; Herdtweck, E.; Anwander, R. *Organometallics* **2005**, *24*, 5767–5771.
- (14) Cornish, A. D.; Mills, D. P.; Lewis, W.; Blake, A. J.; Liddle, S. T. *Comptes Rendus Chim.* **2010**, *13*, 593–602.
- (15) Edelman, F. T.; Farnaby, J. H.; Jaroschik, F.; Wilson, B. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *398*, 113005.
- (16) Cantrill, S. *Nat. Chem.* **2018**, *10*, 1270.
- (17) Meng, T.; Qin, Q. P.; Chen, Z. L.; Zou, H. H.; Wang, K.; Liang, F. P. *Eur. J. Med. Chem.* **2019**, *8*, 169, 103–110.
- (18) Ganjali, M. R.; Gupta, V. K.; Faridbod, F.; Norouzi, P. *Lanthanides Series Determination by various analytical methods*; Elsevier Ltd., **2016**, 1-36.
- (19) Constable, E. C.; Housecroft, C. E. *Ligand and Metalloligand Design for Macrocycles, Multimetallic Arrays, Coordination Polymers, and Assemblies*; Elsevier Ltd., **2013**; 8.
- (20) Méndez-Díaz, F. A. y Moya-Cabrera, M. M. *Estudio Estructural de Compuestos de Coordinación de Lántanidos Anclados Con Ligantes 1,2,3-Triazoles 4,5-Funcionalizados*. Tesis de Maestría. Universidad Nacional Autónoma de México, **2016**.
- (21) Pretsch, E.; Bühlmann, P.; Badertscher, M. *Determinación Estructural de Compuestos Orgánicos: Tablas de datos espectrales*; **2009**.
- (22) Healy, M. R.; Ivanov, A. S.; Karslyan, Y.; Bryantsev, V. S.; Moyer, B. A.; Jansone-Popova, S. *Chem. - A Eur. J.* **2019**, *25*, 6326–6331.
- (23) Dietrich, H. M.; Grove, H.; Törnroos, K. W.; Anwander, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1458–1459.
- (24) Thim, R.; Dietrich, H. M.; Bonath, M.; Maichle-Mössmer, C.; Anwander, R. *Organometallics* **2018**, *37*, 2769–2777.
- (25) Fawcett, J.; Platt, A. W. *Polyhedron* **2003**, *22*, 967–973.
- (26) Haak, R. M.; Wezenberg, S. J.; Kleij, A. W. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2713–2723.
- (27) Coles, S. J.; Fieldhouse, S. J.; Klooster, W. T.; Lees, A. M. J.; Platt, A. W. G. *Polyhedron* **2020**, *179*.
- (28) Yang, X.; Jones, R. A.; Wong, W.-K. Complejos de lantanidos con ligantes multidentados. *Encycl. Inorg. Bioinorg. Chem.* John Wiley & Sons, Ltd., **2012**, 1-17.
- (29) Yeh, C. W.; Chang, K. H.; Hu, C. Y.; Hsu, W.; Chen, J. *Polyhedron* **2012**, *31*, 657–664.
- (30) Yeh, C. W.; Chen, J. *Inorg. Chem. Commun.* **2011**, *14*, 1212–1216.
- (31) Sainz-Gonzalo, F. J.; Elosua, C.; Fernández-Sánchez, J. F.; Popovici, C.; Fernández, I.; Ortiz, F. L.; Arregui, F. J.; Matias, I. R.; Fernández-Gutiérrez, A. *Sensors Actuators, B Chem.* **2012**, *173*, 254–261.

- (32) A, E. S. S.; Vicentini, G.; Zinner, L. B.; Rothschild, L. N., *Inorg. Chim. Acta* **1974**, *9*, 213–216.
- (33) Kim, Y. K.; Livinghouse, T.; Horino, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9560–9561.
- (34) Campirán-Martínez, A.; Jancik, V.; Martínez-Otero, D.; Hernández-Balderas, U.; Zavala-Segovia, N. y Moya-Cabrera, M. *En revisión* **2020**.
- (35) Dettenrieder, N.; Hollfelder, C. O.; Jende, L. N.; Maichle-Mössmer, C.; Anwander, R. *Organometallics* **2014**, *33*, 1528–1531.
- (36) Arnold, P. L.; Buffet, J. C.; Blaudeck, R. P.; Sujecki, S.; Blake, A. J.; Wilson, C. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, *47*, 6033–6036.
- (37) Guo, Z.; Blair, V.; Deacon, G. B.; Junk, P. C. *Chem. - A Eur. J.* **2018**, *24*, 17464–17474.
- (38) Latendresse, T. P.; Vieru, V.; Wilkins, B. O.; Bhuvanesh, N. S.; Chibotaru, L. F.; Nippe, M. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2018**, *57*, 8164–8169.
- (39) Hodgson, L. M.; Platel, R. H.; White, A. J. P.; Williams, C. K. *Macromolecules* **2008**, *41*, 8603–8607.
- (40) Wolf, B. M.; Stuhl, C.; Maichle-Mössmer, C.; Anwander, R. *Chem. - A Eur. J.* **2018**, *24*, 15921–15929.
- (41) Taydakov, I.; Vaschenko, A.; Strelenko, Y.; Vitukhnovsky, A. *Inorg. Chim. Acta* **2014**, *414*, 234–239.
- (42) Groom, C. R.; Bruno, I. J.; Lightfoot, M. P.; Ward, S. C. The Cambridge Structural Database. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **2016**.
- (43) Gleizes, A.; Foulon, J. *Inorganica Chim. Acta* **1993**, *209*, 47–53.
- (44) Steed, J. W.; Atwood, J. L. *Supramolecular Chemistry: Second Edition*; John Wiley & Sons, Ltd., **2009**, 30.
- (45) Gade, L. H.; Galka, C. H.; Hellmann, K. W.; Williams, R. M.; De Cola, L.; Scowen, I. J.; McPartlin, M. *Chem. - A Eur. J.* **2002**, *8*, 3732–3746.
- (46) Riehm, T.; De Paoli, G.; Wadepohl, H.; De Cola, L.; Gade, L. H. *Chem. Commun.* **2008**, *42*, 5348–5350.
- (47) Huang, W.; Diaconescu, P. L. *Inorg. Chim. Acta* **2012**, *380*, 274–277.
- (48) Carver, C. T.; Williams, B. N.; Ogilby, K. R.; Diaconescu, P. L. *Organometallics* **2010**, *29*, 835–846.
- (49) Carver, C. T.; Diaconescu, P. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7558–7559.
- (50) Wei, X. H.; Zhao, L. B.; Zhou, H. C. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 16561–16564.
- (51) Liu, C.; Zhou, S.; Wang, S.; Zhang, L.; Yang, G. *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* **2010**, *39*, 8994–8999.
- (52) Rufanov, K. A.; Zarubin, D. N.; Ustynyuk, N. A.; Gourevitch, D. N.; Sundermeyer, J.; Churakov, A. V.; Howard, J. A. K. *Polyhedron* **2001**, *20*, 379–385.
- (53) Wu, S. H.; Ding, Z. B.; Li, X. J. *Polyhedron* **1994**, *13*, 2679–2681.
- (54) Herrmann, W. A.; Munck, F. C.; Artus, G. R. J.; Runte, O.; Anwander, R. *Am. Chem. Soc.* **1997**, *16*, 682–688.
- (55) Anwander, R.; Runte, O.; Eppinger, J.; Gerstberger, G.; Herdtweck, E.; Spiegler, M. *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* **1998**, No. 5, 847–858.

9. Anexos

Tabla 9.1 Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) selectos para **11**.

Lu-O(2)		Lu-O(H)	
Lu(1)-O(2)	2.166(3)	Lu(1)-O(20)	2.239(3)
Lu(1)-O(1)	2.173(3)	Lu(1)-O(17)	2.251(3)
Lu(2)-O(4)	2.162(3)	Lu(2)-O(18)	2.235(3)
Lu(2)-O(3)	2.199(2)	Lu(2)-O(17)	2.242(3)
Lu(3)-O(5)	2.164(3)	Lu(3)-O(18)	2.234(3)
Lu(3)-O(6)	2.179(3)	Lu(3)-O(19)	2.242(3)
Lu(4)-O(8)	2.166(3)	Lu(4)-O(20)	2.243(3)
Lu(4)-O(7)	2.172(3)	Lu(4)-O(19)	2.243(3)
Lu-OSi		Lu...Lu	
Lu(1)-O(9)	2.237(2)	Lu(1)...Lu(2)	3.1708(4)
Lu(1)-O(13)	2.254(3)	Lu(3)...Lu(4)	3.1733(4)
Lu(2)-O(13)	2.233(2)		
Lu(2)-O(9)	2.250(2)		
Lu(3)-O(14)	2.243(3)		
Lu(3)-O(10)	2.250(3)		
Lu(4)-O(10)	2.244(3)		
Lu(4)-O(14)	2.247(3)		
O(2)-Lu(1)-O(1)	93.21(10)	O(4)-Lu(2)-O(3)	92.28(10)
O(1)-Lu(1)-O(9)	95.59(10)	O(4)-Lu(2)-O(13)	93.47(10)
O(2)-Lu(1)-O(20)	96.23(10)	O(4)-Lu(2)-O(18)	97.21(10)
O(1)-Lu(1)-O(20)	96.52(10)	O(3)-Lu(2)-O(18)	93.01(10)
O(2)-Lu(1)-O(17)	98.83(10)	O(4)-Lu(2)-O(17)	99.41(10)
O(1)-Lu(1)-O(17)	98.39(11)	O(3)-Lu(2)-O(17)	99.18(10)
O(2)-Lu(1)-O(13)	92.66(10)	O(3)-Lu(2)-O(9)	95.73(9)
O(9)-Lu(1)-O(20)	89.83(10)	O(13)-Lu(2)-O(18)	90.09(9)
O(9)-Lu(1)-O(17)	72.87(10)	O(13)-Lu(2)-O(17)	76.07(10)
O(9)-Lu(1)-O(13)	77.96(9)	O(13)-Lu(2)-O(9)	78.13(9)
O(20)-Lu(1)-O(13)	88.09(10)	O(18)-Lu(2)-O(9)	89.00(9)
O(17)-Lu(1)-O(13)	75.47(10)	O(17)-Lu(2)-O(9)	72.79(10)

O(5)-Lu(3)-O(6)	93.02(11)	O(8)-Lu(4)-O(7)	90.37(10)
O(5)-Lu(3)-O(18)	94.88(11)	O(8)-Lu(4)-O(20)	93.73(10)
O(6)-Lu(3)-O(18)	96.13(10)	O(7)-Lu(4)-O(20)	98.39(11)
O(6)-Lu(3)-O(19)	97.82(11)	O(8)-Lu(4)-O(19)	101.24(11)
O(5)-Lu(3)-O(14)	97.47(10)	O(7)-Lu(4)-O(19)	96.94(12)
O(6)-Lu(3)-O(10)	90.97(10)	O(8)-Lu(4)-O(10)	97.29(10)
O(18)-Lu(3)-O(10)	89.28(9)	O(7)-Lu(4)-O(14)	93.71(10)
O(5)-Lu(3)-O(19)	100.60(11)	O(20)-Lu(4)-O(10)	88.57(10)
O(18)-Lu(3)-O(14)	89.18(9)	O(19)-Lu(4)-O(10)	74.33(10)
O(19)-Lu(3)-O(14)	74.20(10)	O(20)-Lu(4)-O(14)	89.87(10)
O(19)-Lu(3)-O(10)	74.25(10)	O(19)-Lu(4)-O(14)	74.08(10)
Si(1)-O(10)	1.630(3)	Si(2)-O(13)	1.631(3)
Si(1)-O(9)	1.634(3)	Si(2)-O(14)	1.632(3)
Si(1)-C(89)	1.869(4)	Si(2)-C(92)	1.872(4)
Si(1)-C(90)	1.874(4)	Si(2)-C(91)	1.872(4)
O(10)-Si(1)-O(9)	109.0(1)	O(13)-Si(2)-O(14)	108.5(1)
O(10)-Si(1)-C(89)	110.8(2)	O(13)-Si(2)-C(92)	110.9(2)
O(9)-Si(1)-C(89)	109.1(2)	O(14)-Si(2)-C(92)	110.0(2)
O(10)-Si(1)-C(90)	108.9(2)	O(13)-Si(2)-C(91)	109.8(2)
O(9)-Si(1)-C(90)	110.8(2)	O(14)-Si(2)-C(91)	110.1(2)
Si(1)-O(9)-Lu(1)	128.0(1)	Si(2)-O(13)-Lu(2)	129.7(1)
Si(1)-O(9)-Lu(2)	129.3(1)	Si(2)-O(13)-Lu(1)	128.9(1)
Si(1)-O(10)-Lu(4)	129.9(2)	Si(2)-O(14)-Lu(3)	131.3(2)
Si(1)-O(10)-Lu(3)	128.4(1)	Si(2)-O(14)-Lu(4)	126.2(1)

Tabla 9.2. Detalles cristalográficos de la resolución y refinamiento de los compuestos **3**, **4** y **11**.

	3	4	11
Fórmula	C ₁₀₆ H ₈₉ N ₆ O ₇ P ₆ Sc	C ₁₂₆ H ₁₀₅ N ₆ O ₆ P ₆ Y	C ₁₃₄ H ₁₉₈ Lu ₄ N ₈ O ₁₆ P ₈ Si ₂
Peso molecular (g/mol)	1789.61	2073.88	3180.81
Sistema cristalino	Ortorrómbico	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	Pbcn	C2/c	P $\bar{1}$
Temperatura (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Longitud de onda (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
a (Å)	17.7861(5)	25.7200(10)	14.6436(13)
b (Å)	25.3909(7)	17.1180(7)	17.8850(16)
c (Å)	19.1547(5)	24.5149(10)	29.628(3)
α (°)	90	90	78.0(2)
β (°)	90	105.3(1)	88.0(2)
γ (°)	90	90	74.9(2)
Volumen (Å ³)	8650.4(4)	10412.5(7)	7327.1(11)
Z	4	4	2
Densidad calculada (g/cm ³)	1.374	1.323	1.442
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	0.261	0.714	2.834
F(000)	3736	4320	3236
Tamaño del cristal (mm ³)	0.179 x 0.163 x 0.135	0.450 x 0.089 x 0.086	0.389 x 0.222 x 0.132
Intervalo θ (°)	1.756 a 27.445	1.445 a 27.446	0.703 a 27.446
Índices	-23<=h<=21 -32<=k<=32 -24<=l<=24	-33<=h<=33 -22<=k<=22 -31<=l<=31	-18<=h<=18 -23<=k<=23 -38<=l<=38
Reflexiones colectadas	91824	71518	234356
Reflexiones independientes	9888 [R(int) = 0.0271]	11887 [R(int) = 0.0387]	33416 [R(int) = 0.0437]
Datos/Restr/Parám	9888 / 1662 / 799	11887 / 2 / 661	33416 / 4273 / 2368
GoF en F ²	1.026	1.031	1.117
Final R índices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0304, wR2 = 0.0777	R1 = 0.0302, wR2 = 0.0730	R1 = 0.0345, wR2 = 0.0781
R índices (todos los datos)	R1 = 0.0348, wR2 = 0.0812	R1 = 0.0376, wR2 = 0.0765	R1 = 0.0432, wR2 = 0.0827
Pico res máx/mín, e.Å ⁻³	0.483 y -0.324	0.462 y -0.449	2.924 y -3.417