

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

LOS TETRAFENILIMIDODIFOSFINATOS DE LANTANIDOS
NUEVOS REACTIVOS DE DESPLAZAMIENTO EN RMN.
SINTESIS. CARACTERIZACION Y ESTRUCTURA MOLECULAR.

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN QUIMICA
(QUIMICA INORGANICA)

PRESENTA EL M. en C.
IGNACIO RODRIGUEZ ROBLES

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



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.

LOS TETRAFENILIMIDODIFOSFINATOS DE LANTANIDOS, NUEVOS REACTIVOS DE DESPLAZAMIENTO EN RMN. SINTESIS, CARACTERIZACION Y ESTRUCTURA MOLECULAR.

Rodriguez Robles Ignacio, Tesis Doctoral, Facultad de Química, UNAM., México, 1988.

RESUMEN. Se sintetizaron los complejos trisquelato del ligante aniónico tetrafenilimidodifosfinato con iones lantánidos tripositivos Ln^{3+} (en donde Ln = La, Pr, Nd, Eu, Gd, Er e Yb). Los compuestos de coordinación obtenidos fueron caracterizados mediante métodos espectroscópicos y análisis elemental cuantitativo. El análisis del contenido de metal realizado complejométricamente sugirió que la relación metal-ligante es 1:3 y los resultados del análisis de C, H, N y P corroboran la anterior suposición. Los resultados del análisis termogravimétrico de todos los complejos muestran patrones de descomposición y no hay evidencias de moléculas de agua coordinadas. Los espectros de infrarrojo de todos los complejos sintetizados muestran prácticamente las mismas bandas de absorción. La falta de señales en la zona comprendida entre 4000 y 3000 cm^{-1} indica la ausencia de modos de vibración de alargamiento (stretching) de la molécula de agua, comprobándose así el carácter anhídrico de los complejos. La vibración fosfazénica (CP-N-P) en los complejos aparece en 1215 cm^{-1} , mientras que la banda intensa centrada en aproximadamente 800 cm^{-1} presente en el ligante libre, desaparece del espectro de todos los complejos. Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de protón de los complejos muestran la presencia de los hidrógenos aromáticos como dos señales complejas, excepto para el derivado de Erblio que sólo muestra una señal ancha. La integración de las dos señales indica una relación de 2:3 que corresponde a los dos átomos de hidrógeno del fenilo en posición orto y a los tres del mismo anillo en posición meta y para. Los grandes desplazamientos observados para los protones del derivado de praseodimio sugieren la posibilidad de

utilizar estos compuestos como reactivos de desplazamiento en Resonancia Magnética Nuclear. Para demostrar esta posibilidad de uso, se llevaron a una serie de pruebas para medir la reactividad de estos trisquelatos frente a los principales grupos funcionales orgánicos, así como, el efecto de cada uno de los iones metálicos empleados. Se encontró que debido a la estabilidad de estos complejos en medio ácido, resultan ser los primeros reactivos de desplazamiento para ácidos carboxílicos y fenoles, además de que el derivado de gadolinio cumplió eficientemente como reactivo de relajación en RMN de ^{13}C .

Al recrystalizar el derivado de lantano en acetato de etilo se obtuvieron unos cristales blancos, cuyos espectros de infrarrojo y RMN, indican que una molécula de disolvente se encuentra en la esfera de coordinación del ion metálico. La técnica de difracción de rayos X confirma la anterior suposición, mostrando que el número de coordinación de este complejo quelato es de siete, un valor raro para moléculas semejantes. El análisis de los datos obtenidos sobre longitudes y ángulos de enlace, factores anisotrópicos, ángulos de torsión etc., hizo evidente que la geometría de la esfera de coordinación es un prisma trigonal distorsionado, con seis átomos donadores de oxígeno localizados en los vértices y un átomo de oxígeno que penetra a la esfera de coordinación por una de las caras cuadrangulares del prisma.

LANTHANIDES TETRAPHENYLIMIDODIPHOSPHINATES. NEW N. M. R. SHIFT REAGENTS. SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND MOLECULAR STRUCTURE.

Rodriguez Robles Ignacio. Tesis Doctoral. Facultad de Quimica. UNAM. México, 1988.

ABSTRACT. The trischelate complexes of the anionic ligand tetraphenylimidodiphosphinates with tripositive lanthanide ions of the type Ln^{3+} were synthesized (where Ln = La, Pr, Nd, Eu, Gd, Er and Yb). The coordination compounds obtained were characterized by spectroscopic methods and quantitative elemental analysis. The metal content, complexometrically determined, suggested a metal-ligand relation of 1:3; the C, H, N and P contents confirmed this assumption. The thermogravimetric analysis showed only decomposition patterns for all the complexes and that there are no coordinated water molecules. The I. R. spectra of the synthesized complexes showed practically the same absorption bands. The lack of signals in the region from 4000 to 3100 cm^{-1} , indicates the absence of stretching vibration of the water molecule, confirming the complexes anhydrous character. The phosphazenic vibration (P-N-P) of the complexes appears in 1215 cm^{-1} , but the strong band in 800 cm^{-1} present in the free ligand disappears from the spectra.

The proton N. M. R. spectra of the complexes showed the presence of aromatic hydrogen as two complex signals, except for the Erbium derivative that shows a broad signal. The integration of these two signals indicates a relation of 2:3, that corresponds to the two hydrogen atoms of the phenyl in ortho position and to the three of the same ring in para and meta positions.

The large shifts observed for the protons of the Praseodinium complex suggested that these compounds may be used as shift reagents for N. M. R.

To prove this possibility a series of experiments in which the reactivity of these trichelates towards main organic function-

al groups were carried out; studying at the same time the effect that each of the metal ions had.

It was observed as a consequence of the stability of these complexes in acidic media that they happen to be the first shift reagents for carboxylic acids and phenols. Besides, the Gadolinium derivative proved to be an efficient relaxation agent for ^{13}C N.M.R.

White crystals were obtained when the lanthanum derivative was recrystallized from ethyl acetate. Its I.R. and N.M.R. spectra indicated that a solvent molecule was present within the coordination sphere of the metal ion. X ray diffraction spectroscopy confirmed this statement, showing that the coordination number for this complex is seven, which is an uncommon number for molecules alike.

The analysis of the data obtained : bond lengths, bond angles, anisotropic factors, torsion angles, etc., proved that the geometry of the coordination sphere is a distorted trigonal prism, accommodating six oxygen donor atoms on the vertexes and one oxygen atom penetrating into the coordination sphere by one of the square faces of the prism.

INDICE.

Resumen en español	i
Resumen en inglés	iii
Agradecimientos	v
Créditos	vi
Indice	vii
I. Introducción	1
II. Síntesis y caracterización de los complejos.	7
III. Determinación de la estructura del complejo $\text{La}(\text{TFIF})_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ por difracción de rayos X.	33
IV. Parte experimental.	69
V. Anexo 1. Reactivos de desplazamiento y relajación en RMN.	75
VI. Bibliografía.	100
VII. Abreviaturas	107

I. --INTRODUCCION.

LA QUIMICA DE COORDINACION Y LOS LANTANIDOS.

En los albores de la química como ciencia, los compuestos de coordinación eran considerados fuera de lo común, ya que parecían desafiar las reglas de valencia vigentes en esa época; en la actualidad las teorías comunes de enlace ⁽¹⁾ pueden ser aplicadas de manera general a este tipo de especies.

A pesar del gran avance en este campo, tanto en el aspecto sintético como teórico, existen hoy en día familias completas de elementos metálicos, como los llamados lantánidos y actínidos, cuya química de coordinación aún no ha sido suficientemente desarrollada. Por ejemplo, en el caso de algunos de los elementos mencionados, no se conocen con completa certeza las configuraciones electrónicas de los átomos debido a la gran complejidad de sus espectros de emisión ⁽²⁾. Por lo tanto la química de coordinación de los lantánidos es un terreno promisorio para el desarrollo de investigación, tanto en el aspecto teórico como de síntesis de nuevos compuestos.

En los inicios de la química de coordinación de los lantánidos ⁽³⁾, uno de los intereses principales fue la separación de estos iones metálicos de sus mezclas. A partir de los años sesenta, se despertó el interés por la investigación de otros aspectos como son: La interpretación teórica de las constantes de formación de complejos, la determinación de sus propiedades, la preparación y el aislamiento de nuevos compuestos, y como resultado se obtienen métodos de síntesis novedosos y aplicaciones variadas de estas especies ⁽⁴⁾.

Los lantánidos, lantanoides, o elementos de la primera serie de transición "f" son, estrictamente hablando, los catorce elementos que le siguen al lantano en la tabla periódica y puede considerarse que se generan al agregar desde uno hasta catorce electrones "4f" a la configuración del lantano. Debido a ello los lantánidos forman una de las series más largas de elementos similares en la

tabla periódica (5).

Los elementos lantánidos poseen el estado de oxidación común +3, aunque en algunos de ellos se observan estados de oxidación de +2 y +4. El La ³⁺ tiene una configuración (Xe) 4f⁰, y los iones que le siguen en la serie adicionan hasta catorce electrones a la subcapa "4f".

La semejanza de comportamiento químico que presenta esta serie se puede explicar en virtud de que los electrones "4f" tienen una participación muy baja en el enlace químico, lo cual marca grandes diferencias con los compuestos de coordinación de los iones metálicos de transición "3d" cuyos electrones participan activamente en la formación de enlaces químicos.

Con objeto de tener una referencia acerca del comportamiento de los iones lantánidos en las especies complejas, se puede hacer una comparación cualitativa con los compuestos de coordinación de los iones metálicos de tipo "d".

Desde el punto de vista histórico, el desarrollo de la química de coordinación de las tierras raras es más limitado que el de los iones "d" debido, entre otros factores, a la dificultad de obtener con facilidad complejos de lantánidos, ya que al llevar a cabo la síntesis en medios acuoso o acuoso-orgánico se produce, en muchos casos, la hidrólisis de los compuestos.⁽⁶⁾ Por ello la obtención de compuestos de coordinación estables requiere agentes quelatantes muy duros como son los ligantes con donadores altamente electronegativos, mientras que en el caso de los complejos de iones metálicos "3d", la estabilidad está relacionada directamente con la participación de los electrones "d" en el enlace metal-ligante.

La baja participación de los electrones "4f" en el enlace químico de los iones lantánidos, es debido a que estos se encuentran fuertemente protegidos por los orbitales "5s y 5p". En virtud de lo anterior, durante el proceso de formación del complejo, el resultado de la interacción de estos electrones con el sistema de orbitales del ligante (efecto nefelextíctico) es pequeño, y el

desdoblamiento de los orbitales "4f" es de segundo orden, es decir mínimo. (7)

La débil interacción entre los orbitales "4f" del ion metálico y los electrones del ligante origina que independientemente del tipo de grupos complejantes, solo se produzcan pequeños cambios en:

a) la magnitud de los momentos magnéticos permanentes de los iones lantánidos (III) y

b) En las posiciones de las bandas de absorción características en el visible y ultravioleta de los iones metálicos Ln(III).

Sin embargo, cuando nos referimos a los complejos formados por los iones metálicos de las series de transición "d", en general se producen cambios considerables de los momentos magnéticos, así como, desplazamientos de energía significativos en las bandas de absorción características en las regiones del visible y el ultravioleta.

Al hacer mención a la fuerza de enlace en los compuestos de coordinación de iones lantánidos con ligantes monodentados, se ha observado que la magnitud de esta depende directamente de la electronegatividad del ligante, mientras que en los complejos de los iones metálicos "3d", la fuerza del enlace esta determinada por el grado de interacción entre los orbitales del metal y los correspondientes del ligante.

El tamaño de los iones metálicos con idéntica carga en un mismo período en general disminuye a medida que se llena una subcapa; en el caso particular de los lantánidos (Contracción Lantánida); tal disminución origina que estos iones cambien sensiblemente el número de coordinación y la geometría de las especies complejas en las cuales participan. En cambio en los iones metálicos "3d", esta contracción al ser menos marcada (8) tiene poco efecto.

Debido a su tamaño y alta carga positiva los iones de los elementos lantánidos se comportan como ácidos duros. (9) Debido a

ello el tipo de enlace con los distintos ligantes se pueda considerar principalmente de naturaleza electrostática, en virtud de lo cual se espera que se formen enlaces fuertes con ligantes que tengan átomos donadores duros como es el caso del oxígeno y el nitrógeno. Esto se apoya por la existencia de gran cantidad de compuestos de coordinación con enlaces Ln-O, aunque en la práctica, los enlaces Ln-N no son muy estables desde el punto de vista hidrolítico. Esta inestabilidad puede deberse a la competencia que se suscita entre los ligantes que contienen nitrógeno y las moléculas de agua presentes en el medio, ya que en condiciones anhidras aún las aminas forman aductos volátiles de iones lantánidos. (10)

El carácter de ácidos duros de los iones lantánidos se manifiesta por el papel importante que juega la molécula de agua en la formación y estabilidad de sus complejos.

La descomposición de los compuestos complejos hidratados al intentar eliminar moléculas de agua de la esfera de coordinación del ion Ln (III), probablemente se deba al fuerte enlace con el ión oxí- o hidroxí- (11). Además de que la presencia de moléculas de agua en la esfera de coordinación inhibe la entrada de otro posible ligante donador.

Al hacer referencia al número de coordinación y distribución en el espacio de los átomos en los compuestos de coordinación de iones metálicos de las series de transición "d", de inmediato se asocian figuras geométricas regulares (plano cuadrado, tetraedro, bipirámide trigonal, octaedro, etc.), es decir que generalmente los iones metálicos "3d" se ven rodeados en la mayoría de sus complejos por cuatro o seis átomos colocados en los vértices de las mencionadas figuras geométricas. Esta "rigidez" en la posición de los átomos que rodean al ion metálico es indispensable, ya que existe una fuerte interacción entre los electrones "d" del ion metálico y los electrones del ligante que participan en el enlace.

En cambio al hablar de los complejos de lantánidos, el gran ta-

maño de los iones y el carácter fuertemente iónico del enlace entre el lantanoide y el ligante hacen que el número de átomos donadores que circundan al ion metálico generalmente sea mayor (de 6 a 12) y que su distribución en el espacio carezca de "rigidez". "

Aunque en algunas ocasiones en compuestos complejos de lantánidos el poliedro formado por los átomos donadores puede ser aproximado a diversas figuras geométricas regulares (antiprisma cuadrado, prisma trigonal, dodecaedro, etc), en general estas estructuras son distorsionadas.⁽¹²⁾ Es decir se puede considerar que la esfera de coordinación del ion "distribuye" a los átomos donadores en el espacio de forma no direccional y buscando que las repulsiones entre las moléculas del ligante se vean minimizadas. Por ello los átomos coordinados a un ion lantánido pueden ser representados como puntos sobre la superficie de una esfera y considerarlos como vértices de un poliedro cartesiano constituye una aproximación.

En los inicios del estudio de la química de coordinación de los iones lantánidos Ln(III)⁽⁹⁾, se creía que el número de coordinación mas común era 8. Los estudios estructurales de rayos-X mas recientes muestran que en la mayoría de los complejos de este tipo se encuentran números de coordinación mayores, debido a la coordinación con moléculas aductas como el agua o bien por coordinación intermolecular.

Los ligantes monodentados de los iones lantánidos forman poliedros con número de coordinación máximo de nueve, y sus geometrías pueden ser explicadas a partir de las estructuras básicas de octaedro o el prisma trigonal (número de coordinación 8), mediante adición de donadores a través de las caras de los cuerpos geométricos.⁽¹³⁾

Los átomos enlazantes de ligantes bidentados de manera común forman poliedros octacoordinados de geometría antiprismática o dodecaédrica, existiendo entre estas dos estructuras una diferencia de energía muy pequeña.⁽¹⁴⁾

Otra area importante dentro de la química de los metales y sus

iones es la química organometálica, dentro de la cual, "históricamente los lantánidos han recibido menos atención que los elementos de transición "d". Las razones "aparentes" para esta situación y los recientes avances logrados en el campo teórico y de síntesis han incrementado el interés en la química de los organolantánidos". (15)

La razón principal para que se haya puesto poco énfasis en la química organometálica de lantánidos, es que estos iones forman compuestos muy iónicos y consecuentemente, su versatilidad en síntesis aparentemente debería ser limitada, sin embargo en años recientes se han obtenido compuestos de lantanoides unidos a hidrógeno, ciclopentadienilos, grupos alílicos, alquinílicos, etc. (16)

A pesar de la falta de interés histórico y su aparente limitación en el desarrollo de su química organometálica, esta área de investigación debe ser explorada (17), ya que los elementos "4f" constituyen una serie de metales con combinaciones de propiedades físicas y químicas muy poco comunes.

En la actualidad la producción y consumo anual a nivel mundial de compuestos y metales de tierras raras consideradas como óxidos es del orden de 35,000 a 45,000 toneladas. Sin embargo debido a que los lantánidos son relativamente abundantes en la corteza terrestre, el desarrollo de la química de estos elementos tiene gran aplicabilidad práctica potencial. (18)

II. SINTESIS Y CARACTERIZACION DE LOS COMPLEJOS.

ANTECEDENTES.

En el año de 1983 I. Haiduc (19) publicó una revisión sobre heterociclos inorgánicos en la que afirma que este documento "marca el inicio de lo que intenta ser una serie continua de publicaciones anuales de química de los compuestos inorgánicos cíclicos, ya que este tema avanza lento pero seguro a convertirse en un capítulo autoconsistente de la química inorgánica moderna".

Posteriormente en 1986, el mismo autor, publica una nueva revisión (20) la cual trata de manera sistemática la química de los anillos quelato inorgánicos "metalociclos" (sin átomos de carbono en el anillo) a través: del número de miembros presentes en el quelato, y del tipo de átomos donadores, proponiendo una clasificación de estos "metalociclos" además de una simbología abreviada para su representación.

En general afirma Haiduc que "cualquier libro de texto de química inorgánica o química de coordinación dedica muchas páginas a los compuestos quelato, siendo los más comunes aquellos derivados de compuestos orgánicos que contienen además de carbono átomos de nitrógeno, fósforo, arsénico, oxígeno y azufre".

Aunque se conocen un buen número de anillos quelato inorgánicos este tema no ha alcanzado la categoría de un capítulo autoconsistente dentro de la química de coordinación.

Es importante para el químico inorgánico (20), tener la posibilidad de corroborar la existencia de un anillo quelato en el cual esté ausente el átomo de carbono, así como también es interesante estudiar quelatos formados con ligantes que contengan grupos orgánicos unidos únicamente como sustituyentes externos a la cadena inorgánica.

Los anillos quelato inorgánicos pueden ser considerados como el puente de unión entre la química tradicional de los anillos inor-

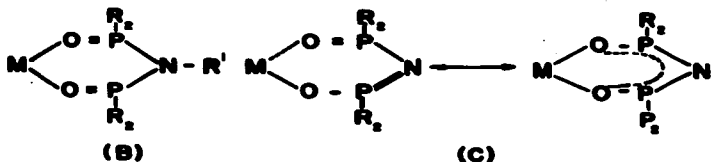


FIGURA 2.2. Anillos quelato de las arildifosfiniliminas.

En el quelato (B) existe un sistema electrónico localizado, mientras que en (C) los electrones del anillo quelato se encuentran deslocalizados.

En el ligante libre (A), cuando R' es un átomo de hidrógeno existe un equilibrio tautomérico, el cual no se presenta cuando R' es alquilo o arilo.

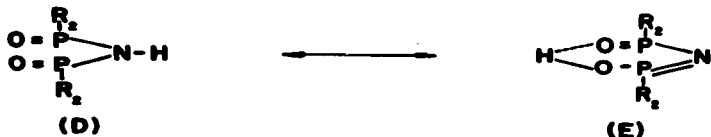


FIGURA 2.3. Formas tautoméricas de las arildifosfiniliminas.

La desprotonación de (D) cuando R = NC(CH₃)₂ se lleva a cabo con facilidad con metóxido de sodio en metanol, la sal de sodio formada reacciona con cloruros de lantánido anhidros, MCl₃ en disolución de metanol (M = Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy y Ho) para formar trisquelatos neutros ML₃, conteniendo cada anillo un sistema electrónico deslocalizado ⁽²²⁾. Al mezclar en cantidades estequiométricas 1:1, disoluciones de NaL y ML₃ se producen los quelatos aniónicos tetraquis Na(CML₂), en este último tipo de compuestos los ligantes están unidos al átomo central a través de los oxígenos

fosforílicos y su número de coordinación es ocho.

El ligante neutro bidentado (A) ($R = NCCH_3$)₂ y $R' = CH_3$) nonametilimidodifosforamida (NMIFA), forma anillos quelato con diversos iones metálicos incluyendo Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Hg, Th y oxuranio (24), el análisis de los espectros de infrarrojo indica que la coordinación es a través de los átomos de oxígeno.

La nonametilimidodifosforamida también es un buen ligante para iones lantánidos en complejos quelato del tipo $Ln(NMIFA)_n(NCS)_2$ con $Ln = Ce, Pr, Nd, Sm, Eu$; $Ln(NMIFA)_2(NCS)_2$ y $Ln(NMIFA)_3(NCS)_2$ con $Ln = Er, Tm$ y Lu (25). De la interpretación de los espectros de infrarrojo de estos compuestos se concluyó que el ligante se une al Ln por medio de los átomos de oxígeno.

También han sido sintetizados los complejos $Ln(NMIFA)_n(CEtOH)_n(NCS)_2$ con $n = 1$ y $Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm$ y con $n = 2$ y $Ln = Eu, Gd, Tb, Dy, Er$. (26),(27),(28)

Los tetraésteres de imidodifosfatos $(RO)_2PCO(NHPCO)(RO)_2$ son también excelentes agentes quelatantes. Se informó que el éster tetrafenilico desprotonado forma quelatos ($R = \Phi$) con $M = Ba, Ca, Cu, y Fe$. (29),(30)

A partir de los años sesenta se ha informado de la síntesis de complejos quelato del ligante aniónico tetrafenilimidodifosfinato $R_2PCO(NHPCO)R_2$, por ejemplo, ($R = \Phi, CH_3$) con berilio (31), cinc (32), bismuto (33), estaño. (34),(35) Estos aniones fosfazénicos son ligantes betadifuncionales de gran tamaño con la peculiar característica de no tener impedimentos de tipo estérico alrededor de los átomos donadores.

Los complejos quelato formados con este tipo de ligantes son "semejantes" a los quelatos de acetilacetonatos. (20)

Debido a que los iones lantánidos $Ln(III)$, poseen un carácter marcado de ácido duro (6) y a la poca "rigidez" en la formación de sus enlaces, en muchos casos sus compuestos complejos se hayan hidratados. En general, estas moléculas de agua se encuentran

fuertemente enlazadas al ion metálico y cuando se pretende eliminarlas por calentamiento, en la mayoría de los casos, se produce descomposición del compuesto.

Por ejemplo en el caso de los $\text{Ln X}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ X = fluoruro, cloruro y bromuro) las moléculas de agua se encuentran dentro de la esfera de coordinación del ion metálico y al tratar de eliminarlas por calentamiento la descomposición conduce a la formación de oxihalogenuros de lantánido (36). Es de hacerse notar que los halogenuros anhidros se han logrado preparar de manera indirecta por calentamiento de los tricloro- o trifluoro-acetatos respectivos, siendo los LnX_3 productos de descomposición provenientes de la pirólisis al vacío. (37), (38)

La propiedad de formar compuestos hidratados se puede atribuir a la necesidad del ion Ln(III) de tener átomos donadores duros rodeándolo para poder cancelar parcialmente la carga positiva que poseen, este comportamiento hace que el agua juegue un papel relevante en la formación y estabilidad de sus compuestos de coordinación.

Pope y colaboradores (39), utilizando patrones de difracción de rayos X, análisis químicos y la determinación de pesos moleculares, establecieron que los productos aislados de disoluciones acuosas de complejos de lantánidos con betadicetonas invariablemente se encuentran hidratados. Sinha (40) por medio del análisis de la estructura de rayos X de estos mismos compuestos proporcionó evidencias de que las moléculas de agua están coordinadas fuertemente a los iones metálicos centrales Ln(III) .

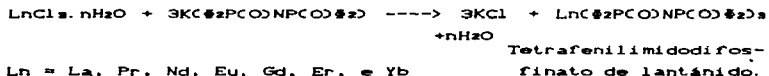
Sin embargo, se ha establecido que la presencia de grupos terminales voluminosos, aparentemente ayuda al aislamiento de complejos anhidros con dipivaloilmetano. (41) Por otro lado se ha observado que los grupos fenilo terminales no son lo suficientemente voluminosos para evitar que los complejos de dibenzoilmetiluro con iones Ln(III) se hidraten. (42) Así, con ayuda del análisis químico, se encontró que los productos obtenidos de la reacción

entre el cloruro de lantánido y dibenzoilmetano en un medio alcohol-agua, siempre están hidratados. Aunque se demostró que es factible, en algunos de los compuestos sintetizados, obtener complejos anhidros por calentamiento al vacío o por sublimación.

Considerando: 1. Que actualmente existe cierto interés en el estudio del carácter anhidro de los complejos de iones Ln(III). (43) 2. Que el ligante utilizado en el presente trabajo (v.gr. tetrafenilimidodifosfinato), por la presencia de los grupos fenilo terminales se puede considerar relativamente voluminoso y 3. Que el mencionado ligante posee una gran capacidad para formar quelatos inorgánicos. En el presente capítulo se hace referencia a la síntesis, caracterización y establecimiento de las propiedades espectrales de los compuestos de coordinación de iones lantánidos con el ligante aniónico tetrafenilimidodifosfinato (TFIF).

RESULTADOS Y DISCUSION.

Los complejos fueron obtenidos mediante la siguiente reacción:



Los compuestos quelato sintetizados son solubles en cloroformo, diclorometano, acetato de etilo y éter, son muy poco solubles en disolventes más polares como metanol y etanol, e insolubles en agua. Son estables al aire.

Los puntos de fusión de los complejos, muestran tendencia a incrementarse a medida que aumenta el peso atómico del elemento lantánido. (TABLA II.1). El análisis de contenido de metal realizado complejéricamente sugiere que la relación metal-ligante es 1:3 (TABLA II.2).

El análisis elemental de C, H, N, y P para el complejo de neodimio calculado como $(\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2)_3$ es concordante con los

TABLA II.1.
PUNTOS DE FUSION °C DE LOS COMPLEJOS Ln(CTFIF)₃

La(CTFIF) ₃	2 3 3
Pr(CTFIF) ₃	2 5 0
Nd(CTFIF) ₃	2 7 3
Eu(CTFIF) ₃	2 9 0
Gd(CTFIF) ₃	> 3 0 0
Er(CTFIF) ₃	> 3 0 0
Yb(CTFIF) ₃	> 3 0 0

T A B L A II.2

CONTENIDO DE METAL EN COMPLEJOS Ln (CTFIF)₃.

COMPUESTO.	% Ln.	
	CALCULADO.	ENCONTRADO.
La(CTFIF) ₃	10.00	10.12
Pr(CTFIF) ₃	10.13	10.02
Nd(CTFIF) ₃	10.35	10.10
Er(CTFIF) ₃	11.80	11.72

T A B L A II.3

ANALISIS ELEMENTAL DE Nd (CTFIF)₃.

ELEMENTO.	%	
	CALCULADO.	ENCONTRADO.
Carbono	62.05	61.81
Hidrógeno	4.34	4.44
Nitrógeno	3.01	2.93
Oxígeno	6.90 **	7.30 **
Fósforo	13.33	13.42

** % calculado por diferencia.

porcentajes teóricos. (TABLA II.3).

El análisis termogravimétrico de todos los complejos muestra únicamente patrones de descomposición y no hay evidencia de moléculas de agua coordinadas (FIGURAS 2.4 a 2.7).

Los espectros de infrarrojo de todos los complejos sintetizados muestran prácticamente las mismas bandas de absorción (FIGURAS 2.8 y 2.9).

La ausencia de bandas de absorción en la región comprendida entre los $\nu=4000$ y 3100 cm^{-1} , indica la ausencia de modo de vibración de alargamiento (stretching, st.) de la molécula de agua y consecuentemente, el carácter anhidro de los complejos. Vale la pena mencionar que la ausencia de agua en la esfera de coordinación del complejo fue reconfirmada por RMN, ya que en los espectros de los complejos no aparece la señal correspondiente a los protones del agua.

1 La región comprendida entre los 1800 y 840 cm^{-1} está en concordancia con lo observado tanto para el complejo homólogo de berilio $\text{Be}(\text{C}_2\text{PCO})_2\text{NPCO}_2$ (31), como para complejos derivados de tioximidodifosfinatos y ditiocimidodifosfinatos. (44) La vibración fosfazénica (PNP) en los complejos se presenta en aproximadamente $\nu=1215 \text{ cm}^{-1}$, mientras que la ancha banda de absorción fuerte centrada en aproximadamente $\nu=810 \text{ cm}^{-1}$ presente en el ligante libre (FIGURA 2.10) desaparece en el espectro de todos los complejos y de la sal de potasio del ligante (FIGURA 2.11).

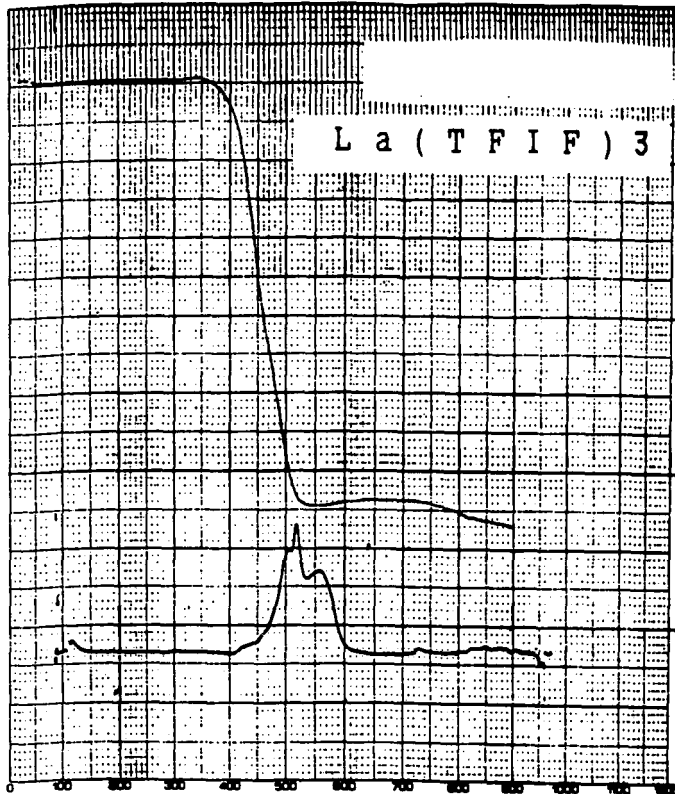
Las bandas de la vibración de alargamiento del enlace fósforo-oxígeno se observan en las posiciones $\nu = 1060$ y 1080 cm^{-1} . La banda de intensidad media en $\nu = 740$ y las fuertes en $\nu = 720$ y 690 cm^{-1} , fueron asignadas a las vibraciones P-C. (31,44)

Por otro lado, todos los complejos, muestran las vibraciones características del fenilo (C-H, 3030, 1020; C-C, 1480, 1430, 1120 y 995) informadas en otros sistemas análogos. (22,44)

Los espectros de resonancia magnética nuclear protónica, de los complejos (disoluciones saturadas en acetona d_6), muestran la

MEASURED VARIABLE

La(T F I F) 3



RUN NO. DATE S.I.L.

OPERATOR

SAMPLE

ATM. J. 9

FLOW RATE

T-AXIS

SCALE °C/m 10

PRG RATE °C/mh

HEAT COOL 100

SHFT. n 9

DTA-DSC

SCALE °C/m

(msec/sec)/m

WEIGHT, mg

REFERENCE

TGA

SCALE, mg/m

SUPPRESSION, mg

WEIGHT, mg

TIME CONST., sec

dV, (mg/m)/m

TMA

SCALE, m/m/°C

MODE

SAMPLE SIZE

LOAD, g

dV, (°C)/m (m/m/m)/m

FIG. 2.4. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DE La(TFI)3.

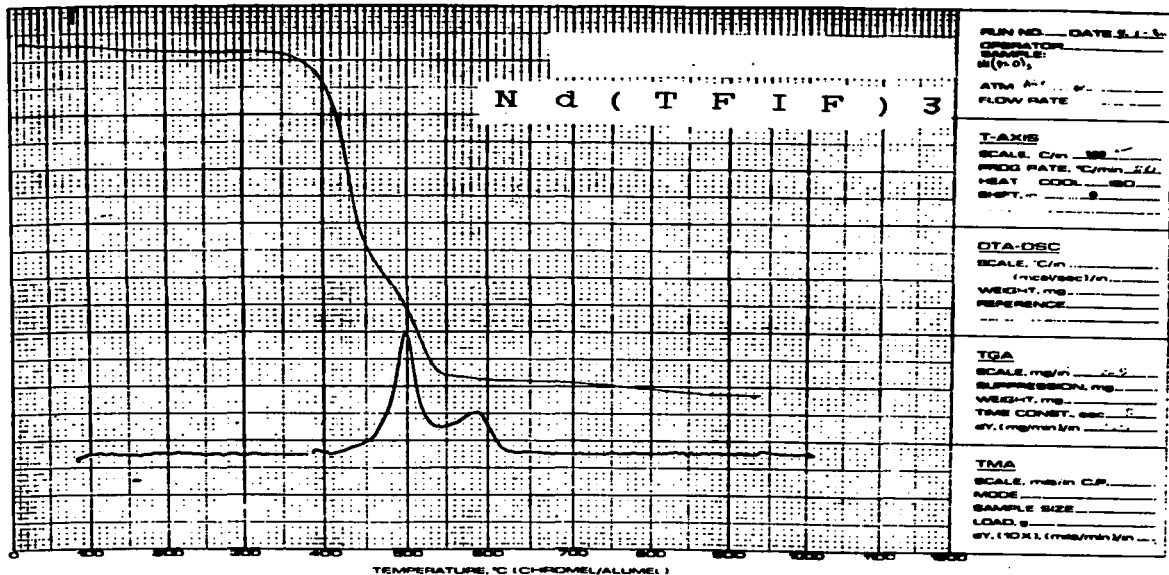


FIG.2.5. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DE Nd(TFIF)₃.

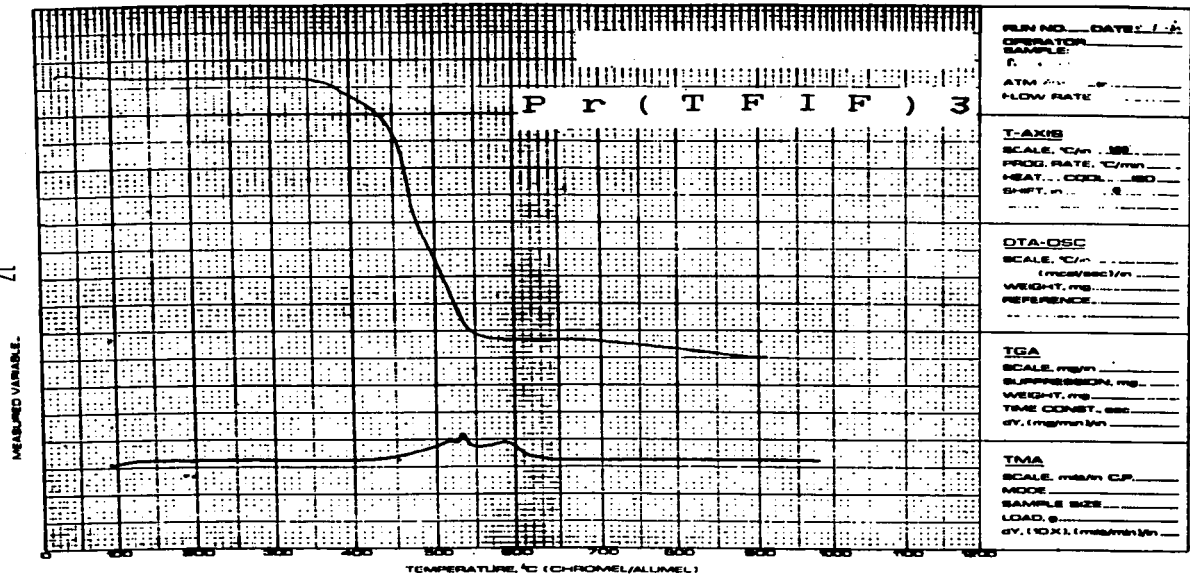


FIG.2.6. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DE Pr(TFIF)₃.

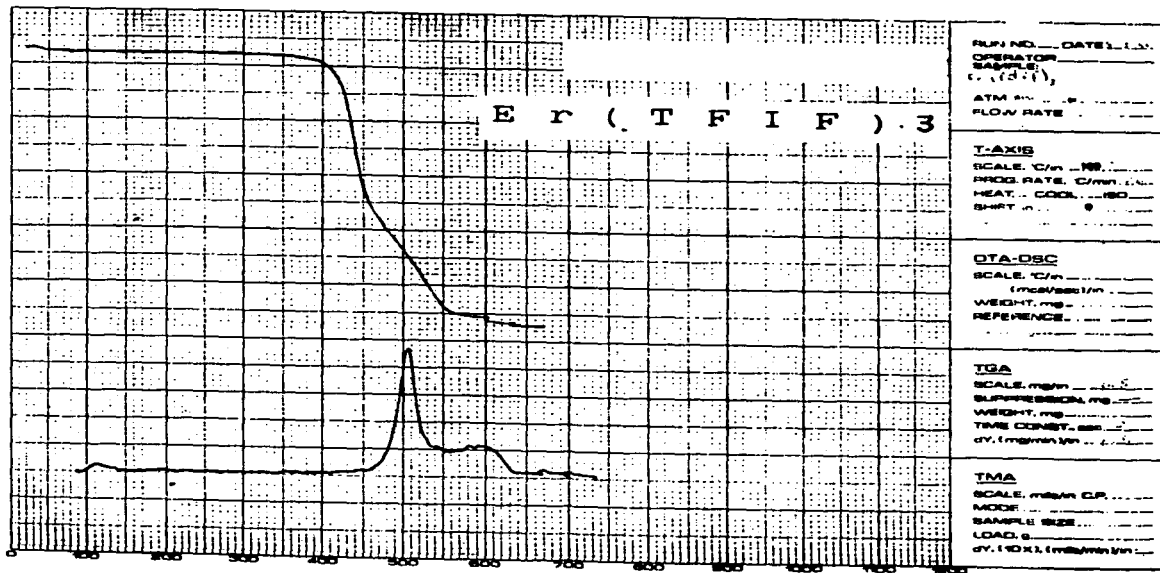


FIG.2.7. ANALISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DE $Er(TFIF)_3$.

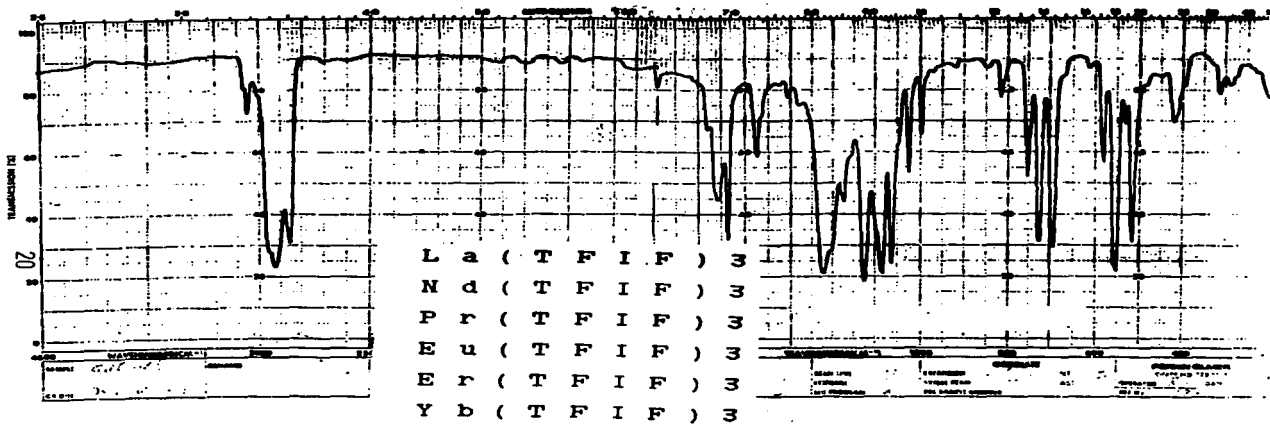


FIG.2.9. ESPECTRO DE I.R. EN NUJOL DE LOS COMPLEJOS DE $\text{Ln}(\text{TFIF})_3$.

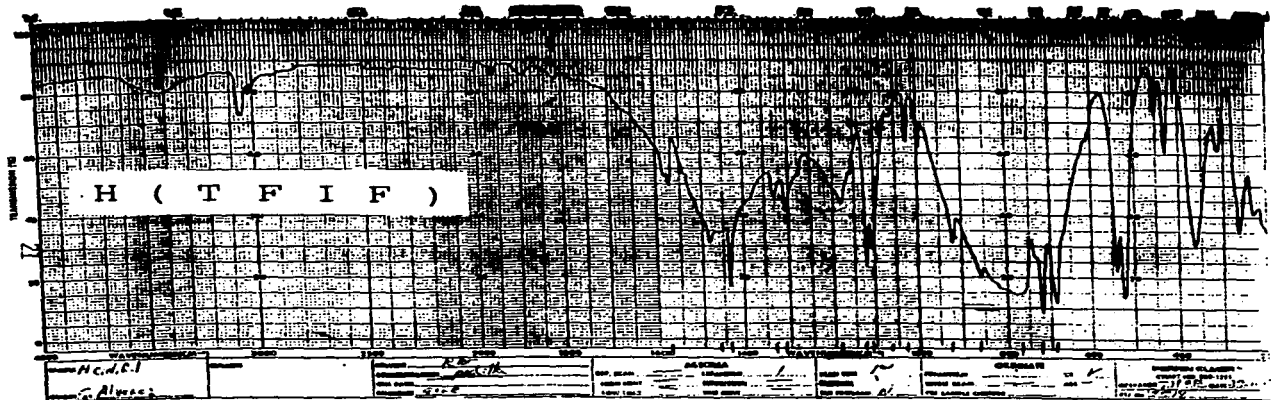


FIG.2.10. ESPECTRO DE I.R. EN KBr DE H(TFIF).

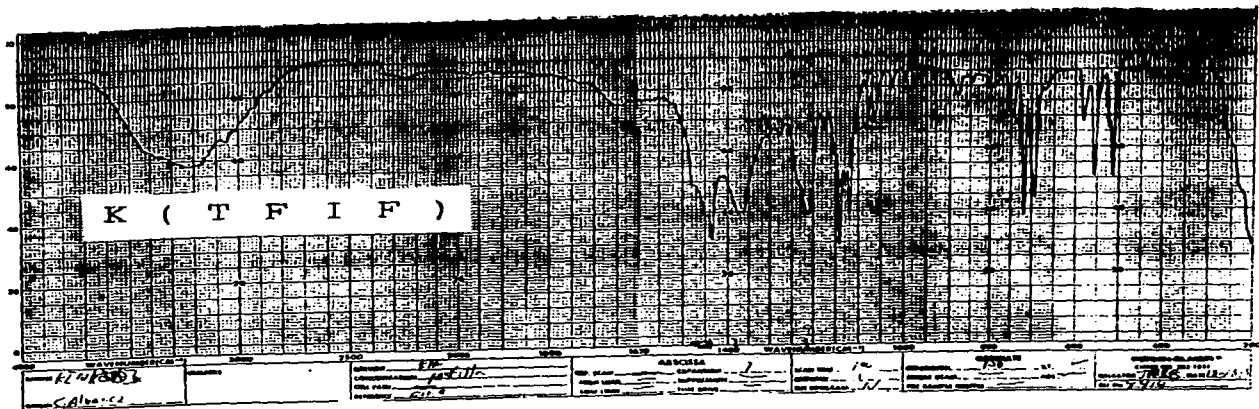


FIG.2.11. ESPECTRO DE I.R. EN KBr DE K(TFIF).

presencia de los hidrógenos aromáticos como dos señales complejas, excepto para el derivado de erbio que sólo muestra una señal ancha (Tabla II.4). La integración de estas dos señales da en todos los casos la relación 2 : 3 que corresponde a los dos átomos de hidrógeno del fenilo en posición orto y los tres del mismo anillo en posición meta y para.

Lo anterior fue confirmado por los desplazamientos de origen paramagnético hacia campo bajo observados en los derivados de praseodimio (FIGURA 2.12) y neodimio (FIGURA 2.13) con respecto a la sal de potasio del ligante (FIGURA 2.14), ya que se puede considerar que los hidrógenos orto del anillo bencénico interactúan mas fuertemente con el centro paramagnético (ion lantánido, Ln^{3+}), que los hidrógenos restantes (meta y para).

En el caso del derivado de erbio (FIGURA 2.15) dado el tamaño del ion metálico y su alto valor de paramagnetismo, ambas señales se colapsan en una sola, lo cual puede explicarse suponiendo que dadas las características magnéticas del ion Er (III), se produce simultáneamente un desplazamiento equivalente a campo bajo para hidrógenos orto (12 cps) y un desplazamiento a campo alto (12 cps) para los hidrógenos meta y para. (45)

El derivado de lantano (FIGURA 2.16) como es de esperarse, debido a su diamagnetismo muestra un desplazamiento muy pequeño entre las dos señales complejas.

TABLA II.4

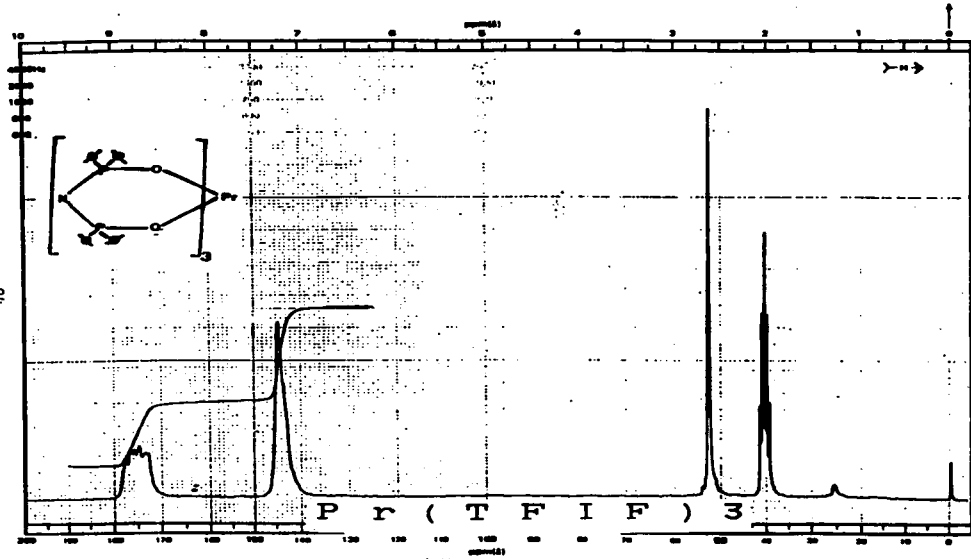
DESPLAZAMIENTOS EN RMN DE ^1H DE LOS COMPLEJOS $\text{Ln}(\text{TFIF})_3$ Y $\text{K}(\text{TFIF})_4$.

Hidrógenos	$\text{K}(\text{TFIF})_4$	$\text{La}(\text{TFIF})_3$	$\text{Pr}(\text{TFIF})_3$	$\text{Nd}(\text{TFIF})_3$	$\text{Er}(\text{TFIF})_3$
Orto	7.55 (-453)	7.70 (-462)	8.70 (-522)	8.10 (-486)	7.30(ppm)* (-438cps)**
Meta y Para	7.15 (-429)	7.20 (-426)	7.20 (-432)	7.20 (-432)	

* (ppm) Partes por millón.

** (cps.) ciclos por segundo (Hertz).

24



CPT-20
 SPECTRUM NO. 3223
 OPERATOR JC DATE 1/18/66
 SAMPLE Pr (TfIF)₃
 TUBE CO: Scienc Model J

Pr (TfIF)₃

NUCLEI: ¹H ¹³C ¹⁹F ³¹P ¹⁵N ³B ¹¹B ¹⁷O ²⁹Si ¹²⁹Xe ¹⁷¹Yb ¹⁹⁹Hg ²⁰⁹Tl ²²³Rn ²²⁵Rn ²²⁷Rn ²²⁹Rn ²³¹Rn ²³³Rn ²³⁵Rn ²³⁷Rn ²³⁹Rn ²⁴¹Rn ²⁴³Rn ²⁴⁵Rn ²⁴⁷Rn ²⁴⁹Rn ²⁵¹Rn ²⁵³Rn ²⁵⁵Rn ²⁵⁷Rn ²⁵⁹Rn ²⁶¹Rn ²⁶³Rn ²⁶⁵Rn ²⁶⁷Rn ²⁶⁹Rn ²⁷¹Rn ²⁷³Rn ²⁷⁵Rn ²⁷⁷Rn ²⁷⁹Rn ²⁸¹Rn ²⁸³Rn ²⁸⁵Rn ²⁸⁷Rn ²⁸⁹Rn ²⁹¹Rn ²⁹³Rn ²⁹⁵Rn ²⁹⁷Rn ²⁹⁹Rn ³⁰¹Rn ³⁰³Rn ³⁰⁵Rn ³⁰⁷Rn ³⁰⁹Rn ³¹¹Rn ³¹³Rn ³¹⁵Rn ³¹⁷Rn ³¹⁹Rn ³²¹Rn ³²³Rn ³²⁵Rn ³²⁷Rn ³²⁹Rn ³³¹Rn ³³³Rn ³³⁵Rn ³³⁷Rn ³³⁹Rn ³⁴¹Rn ³⁴³Rn ³⁴⁵Rn ³⁴⁷Rn ³⁴⁹Rn ³⁵¹Rn ³⁵³Rn ³⁵⁵Rn ³⁵⁷Rn ³⁵⁹Rn ³⁶¹Rn ³⁶³Rn ³⁶⁵Rn ³⁶⁷Rn ³⁶⁹Rn ³⁷¹Rn ³⁷³Rn ³⁷⁵Rn ³⁷⁷Rn ³⁷⁹Rn ³⁸¹Rn ³⁸³Rn ³⁸⁵Rn ³⁸⁷Rn ³⁸⁹Rn ³⁹¹Rn ³⁹³Rn ³⁹⁵Rn ³⁹⁷Rn ³⁹⁹Rn ⁴⁰¹Rn ⁴⁰³Rn ⁴⁰⁵Rn ⁴⁰⁷Rn ⁴⁰⁹Rn ⁴¹¹Rn ⁴¹³Rn ⁴¹⁵Rn ⁴¹⁷Rn ⁴¹⁹Rn ⁴²¹Rn ⁴²³Rn ⁴²⁵Rn ⁴²⁷Rn ⁴²⁹Rn ⁴³¹Rn ⁴³³Rn ⁴³⁵Rn ⁴³⁷Rn ⁴³⁹Rn ⁴⁴¹Rn ⁴⁴³Rn ⁴⁴⁵Rn ⁴⁴⁷Rn ⁴⁴⁹Rn ⁴⁵¹Rn ⁴⁵³Rn ⁴⁵⁵Rn ⁴⁵⁷Rn ⁴⁵⁹Rn ⁴⁶¹Rn ⁴⁶³Rn ⁴⁶⁵Rn ⁴⁶⁷Rn ⁴⁶⁹Rn ⁴⁷¹Rn ⁴⁷³Rn ⁴⁷⁵Rn ⁴⁷⁷Rn ⁴⁷⁹Rn ⁴⁸¹Rn ⁴⁸³Rn ⁴⁸⁵Rn ⁴⁸⁷Rn ⁴⁸⁹Rn ⁴⁹¹Rn ⁴⁹³Rn ⁴⁹⁵Rn ⁴⁹⁷Rn ⁴⁹⁹Rn ⁵⁰¹Rn ⁵⁰³Rn ⁵⁰⁵Rn ⁵⁰⁷Rn ⁵⁰⁹Rn ⁵¹¹Rn ⁵¹³Rn ⁵¹⁵Rn ⁵¹⁷Rn ⁵¹⁹Rn ⁵²¹Rn ⁵²³Rn ⁵²⁵Rn ⁵²⁷Rn ⁵²⁹Rn ⁵³¹Rn ⁵³³Rn ⁵³⁵Rn ⁵³⁷Rn ⁵³⁹Rn ⁵⁴¹Rn ⁵⁴³Rn ⁵⁴⁵Rn ⁵⁴⁷Rn ⁵⁴⁹Rn ⁵⁵¹Rn ⁵⁵³Rn ⁵⁵⁵Rn ⁵⁵⁷Rn ⁵⁵⁹Rn ⁵⁶¹Rn ⁵⁶³Rn ⁵⁶⁵Rn ⁵⁶⁷Rn ⁵⁶⁹Rn ⁵⁷¹Rn ⁵⁷³Rn ⁵⁷⁵Rn ⁵⁷⁷Rn ⁵⁷⁹Rn ⁵⁸¹Rn ⁵⁸³Rn ⁵⁸⁵Rn ⁵⁸⁷Rn ⁵⁸⁹Rn ⁵⁹¹Rn ⁵⁹³Rn ⁵⁹⁵Rn ⁵⁹⁷Rn ⁵⁹⁹Rn ⁶⁰¹Rn ⁶⁰³Rn ⁶⁰⁵Rn ⁶⁰⁷Rn ⁶⁰⁹Rn ⁶¹¹Rn ⁶¹³Rn ⁶¹⁵Rn ⁶¹⁷Rn ⁶¹⁹Rn ⁶²¹Rn ⁶²³Rn ⁶²⁵Rn ⁶²⁷Rn ⁶²⁹Rn ⁶³¹Rn ⁶³³Rn ⁶³⁵Rn ⁶³⁷Rn ⁶³⁹Rn ⁶⁴¹Rn ⁶⁴³Rn ⁶⁴⁵Rn ⁶⁴⁷Rn ⁶⁴⁹Rn ⁶⁵¹Rn ⁶⁵³Rn ⁶⁵⁵Rn ⁶⁵⁷Rn ⁶⁵⁹Rn ⁶⁶¹Rn ⁶⁶³Rn ⁶⁶⁵Rn ⁶⁶⁷Rn ⁶⁶⁹Rn ⁶⁷¹Rn ⁶⁷³Rn ⁶⁷⁵Rn ⁶⁷⁷Rn ⁶⁷⁹Rn ⁶⁸¹Rn ⁶⁸³Rn ⁶⁸⁵Rn ⁶⁸⁷Rn ⁶⁸⁹Rn ⁶⁹¹Rn ⁶⁹³Rn ⁶⁹⁵Rn ⁶⁹⁷Rn ⁶⁹⁹Rn ⁷⁰¹Rn ⁷⁰³Rn ⁷⁰⁵Rn ⁷⁰⁷Rn ⁷⁰⁹Rn ⁷¹¹Rn ⁷¹³Rn ⁷¹⁵Rn ⁷¹⁷Rn ⁷¹⁹Rn ⁷²¹Rn ⁷²³Rn ⁷²⁵Rn ⁷²⁷Rn ⁷²⁹Rn ⁷³¹Rn ⁷³³Rn ⁷³⁵Rn ⁷³⁷Rn ⁷³⁹Rn ⁷⁴¹Rn ⁷⁴³Rn ⁷⁴⁵Rn ⁷⁴⁷Rn ⁷⁴⁹Rn ⁷⁵¹Rn ⁷⁵³Rn ⁷⁵⁵Rn ⁷⁵⁷Rn ⁷⁵⁹Rn ⁷⁶¹Rn ⁷⁶³Rn ⁷⁶⁵Rn ⁷⁶⁷Rn ⁷⁶⁹Rn ⁷⁷¹Rn ⁷⁷³Rn ⁷⁷⁵Rn ⁷⁷⁷Rn ⁷⁷⁹Rn ⁷⁸¹Rn ⁷⁸³Rn ⁷⁸⁵Rn ⁷⁸⁷Rn ⁷⁸⁹Rn ⁷⁹¹Rn ⁷⁹³Rn ⁷⁹⁵Rn ⁷⁹⁷Rn ⁷⁹⁹Rn ⁸⁰¹Rn ⁸⁰³Rn ⁸⁰⁵Rn ⁸⁰⁷Rn ⁸⁰⁹Rn ⁸¹¹Rn ⁸¹³Rn ⁸¹⁵Rn ⁸¹⁷Rn ⁸¹⁹Rn ⁸²¹Rn ⁸²³Rn ⁸²⁵Rn ⁸²⁷Rn ⁸²⁹Rn ⁸³¹Rn ⁸³³Rn ⁸³⁵Rn ⁸³⁷Rn ⁸³⁹Rn ⁸⁴¹Rn ⁸⁴³Rn ⁸⁴⁵Rn ⁸⁴⁷Rn ⁸⁴⁹Rn ⁸⁵¹Rn ⁸⁵³Rn ⁸⁵⁵Rn ⁸⁵⁷Rn ⁸⁵⁹Rn ⁸⁶¹Rn ⁸⁶³Rn ⁸⁶⁵Rn ⁸⁶⁷Rn ⁸⁶⁹Rn ⁸⁷¹Rn ⁸⁷³Rn ⁸⁷⁵Rn ⁸⁷⁷Rn ⁸⁷⁹Rn ⁸⁸¹Rn ⁸⁸³Rn ⁸⁸⁵Rn ⁸⁸⁷Rn ⁸⁸⁹Rn ⁸⁹¹Rn ⁸⁹³Rn ⁸⁹⁵Rn ⁸⁹⁷Rn ⁸⁹⁹Rn ⁹⁰¹Rn ⁹⁰³Rn ⁹⁰⁵Rn ⁹⁰⁷Rn ⁹⁰⁹Rn ⁹¹¹Rn ⁹¹³Rn ⁹¹⁵Rn ⁹¹⁷Rn ⁹¹⁹Rn ⁹²¹Rn ⁹²³Rn ⁹²⁵Rn ⁹²⁷Rn ⁹²⁹Rn ⁹³¹Rn ⁹³³Rn ⁹³⁵Rn ⁹³⁷Rn ⁹³⁹Rn ⁹⁴¹Rn ⁹⁴³Rn ⁹⁴⁵Rn ⁹⁴⁷Rn ⁹⁴⁹Rn ⁹⁵¹Rn ⁹⁵³Rn ⁹⁵⁵Rn ⁹⁵⁷Rn ⁹⁵⁹Rn ⁹⁶¹Rn ⁹⁶³Rn ⁹⁶⁵Rn ⁹⁶⁷Rn ⁹⁶⁹Rn ⁹⁷¹Rn ⁹⁷³Rn ⁹⁷⁵Rn ⁹⁷⁷Rn ⁹⁷⁹Rn ⁹⁸¹Rn ⁹⁸³Rn ⁹⁸⁵Rn ⁹⁸⁷Rn ⁹⁸⁹Rn ⁹⁹¹Rn ⁹⁹³Rn ⁹⁹⁵Rn ⁹⁹⁷Rn ⁹⁹⁹Rn

ACQUISITION
 SPECTRAL WIDTH (MHz) 200 Hz
 NO. OF TRANSIENTS (NT) 2
 ACQUISITION TIME (AT) 2 sec
 PULSE WIDTH (PW) 0 sec
 PULSE DELAY (PD) 0 sec
 DATA POINTS (DP) _____

TRANSMITTER OFFSET (TO) _____
 HIGH FIELD _____ LOW FIELD _____
 RECEIVER GAIN (RG) _____

OSCILLATOR MODE (OM) _____
 OSCILLATOR OFFSET (OO) _____
 NOISE BANDWIDTH (NB) _____ Hz
 ACQUISITION MODE (AM) _____

DISPLAY
 GAIN ENHANCEMENT (GE) _____ dB
 WIDTH OF PLOT (WP) _____ Hz
 END OF PLOT (EP) _____ Hz
 WIDTH OF CHART (WC) 200 Hz
 END OF CHART (EC) _____ Hz
 VERTICAL SCALE (VS) _____ Hz
 REFERENCE LINE (RL) 0

FIG.2.12. ESPECTRO DE R.M.N. PROTÓNICA EN ACETONA-D₆ DE Pr(TfIF)₃ .

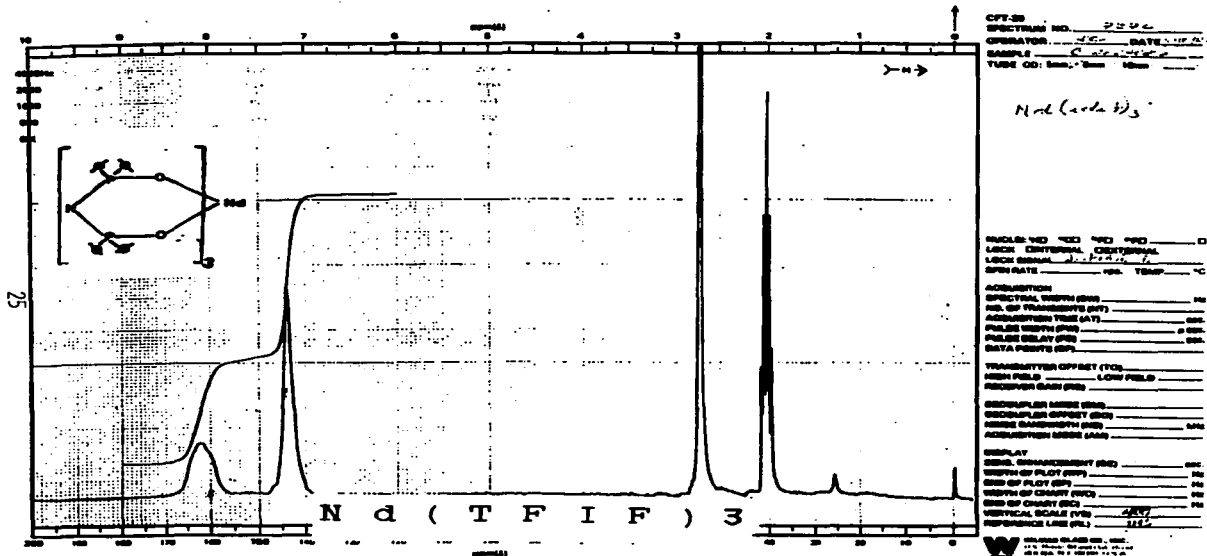


FIG.2.13. ESPECTRO DE R.M.N. PROTÓNICA EN ACETONA-D₆ DE Nd(TFIF)₃.

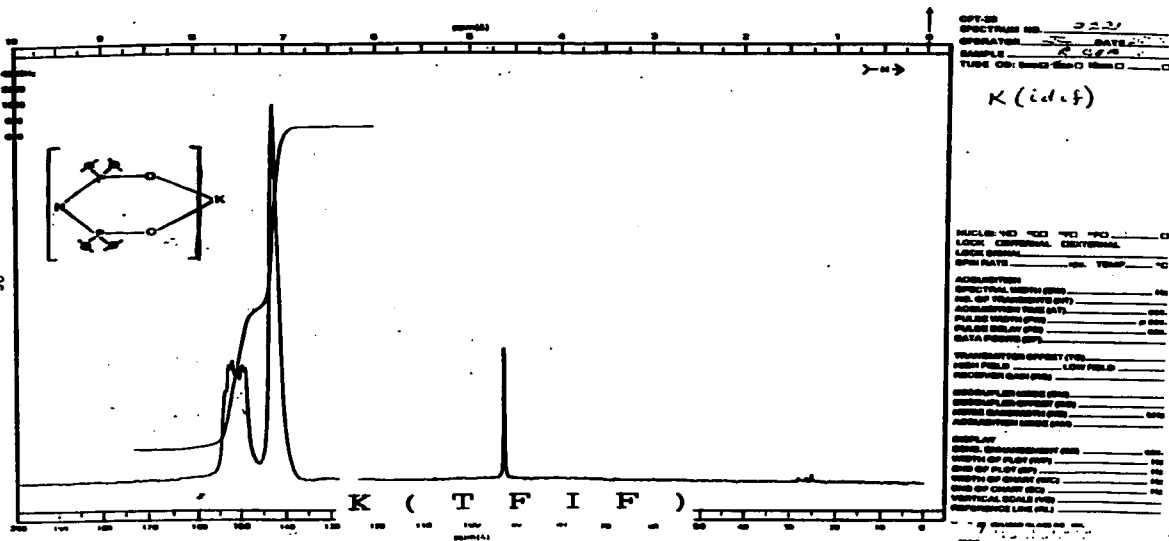


FIG.2.14. ESPECTRO DE R.M.N. PROTÓNICA EN D_2O DE K(TFIF).

OPT-20
SPECTRUM NO. 323
OPERATOR DATE
SAMPLE CEF
TUBE NO: 0000 000 0000 000

K (iduf)

NUCLEI: 1H ^{13}C ^{15}N ^{19}F
LOCK CHANNEL: EXTERNAL
LOCK SIGNAL: TEMP:
SPIN RATE: $^{\circ}C$
ACQUISITION
SPECTRAL WIDTH (HZ)
NO. OF TRANSFORMS (FT)
ACQUISITION TIME (MIN)
PULSE WIDTH (SEC)
PULSE DELAY (SEC)
DATA POINTS (K)
TRANSMITTER OFFSET (HZ)
HIGH FIELD LOW FIELD
RECEIVER GAIN (DB)
SAMPLER GAIN (DB)
SAMPLING OFFSET (HZ)
SAMPLING RATE (HZ)
SAMPLING GAIN (DB)
SAMPLING TIME (SEC)
DISPLAY
END OF SPECTRUM (SEC)
START OF PLOT (MIN)
END OF PLOT (MIN)
START OF CHART (SEC)
END OF CHART (SEC)
VERTICAL SCALE (DB)
REFERENCE LINE (DB)

27

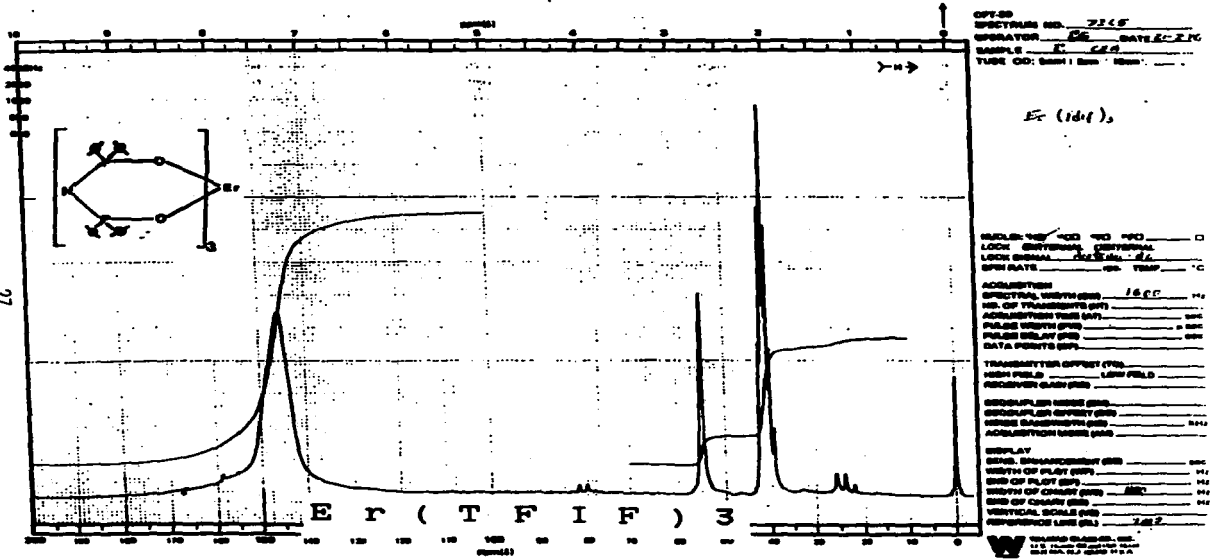
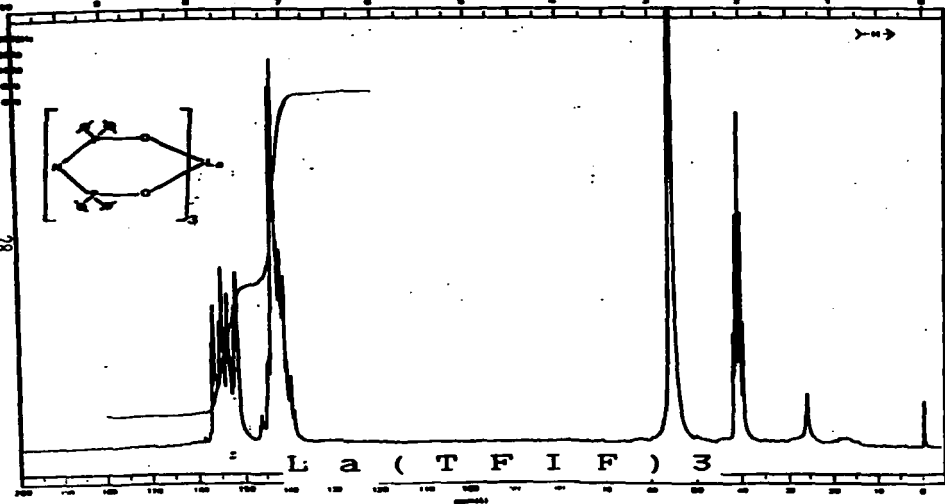


FIG.2.15. ESPECTRO DE R.M.N. PROTÓNICA EN ACETONA-D₆ DE ER(TFIF)₃ .

28



CFT-90
 SPECTRUM NO. 2021
 OPERATOR JC DATE 10/75
 SAMPLE La(TFIF)₃
 TUBE NO: 5000 5001 5002

La (TFIF)₃

HOLD 100 100 100 100
 LOCK CHANNEL CONTROL
 LOCK GAIN 100
 SFO CALIB 100 1000 10000
 ACQUISITION
 OPERATOR JC
 NO. OF SCANS 100
 ACQUISITION TIME 10
 PULSE PROGRAM 100
 PULSEDURATION 100
 DATA POINTS 100
 TRANSFORM METHOD (FT) 100
 SSB FIELD 100
 RESOLUTION 100
 CHANNEL GAIN 100
 SENSITIVITY 100
 SPECTRUM GAIN 100
 ACQUISITION 100
 DISPLAY
 SENS. 100
 WIDTH OF PLOT 100
 END OF PLOT 100
 WIDTH OF SCAN 100
 END OF SCAN 100
 VERTICAL SCALE 100
 REFERENCE LINE 100

FIG.2.16. ESPECTRO DE R.M.N. PRÓTONICA EN ACETONA-D₆ DE LA(TFIF)₃.

Los grandes desplazamientos observados para el derivado de praseodimio son similares al patrón mostrado por complejos de lantánidos estudiados y utilizados como reactivos de desplazamiento en RMN. (46)

De los resultados mencionados destacan los siguientes hechos:

a) Los compuestos complejos sintetizados mostraron una estequiometría común para los iones lantánidos trivalentes, es decir, su relación de combinación fue 1:3, para Ln(III) y el ligante monovalente negativo (TFIF).

b) A pesar de que los quelatos fueron sintetizados en medio acuoso y de que los iones Ln(III) tienden a enlazar moléculas de agua, tanto las evidencias espectroscópicas como los resultados analíticos muestran su carácter anhidro.

c) No obstante que el ligante aniónico tetrafenilimidodifosfinato puede ser considerado como voluminoso, al recrystalizar el complejo de lantano, La(TFIF)₃ en acetato de etilo, el compuesto cristalino obtenido contiene una molécula de disolvente dentro de la esfera de coordinación del ion metálico La(III), lo cual se dedujo de los espectros de IR y difracción de rayos X. (47)

d) De la observación de los datos sobre puntos de fusión obtenidos para los complejos anhidros Ln(TFIF)₃, se puede decir que estos aumentan a medida que disminuyen los radios iónicos.

e) Los desplazamientos inducidos en resonancia magnética nuclear y el consecuente desdoblamiento de las señales de los hidrógenos de los fenilos del ligante indican, que la magnitud de estos es función del paramagnetismo del lantanoide Ln(III).

f) Su resistencia a la humedad y el hecho de que en RMN, las señales de los protones del ligante aparecen en campo bajo dejando libre una gran zona espectral, hace que potencialmente puedan ser utilizados como Reactivos de Desplazamiento en Resonancia Magnética Nuclear protónica.

Como se mencionó con anterioridad, en un intento de recrystalizar el complejo tris(tetrafenilimidodifosfinato) de La(III) en a-

acetato de etilo, se obtuvo un nuevo complejo que en estado sólido está coordinado con una molécula de disolvente.

Dicho compuesto pudo ser aislado en forma de cristales blancos estables. El espectro de IR en KBr (FIGURA 2.17) muestra la vibración característica del grupo C=O (1704 cm.^{-1}) además de las principales bandas del complejo no solvatado mientras que el espectro de RMN de ^1H (FIGURA 2.18) muestra claramente la presencia del ligante acetato de etilo coordinado.

El $\text{La}(\text{TFIF})_3 \cdot \text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, el cual es soluble en disolventes no polares, se estudió por espectroscopia de RMN protónica en disoluciones de CDCl_3 , con los siguientes resultados:

Las señales que origina el acetato de etilo coordinado están ligeramente desplazadas a campo alto con respecto a las observadas para acetato de etilo puro.

$\text{CH}_3 - \text{COCO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$
0.18 0.17 0.15 ppm.

Quando se adicionó acetato de etilo a la solución del complejo de lantano en CDCl_3 , se observó un conjunto único de señales sin ensanchamiento, al continuar la adición del acetato de etilo se producen desplazamientos progresivos de las señales hacia las correspondientes al éster libre, de esta manera se establece un equilibrio en la disolución y la rapidez de intercambio del acetato de etilo entre la forma libre y la coordinada es muy rápida para la escala de tiempo de RMN.

Previamente (45) que este tipo de compuestos poseen aplicaciones potenciales como reactivos de desplazamiento al sustituir el catión La(III) que es diamagnético por un ion lantánido con características paramagnéticas.

Tomando como base las aseraciones anteriores, en los laboratorios de química orgánica y estructural de la Universidad Pierre et Marie Curie en París, Francia, se llevó a cabo el trabajo experimental cuyos resultados por su trascendencia en relación a este trabajo de tesis se presentan en el anexo 1.

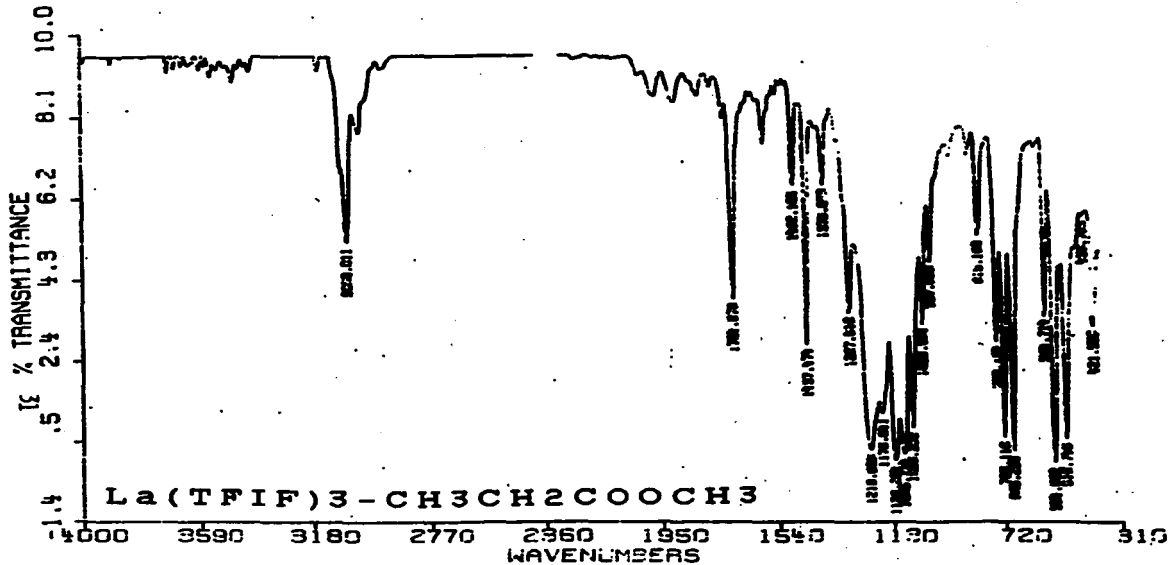


FIG.2.17. ESPECTRO DE I.R. EN KBR DE $\text{La}(\text{TFIF})_3\text{-CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_3$.

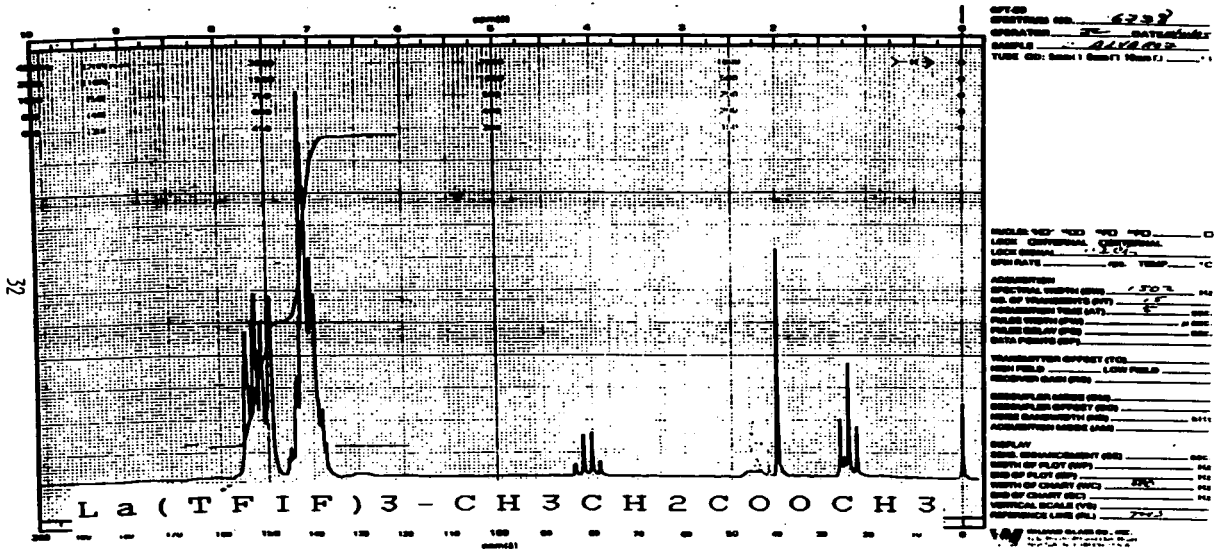


FIG.2.18. ESPECTRO DE R.M.N. PROTÓNICA EN ACETONA-D₆ DE LA(TFIF)₃-CH₃CH₂COOCH₃.

III. DETERMINACION DE LA ESTRUCTURA DEL COMPLEJO La(TFIF)₃-CH₂COOCH₂CH₃ POR DIFRACCION DE RAYOS-X.

INTRODUCCION.

El gran tamaño y alta carga positiva de los iones lantánidos Ln(III) hace que los números de coordinación mas comunes en los complejos de estos iones, con átomos de oxígeno como donadores, sea superior a seis, en especial entre siete y diez llegándose en algunos casos a tener hasta doce. (49), (49)

Las estructuras cristalinas para una serie de compuestos análogos de los iones Ln(III) muestran que la disminución en el tamaño del ion a medida que la subcapa "4f" se va llenando. (Causado de la carga nuclear efectiva), origina que la repulsión entre ligantes se incremente, llegando a ser tan grande que ocasiona que la estructura sea energéticamente inestable, por lo que al llegar a este punto el número de coordinación del lantánido disminuye y la estructura cristalina cambia. (11) Lo anterior implica que el número de coordinación se ve fuertemente influenciado por el radio iónico del Ln(III), de tal manera que los iones de mayor tamaño tendrán la posibilidad de verse rodeados por un mayor número de átomos donadores que los mas pequeños, por ejemplo los LnCl₃ anhidros para Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu y Gd, el número de coordinación (N.C.) es nueve; para Tb el N.C. es ocho y para todos los restantes (Ln = Dy a Lu), la esfera de coordinación esta ocupada únicamente por seis átomos de cloro.

El número de coordinación en complejos de Ln(III) también se ve afectado por el tamaño del ligante, ya que con ligantes de gran tamaño se incrementan los impedimentos estericos entre estos, lo que ocasiona la disminución en el número de coordinación del ion Ln³⁺, esto se ejemplifica al observar los números de coordinación de los halogenuros anhidros (50), ya que el La³⁺, tiene un N.C. = 9 en LaF₃, LaCl₃ y LaBr₃ pero 8 en LaI₃.

El número de coordinación siete para los iones lantánidos se

encuentra frecuentemente en polímeros tales como óxidos mixtos, sulfuros, calcogenuros, silicatos etc. donde el requerimiento de empaquetamiento restringe el número de coordinación; es de hacerse notar que en el caso de los sulfuros mixtos se ha encontrado una dependencia entre el número de coordinación y el radio iónico, por ejemplo en ErLaS_7 , el Er se encuentra con números de coordinación seis y siete, mientras que el La tiene N.C. de siete y ocho. (51)

El N.C. de siete es raro para moléculas discretas que contienen iones lantánidos, existen complejos tris acetilacetatos en donde los iones metálicos Ln(III) pequeños con ligantes voluminosos como Cfod y Cthd poseen estructuras cuyo mayor número de coordinación es siete (52), en cambio para iones lantánidos de radio iónico mayor el número de coordinación más común es ocho. (52)

Para el caso de Eu y Pr los tris quelatos muestran fuerte tendencia a la autoasociación, por ejemplo los complejos Pr(Cfod)_3 y Eu(Cfod)_3 se encuentran como dímeros en estado sólido y en disoluciones concentradas. Se ha atribuido este comportamiento a la tendencia de estos iones a adquirir número de coordinación ocho (53). Además de estos complejos, se conocen algunos heptafluoruros (53), así como dos compuestos de coordinación del ligante dmp , $\text{Er(dmp)}_2 \cdot 3\text{ClO}_4$ y $\text{La(dmp)}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3$ (55), de lo anterior se puede desprender que la gran mayoría de iones lantánidos investigados por difracción de rayos X tienen números de coordinación superiores a siete.

Una gran cantidad de artículos sobre análisis cristalográfico de estructuras heptacoordinadas describe la esfera de coordinación en términos de un poliedro ideal (52). Existen trabajos muy amplos en que se definen una gran cantidad de poliedros no isomórficos y convexos con siete vértices (54), afortunadamente la mayoría de estas geometrías no se encuentran en estructuras reales y la mayor parte de monómeros heptacoordinados se pueden describir en términos de tres poliedros: Bipirámide Pentagonal (BP), Octaé-

dro con un vértice Adicional localizado en una de las caras (OAO) y Prisma Trigonal (PTA) con un vértice Adicional localizado en una de las caras, ya sea en la Cuadrada (PTAC) o en la Triangular (PTAT).

Cuando las distorsiones de cualquiera de estos poliedros son pequeñas es relativamente sencillo describir la geometría de la molécula en términos ideales, en algunos casos es necesario describir la estructura en términos de dos poliedros.

Para compuestos poliméricos que contienen iones lantánidos con número de coordinación siete se han encontrado, en su mayoría, estructuras que pueden ser descritas como OA y PTA, lo cual no es sorprendente ya que estas geometrías provienen de un empaquetamiento tridimensional muy denso.

En el caso de moléculas monoméricas de iones lantánidos, para los tris-acetilacetatos, en general, las estructuras muestran desviaciones de la geometría ideal y pueden ser descritas en términos de categorías OA/PTA, y es factible decidir cual poliedro es el más apropiado por el valor de los ángulos donador-metal-donador, mientras que la geometría de la esfera de coordinación del compuesto de lantano $\text{La}(\text{dmp})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2$ es una bipirámide pentagonal ligeramente distorsionada. (55)

ANTECEDENTES.

El La^{+3} , es el ion lantánido con mayor radio iónico, debido a lo cual forma compuestos complejos con altos números de coordinación (p. ej. (56)).

A pesar de que para iones lantánidos los números de coordinación de seis o menores, son raros, en el caso específico del lantano se ha informado de la existencia de algunos complejos con ligantes peroxo en los cuales el $\text{La}(\text{III})$ tiene, N.C = 3, 4 y 5, (57) por lo que debido al gran tamaño y alta carga positiva del ion metálico es de suponerse que el La^{+3} tenderá a aumentar su número de

coordinación por formación de aductos con otras moléculas, aunque este hecho se ve limitado por la presencia de grupos voluminosos en el ligante. La "inestabilidad estructural" se ve manifiesta por la descomposición espontánea de estos complejos en presencia de aire o humedad.

El complejo de lantano sintetizado en el presente trabajo se caracterizó como $\text{La}(\text{TFIP})_3\text{-CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ utilizando IR, RMN y difracción de rayos X, esta última técnica mostró que el La tiene un número de coordinación de siete (FIGURA 3.1), el cual resulta bajo para complejos de este ion metálico. Aparentemente existe un solo ejemplo de este tipo, el $\text{La}(\text{dmp})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2$ (55), aunque se ha informado de la existencia de número de coordinación siete para el ion La^{+3} utilizando espectroscopia de infrarrojo para la asignación de la heptacoordinación. (28)

RESULTADOS Y DISCUSION.

En la hoja siguiente se muestran las vistas ORTEP de la molécula del complejo de lantano sintetizado (FIGURA 3.1). Las condiciones en las cuales se hizo la determinación estructural y los datos sobre distancias y ángulos de enlace, parámetros anisotrópicos, coordenadas atómicas, ángulos de torsión etc. se pueden ver al final de este capítulo (Tablas III.13 a III.17).

Con objeto de hacer una discusión sistemática, se irán analizando los resultados cristalográficos obtenidos dividiendo las características estructurales en las siguientes partes:

1. Esfera de Coordinación.
2. Anillos quelato y molécula aducta.
3. Sustituyentes en la molécula de ligante.

En cada caso, cuando sea posible, se harán comparaciones entre los datos obtenidos y las estructuras de compuestos con átomos de oxígeno como donadores publicados en la literatura.

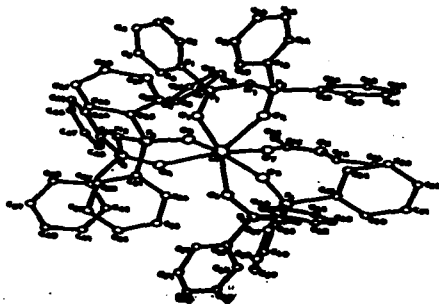


FIG.3.1.A. VISTA ORTEP DEL
ADUCTO DE ACETATO DE ETILO
 $\text{La}(\text{TFIF})_3$.

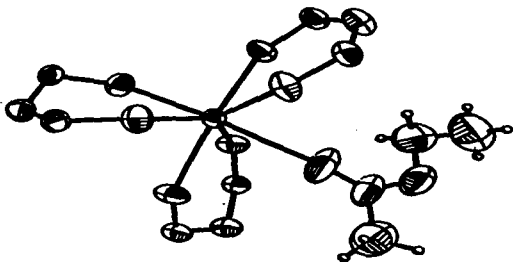


FIG.3.1.B. VISTA PARCIAL
ORTEP DEL ADUCTO DE ACETATO
DE ETILO DEL $\text{La}(\text{TFIF})_3$.

ESFERA DE COORDINACION.

a) Longitudes de enlace La - O.

Para el caso del ligante (TFIF), las longitudes de enlace M - O en el compuesto sintetizado varían entre 2.410 (4) y 2.470(3) Å, con un promedio de 2.448 (3) Å, mientras que el M - O del acetato de etilo tiene una mayor longitud (2.587 Å).

Con objeto de tener un punto de comparación acerca de que tan "normal" es la longitud de enlace La - O en el compuesto sintetizado, se comparó el valor promedio obtenido con otros valores informados en la literatura (tabla III.1), observándose que el valor de la distancia promedio de enlace es una función del número de coordinación presente en el complejo.

Se hizo una correlación lineal entre el número de coordinación y la longitud de enlace, obteniéndose la ecuación siguiente:

$$L.E. = 4.915822 \times 10^{-2} (N.C.) + 2.101595$$

Donde L.E. es la longitud de enlace en Å, y N.C. es el número de coordinación, el coeficiente de correlación lineal fue de 0.9886422, es de hacerse notar que el valor de este coeficiente disminuyó hasta 0.9558247 cuando se incluyó la distancia promedio (2.34 Å) del complejo heptacoordinado informado en (55), lo que implica una mayor desviación de la relación encontrada, la cual puede ser explicada parcialmente dado que la estructura que sirve de comparación fue refinada hasta tener una R = 7.8 %.

El aumento de la longitud de enlace con el número de coordinación puede ser atribuida a la necesidad de incrementar el volumen de la esfera de coordinación a medida que aumenta el número de donadores, con objeto de minimizar las repulsiones entre las moléculas de los ligantes.

TABLA III.1

DISTANCIAS PROMEDIO La - O_M.

Referencia.	Dist. Prom. La - O (CA)	Num. de Coord.
Tesis	2.448	7
(55)	2.34**	7
(62)	2.473	8
(58)	2.502	8
(61)	2.515	8
(59)	2.537	9
(63)	2.553	9
(60)	2.573	10
(64)	2.59	10
(56b)	2.65	11
(56a)	2.699	12
(49)	2.690	12

* Los promedios de La - O se obtuvieron con distancias de enlace M - O provenientes del mismo ligante.

** Unico compuesto complejo discreto con NC = 7 encontrado para comparación, la referencia original no proporciona la desviación estándar.

b) Geometría de la esfera de coordinación.

Para compuestos poliméricos heptacoordinados donde están presentes los iones Ln(III), en la mayoría de los casos la geometría que se asigna a la esfera de coordinación es octaédrica (OA), o de prisma trigonal (PTA), en las cuales como se ha mencionado anteriormente, el séptimo donador se coordina con el ligante a través de una de las caras. En el caso de moléculas monoméricas de la forma Ln(L-L)₃L, donde (L-L) y L son ligantes bidentado y mono-

dentado respectivamente; en virtud de las deformaciones estructurales que se presentan, resulta complicado asignar un poliedro, por lo que en general, la esfera de coordinación de estos compuestos complejos se puede definir en función de dos poliedros (OAO/CPTAO).

En el caso que nos ocupa para poder asignar un poliedro a la esfera de coordinación del complejo de lantano sintetizado en el presente trabajo, se observaron los siguientes criterios:

1. Mediante los cálculos del ángulo formado por un plano definido por las coordenadas de tres átomos con las coordenadas de un cuarto átomo, se encontraron los que están en un mismo plano, asimismo se definieron los átomos de la esfera de coordinación que están localizados en planos diferentes.

2. Con el análisis de los datos anteriores se escogió, dentro de lo posible, un poliedro ideal.

3. Se compararon los ángulos de enlace determinados por difracción de rayos X para el $\text{La}(\text{TFIF})_3(\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3)_3$ con los ángulos de enlace de compuestos complejos del tipo $\text{M}(\text{L-L})_3\text{L}$ informados en la literatura, indicando en su caso las desviaciones correspondientes.

En la tabla III.2, se muestran los principales ángulos formados entre planos y átomos, sus desviaciones de la coplanaridad así como las ecuaciones de los respectivos planos. El análisis de su contenido nos permite afirmar lo siguiente:

- a) Los átomos O_6 , O_7 , O_1 y O_3 se encuentran en un mismo plano.
- b) El átomo de lantano está 17° por encima del plano formado por O_6 , O_7 , O_1 y O_3 .
- c) Del ángulo que forma el plano O_4 , O_5 y O_2 , con el átomo de oxígeno O_3 , se puede considerar que estos cuatro átomos se encuentran aproximadamente en un plano (3.21% de desviación).
- d) A pesar de tener una deformación considerable (5.69 % de desviación sobre la coplanaridad) O_4 , O_5 , O_1 y O_7 , se pueden

considerar dentro de un plano, y la deformación encontrada puede deberse en parte a la mayor longitud de enlace de O7 con el átomo de lantano.

e) El átomo de lantano se encuentra dentro de dos planos diferentes, el formado por O6, O2 y O7 y el constituido por O6, O2 y O4, es decir ambos planos se cruzan en O2 y La.

f) De los ángulos formados por el plano O6, O7, O4 con los átomos de oxígeno O4 y O6, se puede decir que estos últimos se encuentran en un plano diferente, en otras palabras los átomos O6, O7, O4, O6 y O4, O6, O6, O6 se encuentran en planos que se intersectan entre sí, en los átomos comunes O6 y O6.

Con objeto de justificar los planos encontrados, se analizaron los poliedros más comúnmente encontrados para las esferas de coordinación de las estructuras de compuestos heptacoordinados y se propuso como el más adecuado, el prisma trigonal con un átomo donador penetrando por una de las caras cuadradas del prisma como se muestra en la FIGURA 3.2.

TABLA III.2
ANGULOS ENTRE PLANOS Y ATOMOS.

P L A N O	ATOMO	A N G U L O (A)°	(180 - A)°
O6 - O7 - O4	O2	41.422	138.578
O6 - O7 - O4	O6	0.789	179.211
O6 - O7 - O4	O4	79.406	-19.406**
O6 - O7 - O4	O6	74.210	-14.210**
O6 - O7 - O4	La	17.060	162.940
O4 - O6 - O6	O6	5.770	174.230
O4 - O6 - O4	O7	189.749	10.252
O6 - O2 - O7	La	0.668	179.332
O6 - O2 - O4	La	1.051	178.949

** EL VALOR DE ESTE ANGULO ES (60 - A)° .

% DE DESVIACION DE COPLANARIDAD.

PLANO	ATOMO	% DE DESV. DE COPLAN.
O ₆ - O ₇ - O ₈	O ₆	0.44
O ₄ - O ₅ - O ₆	O ₇	5.66
O ₄ - O ₅ - O ₆	O ₈	3.21
O ₆ - O ₇ - O ₇	La	0.37
O ₆ - O ₈ - O ₈	La	0.58

ECUACIONES DE LOS PLANOS

PLANO	X	Y	Z
O ₆ - O ₇ - O ₈	117.06	-351.39	31.91
O ₄ - O ₅ - O ₆	130.73	340.72	-18.98
O ₆ - O ₈ - O ₈	255.95	33.53	33.24
O ₆ - O ₈ - O ₇	227.57	203.08	469.45
O ₆ - O ₈ - O ₈	148.10	76.51	533.79

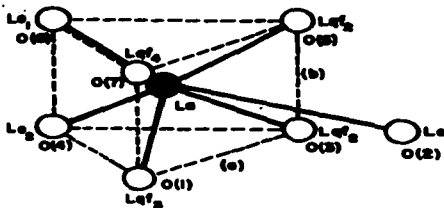


FIGURA 3.2 Poliedro de coordinación de $\text{La}(\text{TFIF})_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$.

En la tabla III.3 se muestran los ángulos determinados en la estructura de $\text{La}(\text{TFIF})_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ y en la tabla III.4 se hace una comparación con los ángulos de un compuesto complejo informado en (65), el $(\text{MoCCNR})_2^{2+}$.

T A B L A III.3

ANGULOS O-La-O EN La(TFIF)₂-CH₂COOCH₂CH₃

Lc. - M - Le.	O ₂ -La-O ₆ = 135.9°	PROM. = 141.5°
	O ₂ -La-O ₈ = 146.4°	
Lc. - M - Lqf	O ₂ -La-O ₇ = 74.2°	PROM. = 79.4°
	O ₂ -La-O ₈ = 82.3°	
	O ₂ -La-O ₉ = 84.3°	
	O ₂ -La-O ₄ = 76.7°	
(Lqf. - M - Lqf.)variata a.	O ₇ -La-O ₈ = 96.0°	PROM. = 95.1°
	O ₁ -La-O ₈ = 94.1°	
(Lqf. - M - Lqf.)variata b.	O ₁ -La-O ₇ = 80.1°	PROM. = 81.1°
	O ₂ -La-O ₈ = 82.0°	
(Lqf. - M - Lqf.)trans.	O ₂ -La-O ₇ = 158.5°	PROM. = 158.8°
	O ₁ -La-O ₈ = 159.0°	
(Le. - M - Lqf.)vecinos.	O ₂ -La-O ₆ = 75.0°	PROM. = 75.3°
	O ₂ -La-O ₇ = 71.2°	
	O ₁ -La-O ₄ = 75.7°	
	O ₂ -La-O ₄ = 79.3°	

	O ₆ -La-O ₆ = 122.1°	
	O ₆ -La-O ₆ = 127.9°	
(L ₆ - M - L ₆)no-vecinos.		PROM. = 122.9°
	O ₆ -La-O ₆ = 123.3°	
	O ₆ -La-O ₇ = 118.5°	
<hr/>		
L ₆ - M - L ₆ .	O ₆ -La-O ₆	= 75.8°
<hr/>		

T A B L A III. 4

COMPARACION DE ANGULOS DE ENLACE ENTRE
 La(TFIF)s-CH₂COOCH₂CH₂ (A) Y (MoCCNR)??²(B) (477).

	(A).	(B)	% DE DESV.
L ₆ - M - L ₆ .	141.5°	144.0°	1.74
L ₆ - M - L ₆ .	79.4°	82.0°	3.17
(L ₆ - M - L ₆)variata a	95.1°	99.0°	4.04
(L ₆ - M - L ₆)variata b.	81.1°	78.7°	-2.92
(L ₆ - M - L ₆)trans.	158.8°	164.0°	3.17
(L ₆ - M - L ₆)vecinos.	75.3°	75.1°	0.27
(L ₆ - M - L ₆)no-vecinos.	122.9°	118.9°	-2.61
L ₆ - M - L ₆ .	75.8°	75.1°	-0.93

Las desviaciones que se observan, de la comparación entre estructuras, puede deberse en parte a las inequivalencias de las longitudes de enlace La - O, como se muestra en la TABLA III.5.

TABLA III.5

LONGITUDES DE ENLACE La-O EN $\text{La}(\text{TFIF})_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$

ENLACE.	LONGITUD (Å).	ENLACE	LONGITUD (Å).
La - O ₁	2.410(4)	La - O ₅	2.470(3)
La - O ₂	2.467(2)	La - O ₆	2.447(3)
La - O ₃	2.443(3)	La - O ₇	2.587(4)
La - O ₄	2.449(2)	PROM.	2.448(3)

El concepto estadístico de equivalencia indica que las longitudes "normales" para los enlaces La-O provenientes del ligante, deberán encontrarse entre 2.339 y 2.457 Å.

Por lo que el átomo donador (O₅) que penetra a la esfera de coordinación por la cara cuadrangular del prisma tiene una longitud mayor y el átomo de oxígeno (O₆) que pertenece al mismo ligante presenta el enlace de menor longitud.

El enlace La-O₅, presenta de igual manera una longitud mayor que el promedio.

ANILLOS QUELATO.

a) Longitudes de enlace.

En la tabla III.6 se muestran las longitudes de enlace de los átomos del ligante que forman parte del anillo quelato, así como la comparación de las longitudes de enlace determinadas para los anillos quelato del compuesto de lantano sintetizado, con el ligante protonado (67) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{-PCO-N-P(OH)-}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ y un compuesto complejo de Ln(III), el tris-(tetrafenilimidodifosfato) de yterbio. (68)

T A B L A III. 6

LONGITUDES DE ENLACE (Å) EN LOS ANILLOS QUELATO DE
 $\text{La}(\text{TFIF})_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2$

$\text{P}_1 - \text{N}_1$	1.594(3)	$\text{P}_1 - \text{O}_1$	1.510(1)
$\text{P}_2 - \text{N}_1$	1.602(4)	$\text{P}_2 - \text{O}_2$	1.514(2)
$\text{P}_3 - \text{N}_2$	1.594(4)	$\text{P}_3 - \text{O}_3$	1.518(3)
$\text{P}_4 - \text{N}_2$	1.599(3)	$\text{P}_4 - \text{O}_4$	1.512(3)
$\text{P}_5 - \text{N}_3$	1.596(3)	$\text{P}_5 - \text{O}_5$	1.512(3)
$\text{P}_6 - \text{N}_3$	1.584(4)	$\text{P}_6 - \text{O}_6$	1.505(3)
PROMEDIO =	1.595(4)	PROMEDIO =	1.512(3)
$\text{P}_1 - \text{C}_7$	1.799(5)	$\text{P}_4 - \text{C}_{17}$	1.805(5)
$\text{P}_1 - \text{C}_8$	1.809(4)	$\text{P}_4 - \text{C}_{18}$	1.800(5)
$\text{P}_2 - \text{C}_{18}$	1.806(4)	$\text{P}_5 - \text{C}_{19}$	1.809(4)
$\text{P}_2 - \text{C}_{19}$	1.802(4)	$\text{P}_5 - \text{C}_{20}$	1.818(5)
$\text{P}_3 - \text{C}_{20}$	1.798(4)	$\text{P}_6 - \text{C}_{21}$	1.813(5)
$\text{P}_3 - \text{C}_{21}$	1.812(5)	$\text{P}_6 - \text{C}_{22}$	1.808(4)

P R O M E D I O = 1.807(5)

ENLACE	T E S I S		LIG. PROTONADO		COMP. DE Yb	
	máximo	mínimo	máximo	mínimo	máximo	mínimo
P - N	1.607	1.583	1.538	1.532	1.584	1.542
P - O	1.521	1.503	1.513	1.525	1.511	1.475
P - C	1.822	1.795	1.800	1.788	-----	-----

Los datos de las longitudes de enlace P-N, muestran que para el caso de los complejos de La e Yb, son comparativamente semejantes, aunque ambas longitudes de enlace promedio son mayores que la co-

respondiente al ligante protonado, debido a que en este último el orden de unión de los enlaces P-N es más cercano a dos, en virtud de la mayor deslocalización electrónica en la molécula⁽⁶⁷⁾:



Las distancias de enlace P-N de los complejos de La e Yb, son comparativamente semejantes a las encontradas en el anillo de seis miembros PaNsCl_6 , P-N = 1.80(1) Å⁽⁶⁸⁾, en el cual existe cierto porcentaje de doble enlace en la unión P-N.

Las longitudes de enlace P-O en los tres compuestos analizados son semejantes, y se encuentran dentro del intervalo de longitud de enlace de P-O en H_2PO_4 (1.47(2) Å⁽⁶⁸⁾). Por otro lado, las distancias P-C son similares en el compuesto de lantano y en el ligante protonado.

En resumen se puede decir que las longitudes de enlace promedio en el complejo $\text{La}(\text{TFIF})_3 \cdot \text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, objeto de este estudio, P-N = 1.595 y P-O = 1.512 Å indican la existencia de dobles enlaces parciales en el anillo quelato, de tal forma que parte del mencionado anillo puede ser considerado como una estructura similar a un "trimetino", con el átomo de nitrógeno en la cadena y los de oxígeno como átomos terminales.⁽⁶⁸⁾

A continuación (TABLA III.7) se enlistan los ángulos de enlace de los átomos constituyentes de los anillos quelato del complejo de lantano objeto de estudio en el presente trabajo:

T A B L A III. 7
ANGULOS DE ENLACE (°) EN LOS ANILLOS QUELATO DE
 $\text{La}(\text{TFIF})_3 \cdot \text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$.

O ₁ -P ₁ -C ₁	107.1(2)	N ₁ -P ₁ -C ₁	110.3(2)
O ₂ -P ₁ -C ₇	106.3(2)	N ₁ -P ₁ -C ₇	107.8(2)
O ₂ -P ₂ -C ₁₃	107.8(2)	N ₂ -P ₂ -C ₁₃	111.2(2)
O ₂ -P ₂ -C ₁₉	109.0(2)	N ₂ -P ₂ -C ₁₉	106.8(2)

Oa-Pa-Cas	110.2(2)	Na-Pa-Cas	104.9(2)
Oa-Pa-Cas	108.5(2)	Na-Pa-Cas	108.5(2)
Oa-Pa-Cas	107.7(2)	Na-Pa-Cas	109.6(2)
Oa-Pa-Cas	111.7(2)	Na-Pa-Cas	105.4(2)
Oa-Pa-Cas	107.9(2)	Na-Pa-Cas	107.9(2)
Oa-Pa-Cas	109.3(2)	Na-Pa-Cas	109.2(2)
Oa-Pa-Cas	109.0(2)	Na-Pa-Cas	107.9(2)
Oa-Pa-Cas	108.2(2)	Na-Pa-Cas	108.4(2)
PROMEDIO =	108.6(2)	PROMEDIO =	108.1(2)
Oa-Pa-Na	116.8	Pa-Na-Pa	122.9(2)
Oa-Pa-Na	117.2	Pa-Na-Pa	121.4(2)
Oa-Pa-Na	117.8	Pa-Na-Pa	127.4(2)
Oa-Pa-Na	116.8	PROMEDIO	124.0(2)
Oa-Pa-Na	118.4	Oa-La-Oa	76.7(2)
Oa-Pa-Na	118.1	Oa-La-Oa	79.3(2)
PROMEDIO =	117.5	Oa-La-Oa	75.0(2)
		PROMEDIO =	77.0(2)

De la tabla 3.VII se observa que algunos de los los valores individuales de los ángulos O-P-C y N-P-C muestran desviaciones que los hacen estadísticamente inequivalentes, esto permite suponer que los anillos bencénicos unidos a los respectivos átomos de fósforo se acomodan de tal forma que minimizan los impedimentos estéricos, aunque cabe mencionar que los ángulos promedio implican que alrededor del átomo de fósforo existe un ambiente aproximadamente tetraédrico.

Por otro lado los ángulos O-P-N y P-N-P implican que aunque con mayor distorsión relativa, sobre todo en los enlaces P-N-P, los átomos de nitrógeno en el anillo quelato se encuentran con una hibridación cercana a sp^2 .

Los ángulos O-La-O en los anillos quelato son inequivalentes, debido a las diferencias en las longitudes de enlace La-O, y pro-

bablemente también a la geometría de la esfera de coordinación.

La comparación de los ángulos de los anillos quelato entre los complejos de La e Yb, ya mencionados (TABLA III.8), nos lleva a afirmar que aunque existe equivalencia en los ángulos O-P-N, los ángulos P-N-P y O-M-O no son semejantes en gran medida por la diferencia de tamaños entre los iones metálicos.

TABLA III.8.
ANGULOS DE ENLACE EN LOS ANILLOS QUELATO DE La e Yb.

COMPLEJO	ANGULO O-P-N		ANGULO P-N-P		ANGULO O-M-O	
	máximo	mínimo	máximo	mínimo	máximo	mínimo
La	118.9	118.1	125.2	122.8	77.6	76.4
Yb	117.4	116.5	128.5	126.1	82.2	81.0

Las diferencias entre las distancias de enlace y los ángulos que forman los átomos de los anillos quelato, nos llevan a pensar que presentarán deformaciones que los alejen de la geometría ideal, como lo es un hexágono regular.

Con objeto de ver que tipo de deformaciones se presentan en los anillos quelato, se calcularon una serie de planos, definidos por tres átomos así como el ángulo que forma determinado plano con un cuarto átomo del anillo quelato en cuestión; a continuación se muestran los resultados en la TABLA III.9.

T A B L A III.9
ANGULOS ENTRE PLANOS Y ATOMOS EN LOS ANILLOS QUELATO.

P L A N O	A N G U L O		
	ATOMO	(A) ^o	(180 - A) ^o
QUELATO 1			
O ₁ -O ₂ -P ₁	N ₁	177.065	2.935
La-O ₁ -O ₂	N ₂	174.614	5.386
O ₁ -P ₁ -P ₂	O ₂	153.312	26.688

QUELATO 2			
Os-Os-Ps	Nz	130.818	49.182
La-Os-Os	Nz	96.463	83.537
Os-Ps-Ps	Os	25.006	154.994
QUELATO 3			
Os-Os-Ps	Ns	57.541	122.459
La-Os-Os	Ns	47.166	132.834
Os-Ps-Ps	Os	7.685	172.315

ECUACIONES DE LOS PLANOS

P L A N O	X	Y	Z
Os-Oz-Ps	203.99	-246.15	-831.98
La-Os-Oz	-295.09	34.62	1418.37
Os-Ps-Pz	-61.94	-11.22	235.81
Os-Os-Ps	-83.90	-158.00	-170.39
La-Os-Os	127.33	447.62	1166.35
Os-Ps-Ps	56.83	143.61	161.91
Os-Os-Ps	-115.62	144.90	1258.03
La-Os-Os	-24.67	49.05	-1042.79
Os-Ps-Ps	-42.65	-134.34	153.07

Del análisis de los datos registrados en la tabla anterior podemos afirmar lo siguiente:

- Los tres anillos quelato se encuentran alejados de la planaridad, aunque vale decir que en el anillo quelato 1; se encuentran aproximadamente en un plano los átomos Os-Oz-Ps-Ns y La, el átomo que se aleja de la coplanaridad es Ps, que es el que está unido con Oz, que es el átomo donador que penetra a la esfera de coordinación por la cara cuadrada del prisma.

-En el quelato 3 los átomos que están aproximadamente en un plano son Os-Ps-Ps y Os, desviándose fuertemente de la coplanari-

dad Na y La.

-El quelato 2 no muestra planos que incluyan más de tres átomos.

-En resumen se puede decir que los tres anillos quelato están alejados de la planaridad y que además los tres están distorsionados de manera diferente.

MOLECULA ADUCTA DE ACETATO DE ETILO.

En las TABLAS III.10 y III.11 se muestran las longitudes y ángulos de enlace, así como los factores de temperatura promedios de la molécula aducta de acetato de etilo unida al ion metálico.

T A B L A III.10
LONGITUDES (Å) Y ANGULOS DE ENLACE (°) EN LA MOLECULA ADUCTA DE ACETATO DE ETILO.

La - O7	2.587(4)	O8 - C75	1.297(7)
O7 - C75	1.184(7)	O8 - C75	1.483(9)
C75 - C74	1.508(11)	C75 - C74	1.458(10)
La - O7 - C75	173.7(4)	C75 - O8 - C75	115.7(5)
O7 - C75 - O8	124.1(7)	O7 - C75 - C74	124.2(8)
O8 - C75 - C74	111.7(5)	O8 - C75 - C74	108.4(8)

TABLA III.11
FACTORES DE TEMPERATURA PROMEDIO DE LA MOLECULA ADUCTA DE ACETATO DE ETILO

ATOMO	O7	O8	C75	C74	C75	C74
U	86(2)	76(2)	71(3)	108(4)	85(3)	131(5)

De los datos mostrados resultan de especial interés:

-La longitud de enlace C = O es mas corta en el éster coordinado (1.184 Å) comparada con la del éster libre (1.23 Å) (47) aun- que debido a la gran desviación estándar en la determinación de la longitud de enlace, hace que exista incertidumbre en la anterior afirmación.

-La longitud de enlace entre los átomos de La y O₇ de 2.587 Å es similar con la distancia del lantano a un átomo de oxígeno neutro en otros complejos. (62),(68)

-El ángulo (173.7°) que forma el grupo C = O del éster con el ion metálico, ya que concuerda con un estudio teórico de los complejos de europio con cetonas. (69) el cual concluye que el ángulo C = O - Eu deberá ser de 180°.

-Los factores de temperatura de los átomos de carbono de la cadena principal aumentan a medida que el carbono se encuentra mas lejano del ion metálico lo que indica cierto grado de desorden debido a la relativa libertad de movimiento de la molécula de acetato de etilo dentro de la reticula cristalina.

SUSTITUYENTES EN LAS MOLECULAS DE LIGANTE.

El análisis de los datos de ángulos de torsión (TABLA III.12) en los átomos de carbono de los fenilos unidos a los átomos de fósforo en el ligante TFIF, muestran lo siguiente:

-Once de los 12 anillos bencénicos no muestran desviaciones considerables de la planaridad, aunque se debe mencionar que en muchos de los casos la desviación estandar de la medición es mayor que el valor del ángulo de torsión.

-Uno de los anillos aparentemente muestra grandes desviaciones de la planaridad, aunque algunos de los factores de temperatura de los átomos de este anillo muestran valores muy elevados (C₇₀ = 194(7), C₇₁ = 368(13) y C₇₂ = 382(14)), lo que implica un cierto desorden, causado por la libertad de movimiento que debe tener este fenilo dentro de la reticula cristalina.

T A B L A III.12

ANGULOS DE TORSION DE ATOMOS DE CARBONO EN LOS FENILOS.					
QUELATOz, CARBONOS	Pa.	FENILOz1 ANGULO°	QUELATOz, CARBONOS	Pa.	FENILOz ANGULO°
1,2-3,4		5.5(1.0)	7,8-9,10		1.0(0.9)
2,3-4,5		0.8(1.0)	9,9-10,11		-2.3(1.0)
3,4-5,6		-2.8(1.0)	9,10-11,12		2.8(1.0)
4,5-6,1		2.1(0.9)	10,11-12,7		-1.8(0.9)
2,1-6,5		2.3(0.9)	8,7-12,11		0.3(0.8)
6,1-2,3		-6.1(0.8)	12,7-8,9		0.0(0.8)
QUELATOz, CARBONOS	Pa.	FENILOz ANGULO°	QUELATOz, CARBONOS	Pa.	FENILOz ANGULO°
13,14-15,16		-2.3(1.2)	19,20-21,22		-0.5(0.9)
14,15-16,17		0.7(1.3)	20,21-22,23		1.0(1.0)
15,16-17,18		0.4(1.3)	21,22-23,24		-0.7(1.1)
16,17-18,13		-1.1(1.1)	22,23-24,19		-0.2(0.9)
14,13-18,17		-0.4(0.9)	20,19-24,23		0.7(0.7)
19,13-14,15		2.1(1.1)	25,19-20,21		-0.4(0.7)
QUELATOz, CARBONOS	Pa.	FENILOz ANGULO°	QUELATOz, CARBONOS	Pa.	FENILOz ANGULO°
25,26-27,28		1.8(1.1)	31,32-33,34		-0.5(0.9)
26,27-28,29		-1.7(1.2)	32,33-34,35		1.4(0.9)
27,28-29,30		0.8(1.2)	33,34-35,36		-1.8(0.9)
28,29-30,25		0.1(1.1)	34,35-36,31		0.2(0.8)
26,25-30,29		-0.9(0.9)	32,31-36,35		1.6(0.7)
30,25-26,27		-0.9(0.9)	36,31-32,33		-1.9(0.7)
QUELATOz, CARBONOS	Pa.	FENILOz ANGULO°	QUELATOz, CARBONOS	Pa.	FENILOz ANGULO°
37,38-39,40		-0.9(1.1)	43,44-45,46		-0.3(0.9)
38,39-40,41		1.3(1.3)	44,45-46,47		0.4(1.1)
39,40-41,42		-0.8(1.3)	45,46-47,48		0.1(1.1)
40,41-42,37		-0.8(1.2)	46,47-48,43		-0.7(1.0)

38, 37-42, 41	0. 9C0. 9)	44, 43-48, 47	0. 7C0. 8)
42, 37-38, 39	-0. 2C0. 9)	48, 43-44, 45	-0. 2C0. 8)
QUELATO _s ,	Pa, FENILO _s	QUELATO _s ,	Pa, FENILO _s
CARBONOS	ANGULO*	CARBONOS	ANGULO*
49, 50-51, 52	0. 7C1. 0)	55, 56-57, 58	-0. 3C1. 0)
50, 51-52, 53	-1. 6C1. 0)	56, 57-58, 59	-0. 3C1. 1)
51, 52-53, 54	2. 1C1. 1)	57, 58-59, 60	0. 6C1. 1)
52, 53-54, 49	-1. 7C1. 0)	58, 59-60, 55	-0. 3C1. 1)
50, 49-54, 53	0. 8C0. 9)	55, 55-60, 59	-0. 4C0. 8)
54, 49-50, 51	-0. 4C0. 9)	60, 55-56, 57	0. 7C0. 8)
QUELATO _s ,	Pa, FENILO _s	QUELATO _s ,	Pa, FENILO _s
CARBONOS	ANGULO*	CARBONOS	ANGULO*
61, 62-63, 64	1. 0C0. 9)	67, 68-69, 70	-2. 0C1. 5)
62, 63-64, 65	-0. 9C1. 0)	68, 69-70, 71	-12. 3C1. 9)
63, 64-65, 66	0. 5C1. 1)	69, 70-71, 72	23. 4C2. 4)
64, 65-66, 61	0. 3C1. 0)	70, 71-72, 67	-21. 7C2. 8)
62, 61-66, 65	0. 4C0. 8)	68, 67-72, 71	6. 7C2. 2)
66, 61-62, 63	-0. 7C0. 7)	72, 67-68, 69	4. 7C1. 5)

TABLA III.13.

COORDENADAS ATOMICAS (X10) Y
FACTORES DE TEMPERATURA (A₀10)
PARA LaC(TFIF)₂CH₂COOCH₂CH₃

ATOMO	X	Y	Z	U
La	5900(1)	3125(1)	2567(1)	27(1)
PC1)	4895(1)	1220(1)	2090(1)	37(1)
PC2)	7066(1)	274(1)	2630(1)	34(1)
PC3)	7292(1)	3794(1)	1292(1)	33(1)
PC4)	4538(1)	4793(1)	1417(1)	33(1)
PC5)	7595(1)	3934(1)	3513(1)	40(1)
PC6)	4782(1)	4998(1)	3663(1)	40(1)
OC1)	4776(3)	2302(2)	2125(1)	45(1)
OC2)	7256(3)	1276(2)	2666(1)	40(1)
OC3)	7478(3)	3132(2)	1805(1)	40(1)
OC4)	4471(3)	4512(2)	2006(1)	40(1)
OC5)	7547(3)	3308(2)	3038(1)	42(1)
OC6)	4821(3)	4515(2)	3164(1)	47(1)
NC1)	5653(3)	359(2)	2495(1)	39(1)
NC2)	5900(3)	4104(3)	1074(1)	38(1)
NC3)	6228(4)	4529(3)	3829(1)	51(2)
CC1)	5492(4)	857(3)	1420(2)	48(2)
CC2)	5451(6)	14(4)	1219(2)	82(3)
CC3)	5978(7)	-261(5)	708(3)	101(4)
CC4)	6655(8)	278(5)	409(2)	99(4)
CC5)	6799(7)	1081(6)	606(2)	100(4)
CC6)	6205(6)	1389(5)	1108(2)	78(3)
CC7)	3168(4)	1294(3)	2184(2)	41(2)
CC8)	2158(5)	2150(4)	2045(2)	64(2)
CC9)	855(5)	2217(5)	2113(3)	79(3)
CC10)	558(5)	1387(6)	2392(2)	78(3)
CC11)	1543(5)	489(5)	2457(2)	78(3)
CC12)	2868(4)	405(4)	2394(2)	61(2)

CC13)	8395(4)	-499(3)	2167(2)	44(2)
CC14)	8854(6)	-1560(4)	2209(2)	77(3)
CC15)	9871(6)	-2151(5)	1847(3)	100(4)
CC16)	10377(6)	-1674(6)	1442(3)	107(4)
CC17)	9922(7)	-617(6)	1382(3)	107(4)
CC18)	8934(5)	-22(4)	1748(2)	72(3)
CC19)	7328(4)	-461(3)	3248(2)	43(2)
CC20)	8486(5)	-670(4)	3468(2)	66(2)
CC21)	8682(8)	-1201(5)	3942(3)	95(4)
CC22)	7754(9)	-1533(5)	4212(3)	102(4)
CC23)	6630(8)	-1355(5)	4010(3)	104(4)
CC24)	6386(5)	-815(4)	3522(2)	67(2)
CC25)	8504(4)	3105(3)	772(2)	39(2)
CC26)	8331(5)	3418(4)	244(2)	58(2)
CC27)	9270(6)	2908(4)	-156(2)	78(3)
CC28)	10359(6)	2074(5)	-37(2)	85(3)
CC29)	10543(6)	1759(5)	474(2)	89(3)
CC30)	9615(5)	2276(4)	860(2)	62(2)
CC31)	7551(4)	4950(3)	1386(2)	39(2)
CC32)	7492(5)	5676(4)	972(2)	53(2)
CC33)	7486(6)	6663(4)	1052(2)	71(3)
CC34)	7546(6)	6867(4)	1544(3)	81(3)
CC35)	7642(6)	6151(5)	1963(2)	77(3)
CC36)	7643(5)	5184(4)	1885(2)	55(2)
CC37)	4150(4)	6100(3)	1291(2)	48(2)
CC38)	4142(6)	6528(4)	780(2)	77(3)
CC39)	3925(7)	7568(6)	693(4)	114(4)
CC40)	3706(8)	8177(6)	1084(5)	133(6)
CC41)	3717(8)	7775(5)	1583(4)	120(5)
CC42)	3947(6)	6721(4)	1692(3)	82(3)
CC43)	3277(4)	4483(3)	1149(2)	39(2)
CC44)	3593(5)	3866(4)	731(2)	63(2)
CC45)	2598(7)	3689(6)	531(2)	88(4)
CC46)	1322(7)	4113(6)	745(3)	93(4)
CC47)	995(6)	4725(5)	1158(3)	88(3)

CC 48)	1970C5)	4814C4)	1359C2)	68C2)
CC 49)	8519C4)	2848C3)	3971C2)	46C2)
CC 50)	8509C5)	3099C4)	4470C2)	64C2)
CC 51)	9344C7)	2349C5)	4816C2)	83C3)
CC 52)	9999C6)	1359C5)	4686C2)	83C3)
CC 53)	9908C6)	1100C4)	4185C3)	80C3)
CC 54)	9179C5)	1848C4)	3830C2)	63C2)
CC 55)	8624C4)	4592C3)	3326C2)	46C2)
CC 56)	9884C5)	4138C4)	3061C2)	69C3)
CC 57)	10689C6)	4696C6)	2911C3)	92C4)
CC 58)	10245C9)	5697C7)	3029C3)	100C4)
CC 59)	9007C9)	6162C5)	3289C3)	91C4)
CC 60)	8198C6)	5617C4)	3439C2)	66C3)
CC 61)	3740C4)	4557C3)	4205C2)	45C2)
CC 62)	4141C6)	4259C4)	4701C2)	63C2)
CC 63)	3306C8)	4024C5)	5109C2)	91C4)
CC 64)	2100C8)	4066C5)	5026C3)	100C4)
CC 65)	1896C7)	4354C6)	4542C3)	103C4)
CC 66)	2511C5)	4601C4)	4126C2)	73C3)
CC 67)	4098C5)	6294C3)	3613C2)	57C2)
CC 68)	3575C7)	6912C4)	4004C2)	93C3)
CC 69)	3111C7)	7972C4)	3940C3)	86C3)
CC 70)	3179C12)	8426C5)	3515C4)	194C7)
CC 71)	3957C18)	7830C7)	3133C4)	366C13)
CC 72)	4228C18)	6757C6)	3169C3)	382C14)
CC 7)	4715C4)	2395C3)	3373C1)	86C2)
CC 8)	4643C4)	1615C3)	4155C2)	78C2)
CC 73)	4186C6)	1997C4)	3711C2)	71C3)
CC 74)	2897C7)	1876C6)	3679C3)	108C4)
CC 75)	5914C6)	1670C5)	4218C3)	85C3)
CC 76)	6232C8)	1247C7)	4746C3)	131C5)

TABLA III. 14.

LONGITUDES DE ENLACE C₈
 PARA La(CTFIF)₂CH₂COOCH₂CH₂

ENLACE	LONGITUD(A).	ENLACE.	LONGITUD(A).
La-OC1)	2. 410C4)	La-OC2)	2. 467C2)
La-OC3)	2. 443C3)	La-OC4)	2. 449C2)
La-OC5)	2. 470C3)	La-OC6)	2. 447C3)
La-OC7)	2. 567C4)	PC1)-OC1)	1. 510C3)
PC1)-NC1)	1. 594C3)	PC1)-CC1)	1. 809C4)
PC1)-CC7)	1. 799C5)	PC2)-OC2)	1. 514C3)
PC2)-NC1)	1. 602C4)	PC2)-CC13)	1. 806C4)
PC2)-CC19)	1. 802C4)	PC3)-OC3)	1. 518C3)
PC3)-NC2)	1. 594C4)	PC3)-CC25)	1. 798C4)
PC3)-CC31)	1. 812C5)	PC4)-OC4)	1. 512C3)
PC4)-NC2)	1. 599C3)	PC4)-CC37)	1. 805C5)
PC4)-CC43)	1. 800C5)	PC5)-OC5)	1. 512C3)
PC5)-NC3)	1. 596C3)	PC5)-CC49)	1. 809C4)
PC5)-CC55)	1. 818C6)	PC6)-OC6)	1. 505C3)
PC6)-NC3)	1. 584C4)	PC6)-CC61)	1. 813C5)
PC6)-CC67)	1. 808C4)	CC1)-CC2)	1. 360C9)
CC1)-CC8)	1. 396C)	CC2)-CC3)	1. 387C9)
CC3)-CC4)	1. 363C12)	CC4)-CC5)	1. 357C13)
CC5)-CC6)	1. 390C9)	CC7)-CC8)	1. 381C6)
CC7)-CC12)	1. 384C7)	CC8)-CC9)	1. 385C9)
CC9)-CC10)	1. 370C10)	CC10)-CC11)	1. 359C9)
CC11)-CC12)	1. 402C9)	CC13)-CC14)	1. 376C7)
CC13)-CC18)	1. 386C7)	CC14)-CC15)	1. 394C9)
CC15)-CC16)	1. 345C11)	CC16)-CC17)	1. 372C11)
CC17)-CC18)	1. 389C9)	CC19)-CC20)	1. 388C9)
CC19)-CC24)	1. 385C9)	CC20)-CC21)	1. 381C8)
CC21)-CC22)	1. 351C13)	CC22)-CC23)	1. 337C13)
CC23)-CC24)	1. 404C8)	CC25)-CC26)	1. 401C6)

CC(25)-CC(30)	1. 366(5)	CC(26)-CC(27)	1. 362(7)
CC(27)-CC(28)	1. 362(7)	CC(28)-CC(29)	1. 363(8)
CC(29)-CC(30)	1. 369(7)	CC(31)-CC(32)	1. 364(6)
CC(31)-CC(36)	1. 369(7)	CC(32)-CC(33)	1. 379(8)
CC(33)-CC(34)	1. 360(10)	CC(34)-CC(35)	1. 362(9)
CC(35)-CC(36)	1. 394(9)	CC(37)-CC(38)	1. 385(7)
CC(37)-CC(42)	1. 358(8)	CC(38)-CC(39)	1. 385(10)
CC(39)-CC(40)	1. 325(15)	CC(40)-CC(41)	1. 347(16)
CC(41)-CC(42)	1. 407(9)	CC(43)-CC(44)	1. 373(7)
CC(43)-CC(48)	1. 376(6)	CC(44)-CC(45)	1. 390(11)
CC(45)-CC(46)	1. 350(9)	CC(46)-CC(47)	1. 356(11)
CC(47)-CC(48)	1. 381(10)	CC(49)-CC(50)	1. 395(7)
CC(49)-CC(54)	1. 370(6)	CC(50)-CC(51)	1. 385(7)
CC(51)-CC(52)	1. 364(9)	CC(52)-CC(53)	1. 356(10)
CC(53)-CC(54)	1. 397(7)	CC(55)-CC(56)	1. 370(6)
CC(55)-CC(60)	1. 381(7)	CC(56)-CC(57)	1. 402(11)
CC(57)-CC(58)	1. 353(12)	CC(58)-CC(59)	1. 365(11)
CC(59)-CC(60)	1. 372(12)	CC(61)-CC(62)	1. 384(7)
CC(61)-CC(66)	1. 376(8)	CC(62)-CC(63)	1. 397(9)
CC(63)-CC(64)	1. 354(14)	CC(64)-CC(65)	1. 356(12)
CC(65)-CC(66)	1. 393(10)	CC(67)-CC(68)	1. 313(7)
CC(67)-CC(72)	1. 270(10)	CC(68)-CC(69)	1. 376(8)
CC(69)-CC(70)	1. 214(11)	CC(70)-CC(71)	1. 331(13)
CC(71)-CC(72)	1. 415(13)	CC(7)-CC(73)	1. 184(7)
CC(8)-CC(73)	1. 297(7)	CC(8)-CC(75)	1. 463(9)
CC(73)-CC(74)	1. 508(11)	CC(75)-CC(76)	1. 458(10)

TABLA III.15.

ANGULOS DE ENLACE (GRADOS)
 PARA LaC(TFIF)CH₂COOCH₂CH₃.

A T O M O S	ANGULO	A T O M O S	ANGULO
OC1)-La-OC2)	76.7(1)	OC1)-La-OC3)	94.1(1)
OC2)-La-OC3)	84.3(1)	OC1)-La-OC3)	75.7(1)
OC2)-La-OC4)	146.6(1)	OC3)-La-OC4)	79.3(1)
OC1)-La-OC5)	159.0(1)	OC2)-La-OC5)	82.3(1)
OC3)-La-OC5)	82.0(1)	OC4)-La-OC5)	123.3(1)
OC1)-La-OC6)	122.1(1)	OC2)-La-OC6)	135.9(1)
OC3)-La-OC6)	127.9(1)	OC4)-La-OC6)	75.9(1)
OC5)-La-OC6)	75.0(1)	OC1)-La-OC7)	80.1(1)
OC2)-La-OC7)	74.2(1)	OC3)-La-OC7)	158.5(1)
OC4)-La-OC7)	118.5(1)	OC5)-La-OC7)	96.0(1)
OC6)-La-OC7)	71.2(1)	OC1)-PC1)-NC1)	116.8(2)
OC1)-PC1)-CC1)	107.1(2)	NC1)-PC1)-CC1)	110.3(2)
OC1)-PC1)-CC7)	108.4(2)	NC1)-PC1)-CC7)	107.5(2)
CC1)-PC1)-CC7)	106.3(2)	OC2)-PC2)-NC1)	117.2(2)
OC2)-PC2)-CC13)	107.8(2)	NC1)-PC2)-CC13)	111.2(2)
OC2)-PC2)-CC19)	109.0(2)	NC1)-PC2)-CC19)	106.5(2)
CC13)-PC2)-CC19)	104.3(2)	OC3)-PC3)-NC2)	117.0(2)
OC3)-PC3)-CC25)	110.2(2)	NC2)-PC3)-CC25)	104.9(2)
OC3)-PC3)-CC31)	107.4(2)	NC2)-PC3)-CC31)	108.5(2)
CC25)-PC3)-CC31)	108.5(2)	OC4)-PC4)-NC2)	116.8(2)
OC4)-PC4)-CC37)	107.7(2)	NC2)-PC4)-CC37)	109.6(2)
OC4)-PC4)-CC43)	111.7(2)	NC2)-PC4)-CC43)	105.4(2)
CC37)-PC4)-CC43)	105.1(2)	OC5)-PC5)-NC30)	118.4(2)
OC5)-PC5)-CC49)	107.9(2)	NC3)-PC5)-CC49)	107.8(2)
OC5)-PC5)-CC55)	109.3(2)	NC3)-PC5)-CC55)	109.2(2)
CC49)-PC5)-CC55)	103.1(2)	OC6)-PC6)-NC3)	118.1(2)
OC6)-PC6)-CC61)	109.0(2)	NC3)-PC6)-CC61)	107.9(2)
OC6)-PC6)-CC67)	108.2(2)	NC3)-PC6)-CC67)	108.4(2)

CC6)-PC6)-CC67)	104. 5C2)	La-0C1)-PC1)	136. 9C2)
La-0C2)-PC2)	135. 1C2)	La-0C3)-PC3)	129. 8C1)
La-0C4)-PC4)	133. 0C1)	La-0C5)-PC5)	138. 3C1)
La-0C6)-PC6)	139. 7C2)	PC1)-NC1)-PC2)	122. 6C2)
PC3)-NC2)-PC4)	121. 4C2)	PC5)-NC3)-PC6)	128. 0C3)
PC1)-CC1)-CC2)	123. 0C4)	PC1)-CC1)-CC6)	119. 3C4)
CC2)-CC1)-CC6)	117. 3C5)	CC1)-CC2)-CC3)	122. 2C6)
CC2)-CC3)-CC4)	119. 1C8)	CC3)-CC4)-CC5)	120. 5C6)
CC4)-CC5)-CC6)	120. 0C8)	CC1)-CC6)-CC5)	119. 7C3)
PC1)-CC7)-CC8)	118. 4C4)	PC1)-CC7)-CC12)	122. 3C3)
CC8)-CC7)-CC12)	119. 3C4)	CC7)-CC8)-CC9)	120. 8C5)
CC8)-CC9)-CC10)	119. 8C5)	CC9)-CC10)-CC11)	120. 0C6)
CC10)-CC11)-CC12)	121. 0C6)	CC7)-CC12)-CC11)	118. 9C4)
PC2)-CC13)-CC14)	121. 3C4)	PC2)-CC13)-CC18)	119. 8C3)
CC14)-CC13)-C18)	118. 8C4)	CC13)-CC14)-CC15)	120. 9C6)
CC14)-CC15)-CC16)	119. 3C6)	CC15)-CC16)-CC17)	121. 3C6)
CC16)-CC17)-CC18)	119. 8C7)	CC13)-CC18)-CC17)	119. 8C6)
PC2)-CC19)-CC20)	120. 0C4)	PC2)-CC19)-CC24)	121. 7C4)
CC20)-CC19)-CC24)	118. 2C4)	CC19)-CC20)-CC21)	120. 7C6)
CC20)-CC21)-CC22)	121. 0C8)	CC21)-CC22)-CC23)	120. 0C7)
CC22)-CC23)-CC24)	121. 1C8)	CC19)-CC24)-CC23)	119. 0C6)
PC3)-CC25)-CC26)	120. 5C3)	PC3)-CC25)-CC30)	121. 2C3)
CC26)-CC25)-CC30)	118. 3C4)	CC25)-CC26)-CC27)	120. 7C4)
CC26)-CC27)-CC28)	119. 7C5)	CC27)-CC28)-CC29)	120. 4C5)
CC28)-CC29)-CC30)	120. 4C5)	CC25)-CC30)-CC29)	120. 5C5)
PC3)-CC31)-CC32)	120. 2C4)	PC3)-CC31)-CC36)	120. 3C4)
CC32)-CC31)-CC36)	119. 0C5)	CC31)-CC32)-CC33)	121. 2C5)
CC32)-CC33)-CC34)	119. 6C5)	CC33)-CC34)-CC35)	120. 8C6)
CC34)-CC35)-CC36)	119. 9C6)	CC31)-CC36)-CC35)	119. 5C5)
PC4)-CC37)-CC38)	120. 6C4)	PC4)-CC37)-CC42)	120. 8C4)
CC38)-CC37)-CC42)	118. 4C5)	CC37)-CC38)-CC39)	119. 4C6)
CC38)-CC39)-CC40)	122. 2C8)	CC39)-CC40)-CC41)	119. 3C8)
CC40)-CC41)-CC42)	120. 6C9)	CC37)-CC42)-CC41)	120. 0C7)
PC4)-CC43)-CC44)	121. 0C3)	PC4)-CC43)-CC48)	120. 4C4)
CC44)-CC43)-CC48)	118. 5C5)	CC43)-CC44)-CC45)	119. 8C5)

CC(44)-CC(45)-CC(46)	120.8(7)	CC(45)-CC(46)-CC(47)	120.1(8)
CC(46)-CC(47)-CC(48)	119.9(6)	CC(43)-CC(48)-CC(47)	120.9(6)
PC(5)-CC(49)-CC(50)	120.5(3)	PC(5)-CC(49)-CC(54)	120.9(4)
CC(50)-CC(49)-CC(54)	118.6(4)	CC(49)-CC(50)-CC(51)	120.5(5)
CC(50)-CC(51)-CC(52)	120.0(6)	CC(51)-CC(52)-CC(53)	120.3(5)
CC(52)-CC(53)-CC(54)	120.5(5)	CC(49)-CC(54)-CC(53)	120.2(5)
PC(5)-CC(55)-CC(56)	119.1(4)	PC(5)-CC(55)-CC(60)	122.4(4)
CC(56)-CC(55)-CC(60)	118.5(6)	CC(55)-CC(56)-CC(57)	120.9(6)
CC(56)-CC(57)-CC(58)	119.1(6)	CC(57)-CC(58)-CC(59)	120.5(6)
CC(58)-CC(59)-CC(60)	120.5(7)	CC(55)-CC(60)-CC(59)	120.4(5)
PC(6)-CC(61)-CC(62)	121.8(4)	PC(6)-CC(61)-CC(66)	119.6(4)
CC(62)-CC(61)-CC(66)	118.6(5)	CC(61)-CC(62)-CC(63)	120.2(6)
CC(62)-CC(63)-CC(64)	120.7(6)	CC(63)-CC(64)-CC(65)	119.7(7)
CC(64)-CC(65)-CC(66)	120.8(8)	CC(61)-CC(66)-CC(65)	119.9(6)
PC(6)-CC(67)-CC(68)	126.4(4)	PC(6)-CC(67)-CC(72)	119.0(5)
CC(68)-CC(67)-CC(72)	114.0(6)	CC(69)-CC(70)-CC(71)	114.4(7)
CC(70)-CC(71)-CC(72)	120.4(11)	CC(67)-CC(72)-CC(71)	120.5(8)
La-OC(7)-CC(73)	173.7(4)	CC(73)-OC(8)-CC(75)	115.7(5)
OC(7)-CC(73)-CC(74)	111.7(5)	OC(8)-CC(75)-CC(76)	108.4(6)

TABLA III.16.

FACTORES ANISOTROPICOS DE TEMPERATURA
 PARA $\text{La}(\text{C}_2\text{F}_3\text{IF})_2\text{CH}=\text{COOCH}_2\text{CH}_3$.

ATOMO	U	U	U	U	U	U
La	31(1)	26(1)	24(1)	1(1)	-6(1)	-11(1)
PC1)	37(1)	31(1)	47(1)	1(1)	-16(1)	-14(1)
PC2)	33(1)	29(1)	39(1)	3(1)	-11(1)	-9(1)
PC3)	29(1)	42(1)	31(1)	3(1)	-5(1)	-16(1)
PC4)	33(1)	34(1)	35(1)	5(1)	-11(1)	-13(1)
PC5)	46(1)	45(1)	34(1)	-2(1)	-13(1)	-19(1)
PC6)	49(1)	35(1)	32(1)	-8(1)	-7(1)	-9(1)
OC1)	50(2)	32(2)	60(2)	3(1)	-27(1)	-17(1)
OC2)	39(2)	30(1)	54(2)	6(1)	-18(1)	-13(1)
OC3)	32(1)	47(2)	36(2)	6(1)	-4(1)	-13(1)
OC4)	40(2)	37(2)	36(2)	3(1)	-8(1)	-6(1)
OC5)	44(2)	50(2)	36(2)	-9(1)	-11(1)	-18(1)
OC6)	48(2)	47(2)	35(2)	-9(1)	-8(1)	-5(1)
NC1)	38(2)	32(2)	49(2)	3(2)	-14(2)	-14(2)
NC2)	33(2)	48(2)	36(2)	2(2)	-7(1)	-19(2)
NC3)	50(2)	60(2)	44(2)	-15(2)	-12(2)	-16(2)
CC1)	51(3)	43(3)	49(3)	-1(2)	-18(2)	-14(2)
CC2)	112(5)	78(4)	71(4)	-25(3)	19(3)	-58(4)
CC3)	134(6)	94(5)	85(5)	-46(4)	13(4)	-51(5)
CC4)	138(6)	84(5)	50(4)	-14(3)	6(4)	-18(4)
CC5)	124(6)	122(6)	61(4)	2(4)	13(4)	-63(5)
CC6)	102(4)	83(4)	63(3)	-1(3)	-8(3)	-51(4)
CC7)	38(2)	39(2)	48(3)	-3(2)	-16(2)	-12(2)
CC8)	52(3)	47(3)	97(4)	4(3)	-32(3)	-15(2)
CC9)	44(3)	73(4)	114(5)	-9(4)	-33(3)	-5(3)
CC10)	35(3)	123(6)	78(4)	-22(4)	-7(3)	-27(3)
CC11)	61(4)	91(4)	96(4)	10(4)	-14(3)	-46(3)
CC12)	36(3)	58(3)	87(4)	8(3)	-12(2)	-17(2)
CC13)	39(2)	45(3)	46(3)	-9(2)	-11(2)	-10(2)

CC14)	77C4)	49C3)	91C4)	-19C3)	10C3)	-13C3)
CC15)	76C4)	67C4)	141C7)	-56C4)	14C4)	-5C4)
CC16)	65C4)	142C7)	118C6)	-88C5)	27C4)	-36C4)
CC17)	98C5)	146C7)	80C4)	-32C4)	41C4)	-59C5)
CC18)	71C4)	71C4)	71C4)	-9C3)	8C3)	-28C3)
CC19)	52C3)	30C2)	43C2)	1C2)	-10C2)	-10C2)
CC20)	76C4)	68C3)	62C3)	20C3)	-37C3)	-32C3)
CC21)	134C6)	84C4)	78C4)	28C4)	-66C4)	-42C4)
CC22)	158C7)	87C5)	61C4)	32C3)	-44C5)	-44C5)
CC23)	124C6)	102C5)	83C5)	40C4)	1C4)	-56C5)
CC24)	65C3)	69C4)	63C3)	20C3)	-10C3)	-27C3)
CC25)	33C2)	43C2)	41C2)	-0C2)	-0C2)	-17C2)
CC26)	64C3)	63C3)	39C3)	-4C2)	-8C2)	-14C3)
CC27)	103C4)	84C4)	35C3)	-2C3)	6C3)	-28C3)
CC28)	88C4)	87C4)	58C4)	-18C3)	25C3)	-17C4)
CC29)	64C4)	88C4)	74C4)	-5C3)	15C3)	8C3)
CC30)	52C3)	67C3)	49C3)	3C2)	4C2)	-8C3)
CC31)	30C2)	52C3)	42C2)	1C2)	-8C2)	-21C2)
CC32)	61C3)	57C3)	51C3)	12C2)	-22C2)	-34C2)
CC33)	87C4)	62C4)	80C4)	24C3)	-30C3)	-45C3)
CC34)	102C5)	60C4)	103C5)	-4C3)	-30C4)	-47C3)
CC35)	104C5)	89C4)	63C4)	-14C3)	-21C3)	-56C4)
CC36)	67C3)	65C3)	47C3)	3C2)	-16C2)	-39C3)
CC37)	37C2)	39C2)	69C3)	9C2)	-23C2)	-12C2)
CC38)	88C4)	63C3)	78C4)	34C3)	-28C3)	-29C3)
CC39)	117C6)	80C5)	161C8)	84C5)	-63C5)	-60C5)
CC40)	102C6)	46C4)	269C13)	44C6)	-86C7)	-37C4)
CC41)	131C6)	51C4)	193C9)	-23C5)	-71C6)	-26C4)
CC42)	102C5)	47C3)	98C4)	-5C3)	-41C4)	-19C3)
CC43)	34C2)	46C2)	41C2)	14C2)	-11C2)	-21C2)
CC44)	59C3)	98C4)	48C3)	-10C2)	-10C2)	-43C3)
CC45)	95C5)	135C6)	71C4)	-3C4)	-30C4)	-78C5)
CC46)	79C5)	112C6)	124C6)	40C5)	-62C4)	-69C4)
CC47)	42C3)	97C5)	132C6)	21C4)	-18C4)	-38C3)
CC48)	36C3)	61C3)	98C4)	-1C3)	-5C3)	-21C2)

CC49)	49C3)	47C3)	48C3)	7C2)	-12C2)	-22C2)
CC50)	82C4)	53C3)	47C3)	-1C2)	-28C3)	-22C3)
CC51)	111C5)	86C5)	52C3)	13C3)	-40C3)	-31C4)
CC52)	92C4)	85C5)	72C4)	31C3)	-43C3)	-31C4)
CC53)	88C4)	50C3)	92C5)	10C3)	-22C4)	-14C3)
CC54)	75C4)	52C3)	53C3)	-0C2)	-13C3)	-14C3)
CC55)	56C3)	54C3)	34C2)	3C2)	-19C2)	-25C2)
CC56)	65C4)	71C4)	82C4)	13C3)	-23C3)	-36C3)
CC57)	70C4)	131C6)	91C5)	25C4)	-17C3)	-61C4)
CC58)	142C7)	117C6)	92C5)	32C5)	-50C5)	-102C6)
CC59)	147C7)	72C4)	80C4)	3C3)	-20C4)	-69C5)
CC60)	98C4)	63C3)	52C3)	-5C3)	-18C3)	-42C3)
CC61)	48C3)	36C2)	47C3)	-13C2)	-1C2)	-9C2)
CC62)	89C4)	58C3)	40C3)	-5C2)	-2C3)	-26C3)
CC63)	136C6)	78C4)	50C4)	-4C3)	19C4)	-40C4)
CC64)	117C6)	78C5)	94C5)	-12C4)	45C5)	-45C4)
CC65)	70C4)	106C6)	134C7)	-28C5)	29C4)	-44C4)
CC66)	66C4)	85C4)	64C4)	-4C3)	1C3)	-26C3)
CC67)	77C3)	37C3)	43C3)	-3C2)	2C2)	-11C2)
CC68)	153C6)	43C3)	-10C3)	58C3)	-24C4)	-4C3)
CC69)	112C5)	50C4)	84C4)	-24C3)	-19C4)	-10C3)
CC70)	349C15)	34C4)	107C7)	-9C4)	56C6)	1C6)
CC71)	802C31)	64C6)	96C7)	27C5)	59C13)	-61C11)
CC72)	859C32)	47C5)	54C5)	-3C4)	60C11)	-8C10)
CC73)	125C3)	65C2)	61C2)	-3C2)	35C2)	-45C2)
CC74)	90C3)	76C3)	62C2)	10C2)	8C2)	-40C2)
CC75)	91C4)	57C3)	56C3)	-4C3)	23C3)	-30C3)
CC76)	97C5)	133C7)	99C5)	11C5)	-11C4)	-55C5)
CC77)	77C4)	75C4)	100C5)	-30C4)	15C4)	-26C3)
CC78)	131C7)	154C6)	106C6)	-23C6)	-21C5)	-46C6)

TABLA III.17.

COORDENADAS DE HIDROGENOS($\times 10^3$) Y FACTORES DE
 TEMPERATURA($\times 10^3$)
 PARA La(CIFIF)₂CH₂COOCH₂CH₃

ATOMO	X	Y	Z	U
HC(2)	5048	-406	1440	60
HC(3)	5854	-822	566	60
HC(4)	7036	86	56	60
HC(5)	7311	1437	399	60
HC(6)	6283	1972	1242	60
HC(8)	2360	2738	1900	60
HC(9)	163	2844	2010	60
HC(10)	-348	1440	2389	60
HC(11)	1330	-98	2594	60
HC(12)	3557	-226	2494	60
HC(14)	8473	-1898	2492	60
HC(15)	10204	-2891	1685	60
HC(16)	11608	-2080	1190	60
HC(17)	10289	-290	1088	60
HC(18)	8623	718	1711	60
HC(20)	9155	-436	3284	60
HC(21)	9489	-1340	4088	60
HC(22)	7901	-1899	4548	60
HC(23)	5981	-1601	4203	60
HC(24)	5577	-691	3380	60
HC(26)	7553	3993	159	60
HC(27)	9156	3140	-517	60
HC(28)	11001	1709	-316	60
HC(29)	11319	1176	554	60
HC(30)	9756	2048	1239	60
HC(32)	7456	5510	624	60
HC(33)	7438	7131	761	60
HC(35)	7705	6319	2307	60

HC36D	7710	4683	2174	60
HC38D	4285	6107	489	60
HC39D	3935	7855	338	60
HC40D	3540	8898	1012	60
HC41D	3567	8212	1868	60
HC42D	3957	6442	2049	60
HC44D	4498	3557	577	60
HC45D	2818	3260	237	60
HC46D	643	3982	605	60
HC47D	88	5028	1309	60
HC48D	1732	5352	1650	60
HC50D	8159	3796	4575	60
HC51D	9390	2524	5161	60
HC52D	10527	845	4903	60
HC53D	10348	397	4087	60
HC54D	9141	1661	3487	60
HC56D	10173	3427	2977	60
HC57D	11558	4372	2725	60
HC58D	10805	6084	2929	60
HC59D	8701	6875	3369	60
HC60D	7239	5952	3622	60
HC62D	499	4217	4763	60
HC63D	3586	3825	5453	60
HC64D	1532	3895	5310	60
HC65D	838	4388	4485	60
HC66D	2214	4802	3784	60
HC68D	3511	6608	4355	60
HC69D	2726	8368	4246	60
HC70D	2845	9141	3451	60
HC71D	4434	8115	2859	60
HC72D	4471	6385	2653	60
HC74aD	2582	1639	4017	60
HC74bD	3038	1381	3424	60
HC74cD	2251	2528	3575	60
HC75aD	5849	2374	4167	60

HC75b)	6595	1280	3962	60
HC76a)	6197	599	4808	60
HC76b)	5601	1728	4998	60
HC76c)	7106	1234	4781	60

IV. PARTE EXPERIMENTAL.

a) CONDICIONES GENERALES.

Los reactivos empleados son productos comerciales y fueron utilizados sin posterior purificación; los cloruros de lantánidos hidratados $\text{LnX}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ para $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Er}$ e Yb fueron obtenidos a partir de los óxidos correspondientes (Alfa Products) HCl y concentrado.

Los espectros de infrarrojo fueron hechos utilizando pastillas de KBr , y suspensiones de nujol en un espectrómetro IR Perkin-Elmer modelo 283 B.

El análisis termogravimétrico de los complejos sintetizados fue hecho utilizando una termobalanza Perkin-Elmer modelo TG52. El análisis elemental para la determinación de C, H, N, y P, fue llevado a cabo por "Galbraith Laboratories Inc.", en Knoxville Tennessee. Los porcentajes de metal, Ln(III) , fueron determinados complejométricamente. ⁽¹²⁰⁾

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear fueron llevados a cabo en un espectrómetro Varian modelo FT 80, utilizando para los complejos disolución en acetona d_6 y para la sal del ligante D_2O .

El estudio de los complejos sintetizados como Reactivos de Desplazamiento (RLD) y de Relajación (RR) en resonancia magnética nuclear fue llevado a cabo en un espectrometro Bruker modelo 200, utilizando como disolventes CDCl_3 y acetona d_6 .

b) METODOS DE SINTESIS.

b.1) Preparación del ligante.

El ligante bis (difenílfosfinil) imina fue obtenido a partir de clorodifenílfosfina, 1,1,1,3,3,3 hexametildisilano y H_2O_2 de acuerdo al método de Williams ⁽²³⁾; la sal de potasio fue preparada por un procedimiento semejante al usado por Schmidpeter ⁽²²⁾ para el ligante homólogo monotio-, y el producto fue recristalizado de etanol.

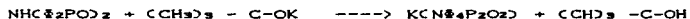
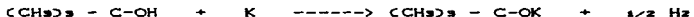
c.2) Preparación del ligante tetrafenilimidodifosfinato de potasio.

Esta síntesis se lleva a cabo en dos pasos:

1.-Como paso inicial se prepara la sal de potasio del alcohol terbutílico, haciendo reaccionar 1.48 g de terbutanol (20mmol) con 0.39 g de potasio (10 mmol), calentando ligeramente hasta la desaparición total del potasio.

2.-Posteriormente en el mismo matraz donde se preparo el terbutilato de potasio, se le agregan 4.17 g. de bis(difenildifosfinil)imina (10 mmol.) agitandose con barra magnética durante treinta minutos, después de lo cual se filtra al vacío y se lava el sólido blanco con hexano y acetato de etilo hasta que el líquido de lavado no este turbio, se recristaliza de etanol. Se seca a la estufa (110°C) durante una hora, se obtuvieron 2.70 g.(48% de rendimiento). El punto de fusión es superior a los 300°C.

Las reacciones químicas que se llevaron a cabo fueron:



c.3) Síntesis de complejos del tipo $Ln(NC(=O)PO_2)_3$.

La(CTFIF)₃. 0.371 g. de LaCl₃·7 H₂O (1 mmol), se disolvieron en 50 ml. de agua, y se mezclaron con 50 ml. de una solución acuosa de 1.365 g. de KNC(=O)PO₂ (3 mmol.) y la mezcla de reacción se agitó mediante una barra magnética durante 15 minutos. El sólido blanco obtenido se filtró con ayuda de vacío y se lavó en forma abundante con agua, se seco al aire durante dos horas, y se recristalizó de acetona. Se obtuvieron 1.12 g. (81% de rendimiento). Su punto de fusión es de 233°C.

Pr(CTFIF)₃. Bajo la misma técnica utilizada para la síntesis del complejo de La, se hicieron reaccionar en solución acuosa 0.372 g. de PrCl₃·7H₂O (1mmol.) con 1.365 g. (3 mmol.)de la sal de potasio del tetrafenilimidodifosfinato, se precipitó un sólido de color verde claro, que se recristalizó de acetona. Se obtuvo 1.09 g. (78 % de rendimiento). Punto de fusión = 250°C.

Nd(CTFIF)₃. Con la técnica citada con anterioridad, se hicieron reaccionar 1 mmol de NdCl₃-7H₂O (0.376 g.) con 3 mmol de K(CTFIF) (1.365 g.), se obtuvo un sólido de color púrpura el cual fue recristalizado de acetona obteniéndose 1.12 g. (80 %) el punto de fusión es de 273 °C.

Eu(CTFIF)₃. 0.384g de EuCl₃-7H₂O (1 mmol.) disueltos en 50 ml. de agua se hicieron reaccionar con una solución acuosa que contenía 1.365 g. de K(CTFIF) (3 mmol.), precipitándose inmediatamente un sólido blanco, el cual después de lavarlo fue recristalizado de acetona con un 78 % de rendimiento (1.09 g.), el punto de fusión fue de 290°C.

Gd(CTFIF)₃. Siguiendo la técnica ya mencionada, se hicieron reaccionar 0.371g. de GdCl₃-8H₂O (1mmol) con 3mmol de K(CTFIF) ob-
obniéndose 1.08 g. de un sólido blanco (77% de rendimiento) el cual fue con antelación recristalizado de acetona, su punto de fusión es superior a los 300°C.

Er(CTFIF)₃. En las mismas condiciones mencionadas anteriormente, se hicieron reaccionar 0.381 g.(1 mmol) de ErCl₃-6H₂O con 1.365 g. de K(CTFIF). Se obtuvo un sólido rosa pálido, el cual después de recristalizar con acetona peso 1.15 g. que representó un 81 % de rendimiento. Su punto de fusión fue mayor de los 300°C.

Yb(CTFIF)₃. A la solución acuosa de 0.387 g de YbCl₃-6H₂O (1 mmol) se le agregaron 1.365 g. de la sal de potasio del tetrafenilimidodifosfinato (3 mmol) disueltos en 50 ml de agua obteniéndose un sólido de color verde (1.10 g., 77% de rendimiento), cuyo punto de fusión es superior a los 300°C.

c. 4) Determinación del contenido de metal en los complejos sintetizados. (110)

Con objeto de tener una primera aproximación de la composición de los complejos, se hizo una determinación de tipo complejométrico utilizando naranja de xilenol como indicador y solución valorada de EDTA.

La preparación de la muestra, previa a la titulación, se hizo destruyendo la materia orgánica mediante una digestión:

Se pesan con exactitud de 30 a 40 mg. del complejo dentro de un matraz volumétrico de 25 ml., se añaden 2 ml. de H₂O₂ al 30 % y 3 gotas de H₂SO₄ concentrado, la mezcla se agita y se deja reposar durante 15 min., se calienta a ebullición suave durante 30 minutos, posteriormente se incrementa la temperatura hasta la evaporación total del líquido. En caso de que la destrucción de la materia orgánica no sea completa, esta operación de digestión hay que repetir la las veces que sea necesario. Se deja enfriar a temperatura ambiente, se agrega agua hasta completar el aforo del matraz y se agita hasta disolución total del sulfato correspondiente.

Se coloca una alícuota de 10 ml de la disolución de Ln (III) en un matraz Erlenmeyer y se le agregan 5 ml. de disolución reguladora de hexametilentetramina al 10 % y 5 gotas de indicador naranja de xilenol. Se titula con solución valorada de EDTA 0.005M hasta el cambio de color de la solución de rojo a color amarillo.

d) DETERMINACION DE LA ESTRUCTURA DEL La(TFIF)₃-CH₃COOCH₂CH₃.
POR DIFRACCION DE RAYOS X.

d.1 Datos del cristal

Fórmula empírica: C₇H₈OsNsOsPaLa

Peso molecular: 1475

Sistema cristalino: Triclinico

Grupo espacial: P₁

Dimensiones de la celda: a = 11.06(3)Å, b = 14.053(5)Å,
c = 25.736(5)Å.

Ángulos: α = 83.88(2)°, β = 81.29(2)°, γ = 67.37(2)°.

Volúmen = 3626.61(1.98) Å³.

Z = 2.

Tamaño del cristal: 0.38 x 0.28 x 0.42 mm.

Densidad calculada: 1.35 g cm⁻³.

μ MoKα = 7.74 cm.⁻¹

Temperatura = 21 °C

F(COO) = 1511.79

d.2 Colección de datos, refinamiento y solución de la estructura.

Los datos fueron colectados en un difractómetro Nicolet R3 con una radiación monocromatizada de grafito ($\text{MoK}\alpha = 0.7109\text{\AA}$.) De 9465 reflexiones unicamente fueron utilizadas 7621 con $F > 3\text{CF}$ para resolver la estructura hasta $R = 0.0383$ y $R_w = 0.0414$ considerando ($R_w = 1 / \sigma^2(F_o) + (0.001) (F_o)^2$).

No se aplicó corrección por absorción. La estructura fue resuelta por técnicas estándar de Fourier - Paterson y refinada por métodos de mínimos cuadrados utilizando factores anisotrópicos de temperatura para todos los átomos excepto los de hidrógeno, los cuales fueron colocados en las posiciones calculadas y no hubo refinación posterior, se les asignó un parámetro térmico isotrópico total. El programa usado fue SHELXTL.⁽⁸⁸⁾

Las datos correspondientes a la determinación de la estructura estan dadas en las tablas (III.13 a III.17).

ANEXO 1

V. REACTIVOS DE DESPLAZAMIENTO Y DE RELAJACION.

a) INTRODUCCION.

La espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN), es una de las técnicas más útiles para la investigación de moléculas orgánicas complejas. Sin embargo, la relativa baja sensibilidad de los desplazamientos químicos del protón a los cambios de ambientes químico y estereoquímico ha dado como resultado que en algunos casos la técnica de RMN se vea limitada en su aplicabilidad.⁽⁷¹⁾

Con frecuencia en los espectros de RMN de moléculas orgánicas complejas, las señales se encuentran sobrepuestas y llegan a dificultar o impedir la obtención de información de carácter estructural.

En algunos casos este problema se puede resolver adquiriendo espectrómetros de alta frecuencia, aunque el costo de ellos, casi siempre sobrepasa la capacidad económica de la mayoría de los departamentos de espectroscopia.⁽⁷²⁾

Uno de los avances más espectaculares de la resonancia magnética nuclear se inició en 1969, cuando Hinkley⁽⁷³⁾ hizo del dominio público que el tris (dipivalometanato) de Eu(III) con dos moléculas de cristalización de piridina, era capaz de inducir desplazamientos selectivos de las señales de resonancia de algunos protones de la molécula del colesterol desdoblando las señales que anteriormente estaban sobrepuestas y de esta manera se pudo interpretar el espectro de RMN con mucho mayor detalle.

A partir de entonces se inició la búsqueda de nuevos compuestos complejos de lantánidos con el propósito de inducir desplazamientos en los espectros de RMN, con objeto de facilitar el proceso de asignación espectral y elucidación de estructuras.

**b) IMPORTANCIA Y APLICACIONES DE LOS QUELATOS DE LANTANIDO
COMO REACTIVOS DE DESPLAZAMIENTO Y DE RELAJACION EN RMN.**

El descubrimiento de los reactivos de desplazamiento proporcionó principalmente a los químicos orgánicos, una herramienta química de invaluable ayuda para la determinación estructural. En la actualidad estos beneficios se han extendido, aunque de manera limitada a otros campos de la química como por ejemplo en la determinación estructural y el análisis conformacional de compuestos organometálicos. (74)

Los estudios de RMN de compuestos de coordinación, aunque son menos comunes, han demostrado ser muy útiles para cierto tipo de complejos que tienen la posibilidad de ampliar su esfera de coordinación activamente actuando como bases de Lewis.

Por otro lado, se han obtenido resultados que demuestran la factibilidad de utilizar los reactivos de desplazamiento en estudios de carácter estereoquímico, termodinámico y cinético de compuestos de coordinación. (75)

Los reactivos de desplazamiento se utilizan frecuentemente para la determinación de estructuras moleculares empleando un enfoque cualitativo, es decir, los desplazamientos químicos y las constantes de acoplamiento se obtienen del espectro desplazado y las asignaciones estructurales se hacen con base en el conocimiento empírico disponible. (76)

Con este enfoque cualitativo se pueden analizar la magnitud y dirección de los desplazamientos para comprobar o rechazar geometrías tridimensionales propuestas, buscando un modelo de aproximación física lantánido-sustrato consistente con los resultados observados.

La problemática en el análisis cualitativo de los desplazamientos proviene principalmente de tres fuentes:

a) Se requiere que se produzca un desplazamiento inducido en el espectro del sustrato al complejarse con un reactivo de desplazamiento.

b) La contribución dipolar (pseudocontacto) deberá estar se-

parada de la contribución al desplazamiento inducido por los mecanismos de contacto o diamagnético.

c) Los desplazamientos dipolares deberán estar relacionados con la geometría del sustrato.

Con respecto al último punto, las funciones matemáticas que describen la dependencia de la estructura con la magnitud del desplazamiento dipolar incluyen el término $(3\cos^2\theta - 1) r^{-3}$, (76) donde "r" es la distancia entre un núcleo dado del ligante y el ion lantánido, y "θ" es el ángulo entre el eje magnético principal del complejo y el vector que describe la distancia del ion lantánido al núcleo en estudio.

Los estudios cuantitativos con reactivos de desplazamiento están relacionados con la búsqueda de un modelo estructural para el cual los factores geométricos (r y θ) de los núcleos observados coinciden mejor con los valores experimentales. (77)

Aunque es factible aplicar la técnica de RMN para el análisis de mezclas multicomponentes con buenos resultados (78), se debe disponer a priori de los espectros de RMN de cada componente y debido a que los Reactivos Lantánidos de Desplazamiento (RLD) tienen la habilidad de separar señales sobrepuestas es posible detectar diferencias muy pequeñas entre estas últimas.

Otro uso que se le da a los RLD es en la determinación de la pureza enantiomérica, para lo cual se utilizan tris quelatos de iones lantánidos con beta dicetonatos ópticamente activos, muchas de las señales de los protones para un par de enantiómeros en presencia del RLD quiral se separan lo suficiente para permitir una determinación de su proporción por medio de la integración. (79)

Otra aplicación importante de los complejos lantanoides consiste en aprovechar su paramagnetismo para reducir sensiblemente los tiempos de relajación de los núcleos del sustrato sin inducir desplazamientos químicos muy grandes. (87)

Esta propiedad se aplica sobre todo en la RMN de ^{13}C , ya que el paramagnetismo provee de un proceso adicional de relajación para los núcleos de carbono vía la relajación de los espines electrónicos del lantánido. Así al agregar progresivamente un reactivo de

relajación (RR) el proceso tiene dos efectos, es decir, los tiempos de relajación de todos los átomos de carbono se van acortando hasta alcanzar valores muy pequeños y también como el proceso de relajación es causado por la interacción núcleo-electrón y no por la interacción dipolo-dipolo $^{13}\text{C}-^1\text{H}$, de esta manera el Efecto Nuclear Overhauser (ENCO) disminuirá su valor hasta cero. Debido a ello la intensidad de las señales de ^{13}C en el espectro desacoplado de ^1H no se ve afectada por el desacoplamiento producido entre protones.

Aunque el acetilacetato de Cr(III) es un RR comunmente usado, el complejo correspondiente de Fe(III) se ha considerado mas eficiente. (80)

Los RR solubles en agua se obtienen principalmente de especies tales como Cr(III), Cu(II) o Gd(III) unidos a ligantes como poliaminas o ácidos poliaminoacéticos.

La aplicación mas simple del cambio en los tiempos de relajación es la asignación de señales de los núcleos cercanos a los lugares de asociación y las asignaciones se basan en el porcentaje de aumento de tamaño de las señales.

En algunos casos, es posible lograr un incremento selectivo de las señales como es el caso de los átomos de carbono en las aminas donde resulta muy adecuado como RR el $\text{Cu}(\text{acac})_2$. (81)

En espectros complejos con señales superpuestas, el aumento de tamaño de la señal es difícil de observar directamente, sin embargo, el problema puede ser superado restando el espectro sin perturbación del compuesto al obtenido cuando se agrega el RR. De esta manera las señales que no cambian se cancelan y se obtiene un espectro residual originado por efecto del RR. Un ejemplo de este uso se ve en los desacoplamientos selectivos que produce el $\text{Gd}(\text{fod})_3$ en la molécula de piridina. (82)

La aplicación mas común de los RR esta relacionada con la propiedad de acortar los tiempos de relajación de ^{13}C disminuyendo de manera considerable el tiempo necesario para la obtención de datos espectrales. Es decir la adición de este tipo de reactivos reduce el tiempo de recuperación de la magnetización de equilibrio y ayu-

da a hacer mas pequeños los tiempos entre pulsos con la consecuente reducción en la duración del análisis.

Otra aplicación de los RR se relaciona con los estudios estructurales, ya que se ha encontrado que la contribución electrón-núcleo a la relajación espin-retícula es dependiente de r^{-6} donde "r" es la distancia del núcleo paramagnético al núcleo en estudio. Si la contribución de la interacción por contacto a la relajación nuclear es despreciable, los datos de tiempo de relajación (T_1) proporcionan información estructural cuantitativa, ya que los cambios en T_1 para diferentes zonas en la molécula, relacionan las distancias entre estos y el centro paramagnético. Como esta dependencia geométrica es muy diferente de la del desplazamiento dipolar, la información combinada puede ser empleada para una determinación mas segura de estructuras moleculares en disolución. (83)

En fin podemos afirmar que són de uso común los complejos de iones lantánidos paramagnéticos tanto como reactivos de desplazamiento como de relajación en RMN, y es de esperarse el descubrimiento de nuevos y mas efectivos RLD y RR, lo que seguramente implicará en la próxima década un crecimiento significativo sobre todo en el area de sus aplicaciones analíticas. (76)

C) MECANISMOS DE INTERACCION DE LOS RLD.

Existe cierta similitud entre el modo de acción de los iones paramagnéticos y disolventes como benceno y piridina sobre las señales de RMN (84), ya que ambos tipos de reactivos son fuente de campos magnéticos secundarios generalmente anisotrópicos cuya magnitud y dirección varían con la orientación del campo primario, sin embargo los iones paramagnéticos producen un mayor desplazamiento de las señales.

La influencia de los campos magnéticos secundarios decrece marcadamente con la distancia y los desplazamientos inducidos son solo significativos en núcleos muy cercanos al ion paramagnético.

La asociación reactivo-sustrato normalmente mantiene un equilibrio rápido, el cual se concerta entre los compuestos que tienen

zonas con propiedades de bases de Lewis y los iones de metales de transición "d" o "f", que funcionan como ácidos de Lewis.

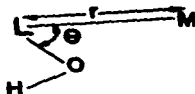
Los estudios realizados con complejos de metales de transición "d" revelan que los desplazamientos paramagnéticos inducidos están relacionados con dos posibles tipos de interacciones : 1. Contacto y 2. Dipolar o pseudocontacto. (72)

La interacción por contacto o de Fermi incluye tanto la deslocalización directa como la polarización del espín causados estos efectos por la influencia de los orbitales moleculares del ligante, en virtud de lo cual la densidad de espín de los electrones desapareados se distribuye sobre un cierto número de zonas atómicas en el ligante (85). De esta manera el desplazamiento por contacto se propaga a través de los enlaces tanto sigma como pi, aunque disminuye muy rápidamente en una serie de enlaces sigma. (86)

La interacción dipolar frecuentemente llamada pseudocontacto, se debe simplemente al efecto que ejerce el campo magnético directo de los electrones desapareados presentes en el reactivo de desplazamiento sobre los núcleos del sustrato; este desplazamiento de las señales "Δó" esta dado por:

$$\Delta\delta = D (3 \cos^2 \theta_i - 1) r^{-3} \quad \text{ppm} \quad (1)$$

Donde "D" es el momento magnético del lantánido, "r" la distancia entre el núcleo en estudio y el lantánido y "θ" el ángulo entre el eje principal de simetría del reactivo de desplazamiento y el vector "r". En la FIGURA 5.1 se muestran los parámetros geométricos para desplazamientos dipolares en un complejo lantánido-alcohol.



La ecuación básica del dipolo supone que el reactivo de desplazamiento tiene un eje de simetría axial que pasa a través del en-

lace L-O y que el campo producido por el momento magnético lantánido en el núcleo afectado L, es independiente de la naturaleza de M (87), y debido a estas consideraciones la interacción dipolar es predominante por lo cual los valores de "A₀" permiten algunas predicciones en términos geométricos empleando la ecuación arriba mencionada.

Hasta la fecha se han publicado numerosos reportes relativos a la capacidad de perturbación que poseen los complejos de los metales de transición sobre los espectros de resonancia magnética protonica de los ligantes a los cuales estan unidos, en especial los acetilacetatos de Ni(II) y Co(II) atrajeron mucha atención (88), aunque se puede decir que tambien se estudiaron otros tipos de complejos con metales de transición "d". (89)

Aunque los efectos producidos por los complejos de los iones de transición "d" fueron de gran interes teórico, estos tienen muy poco valor práctico, ya que los desplazamientos inducidos son en general pequeños, y debido a la gran eficiencia de la relajación del espín electrónico de los iones "3d", se produce el ensanchamiento de las señales propiciando la pérdida de multiplicidad. Este efecto se debe a que los electrones de valencia son apropiados para participar en el enlace covalente con los ligantes, dando como resultado fuertes interacciones por contacto. Así gran parte de la información reflejada en la estructura espectral fina se pierde.

En la serie de los lantánidos el radio de los orbitales "4f" es relativamente pequeño, comparado con el radio del átomo. Como consecuencia los electrones en estos orbitales se encuentran muy protegidos del ligante por los electrones "s" y "p", en virtud de lo cual las interacciones por contacto disminuyen considerablemente y los desplazamientos químicos inducidos provienen principalmente del mecanismo dipolar. Aún así las contribuciones por contacto no pueden ser totalmente ignoradas. (90)

La distinción entre desplazamientos de contacto y dipolar es importante para comprender mejor los factores que afectan a los Desplazamientos Inducidos por Lantánidos (DIL) ya que se han ob-

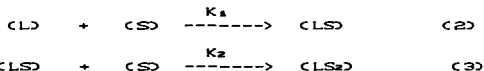
servado desviaciones de la expresión (1) particularmente en los casos de hidrógenos unidos a átomos de carbono cercanos a átomos que poseen pares electrónicos aislados. (91)

d) ACCION DEL REACTIVO DE DESPLAZAMIENTO LANTANIDO
(RLD) SOBRE EL SUSTRATO.

Como se ha mencionado, los Reactivos Lantánidos de Desplazamiento (RLD) son en realidad complejos hexacoordinados que en disolución tienen la capacidad de expandir su esfera de coordinación con relativa facilidad al aceptar otros ligantes. (92)

El sustrato se coordina al RLD dado que posee átomos con pares electrónicos desapareados que le confieren propiedades de base de Lewis.

Al adicionar el RLD a una disolución del sustrato en un disolvente de uso común en RMN, se establecen equilibrios entre las diferentes especies presentes como se muestra a continuación:



Donde (L) y (S) son las concentraciones del reactivo de desplazamiento y sustrato respectivamente y (LS), (LS₂) las concentraciones en la disolución de los complejos formados. La concentración de estas especies depende de los valores de las constantes de formación K₁ y K₂. En muchos casos K₂ se considera despreciable, es decir, que el complejo formado corresponde principalmente al que se encuentra en una relación de 1:1.

En virtud de las interacciones del sustrato con el ion metálico en el complejo (LS), las posiciones de las señales en RMN de los núcleos asociados en el sustrato difieren de las obtenidas con el sustrato libre. El equilibrio en disolución entre estas especies es rápido comparado con la escala de tiempo de RMN, de tal manera que las señales obtenidas son un promedio ponderal de la contribución al desplazamiento de cada especie.

Consecuentemente uno de los usos más importantes de los RLD es la de incrementar la dispersión espectral y en muchos casos producir espectros de primer orden.

Se puede derivar una expresión para el Desplazamiento Lantánido Inducido (DLI) denotado por " $\Delta\delta$ " que mide las diferencias de desplazamientos antes y después de la adición del RLD. ⁽⁹³⁾

$$\Delta\delta = \frac{K_1 (\text{LS}) A_0}{1 + K_1 (\text{LS})} \quad (4)$$

Donde " $\Delta\delta$ " es el DLI del sustrato complejado (LS) es decir, el corrimiento por enlace químico, y K_1 la constante de equilibrio de la expresión (2).

A bajas concentraciones del RLD, se ha observado una dependencia lineal del DLI con la concentración y esta relación se utiliza para conocer la magnitud del desplazamiento inducido.

Con el propósito de obtener parámetros de desplazamiento independientes de la concentración del RDL se propuso ⁽⁹⁴⁾ una técnica que consiste en hacer gráficas de concentración contra desplazamiento las cuales se extrapolan a concentraciones donde la relación molar de RLD a sustrato es 1:1. Estos DLI muchas veces no pueden ser comprobados directamente debido a la limitada solubilidad del RLD. ⁽⁹⁵⁾

El desplazamiento de los protones del sustrato sin complejar se obtiene por un método gráfico en donde el desplazamiento químico de cada núcleo se grafica contra la concentración del RLD y se extrapola a concentración cero de RLD, esta técnica ha mostrado ser útil cuando las resonancias individuales de los protones son parte de una banda múltiple de absorción. Sin embargo, se han visto desviaciones entre los desplazamientos químicos observados y extrapolados aún a bajas concentraciones de RLD. ⁽⁹⁶⁾

e) SELECCION DEL ION LANTANIDO COMO RLD EN RMN.

En general se ha visto que los iones lantánidos con grupos que-

lantantes voluminosos funcionan como reactivos de desplazamiento muy eficientes, la causa probable de este hecho es que los grupos voluminosos restringen la movilidad en el complejo ligante-quelato y esto previene que la susceptibilidad magnética se obtenga por la combinación de las diferentes configuraciones posibles. (97)

En resonancia magnética protónica existen dos requerimientos importantes para la selección del ion lantánido:

1. Magnitud del desplazamiento químico inducido y

2. Las características del ensanchamiento en las señales de resonancia desplazadas.

Para casos en los cuales se requiere la separación de las resonancias espectrales:

1. -El RLD deberá poseer un poder de desplazamiento óptimo con mínimos efectos de ensanchamiento en la señal.

2. -Deberá de ser capaz de asociarse con una variedad amplia de sustratos sin producir reacción química.

3. - Las señales de resonancia propias del RLD deberán de estar bien separadas del intervalo normal de aparición de las señales de RMN de los núcleos del sustrato.

4. - Tanto el RLD como sus complejos con los sustratos coordinados deberán de ser solubles en disolventes, los cuales, preferentemente no formen complejos con el RLD.

5. - Las interacciones dipolares deberán dominar sobre las interacciones de contacto.

6. - Los campos magnéticos secundarios deberán ser simétricos axialmente.

7. - El complejo RLD - sustrato deberá ser uniforme desde el punto de vista conformacional, aunque el sustrato pueda existir en diversas conformaciones.

8. - Los desplazamientos inducidos deberán tener una dependencia lineal con la temperatura.

Si todos estos requerimientos se cumplen, los desplazamientos inducidos pueden ser analizados por medio de la ecuación (1) que describe la interacción dipolar y de esta forma se tendrá una razonable certeza en las deducciones que se hagan con la información

obtenida.

Existen serias limitaciones para el tipo de RLD comunes (beta-dicetonatos) ya que estos quelatos de lantánido disueltos en medio no polar, se descomponen en presencia de ácidos ⁽⁹⁸⁾ y en un medio polar hidratado frecuentemente se descomponen o hidrolizan.

Cuando se trata de medios acuosos o muy polares se utilizan los iones lantánidos en forma de sales observándose que los cationes Ln(III) se asocian en forma de un par iónico con todos los compuestos ionizables solubles en el medio como ácidos y fenoles. ⁽⁹⁹⁾

1) PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES PARA OBTENER DESPLAZAMIENTOS INDUCIDOS.

Los desplazamientos inducidos normalmente se expresan como desplazamientos de las posiciones iniciales, es decir en ausencia del quelato y utilizando estandares internos como TMS, ciclohexano, benceno etc.

1) En muchas ocasiones se obtienen los desplazamientos químicos inducidos adicionando paulatinamente pesos conocidos de RLD sólido a la disolución del sustrato. En este caso los cambios de volumen causados por la adición del RLD son despreciables por lo que es recomendable que las asignaciones espectrales se realicen con la mínima cantidad de RLD para tener buena resolución, ya que las señales tienden a ensancharse a medida que aumenta la magnitud del desplazamiento inducido.

2) Otra forma de determinar los desplazamientos inducidos consiste en adicionar el RLD en disolución para mantener la concentración del sustrato constante, este proceso requiere del uso de diversas alícuotas de sustrato con diferentes concentraciones del RLD.

3) Un último procedimiento consiste en adicionar cantidades conocidas de sustrato al RLD en disolución, pero se tiene la desventaja que en los espectros iniciales las señales de resonancia son débiles y anchas y no pueden ser correlacionadas con los desplazamientos químicos originales.

Con objeto de disponer de una evaluación visual rápida de los

desplazamientos inducidos se acostumbra a mostrar los resultados haciendo una gráfica de desplazamiento inducido contra la relación (RLD) / (sustrato). En la mayoría de los casos estas graficas no son lineales sobre el intervalo completo de 0-1 para la relación (RLD)/(sustrato) y generalmente se observan curvaturas en ambos extremos de la gráfica con una buena correlación lineal entre 0.2 y 0.6 de relación molar.

La curvatura a bajas concentraciones ha sido atribuida a la competencia entre el sustrato y trazas de agua o impurezas ácidas para interaccionar con el RLD. (100)

La curvatura en valores altos de la relación complejo / sustrato es debida principalmente a la disolución incompleta del RLD y probables efectos de asociación. (101)

En muchos casos los valores de los desplazamientos químicos del sustrato obtenidos por extrapolación de la porción lineal de la gráfica no son exactos debido a desviaciones, atribuibles a los fenómenos responsables de la curvatura.

La aplicación cuantitativa de los desplazamientos químicos inducidos para la interpretación espectral implica de manera necesaria verificar que el mecanismo dipolar sea la única causa principal del DLI, y utilizar la ecuación (1) para completar la asignación, por lo que es necesario conocer los desplazamientos químicos inducidos de todos los núcleos observados. Para estimar estos DLI relativos es necesario considerar los siguientes factores:

- 1) Estequiometría del RLD.
- 2) Estequiometría del complejo.
- 3) Concentración del sustrato.
- 4) Temperatura.

Se ha descrito con anterioridad que los quelatos de lantánido pueden existir como dímeros tanto en estado sólido como en disoluciones concentradas, aunque también se ha demostrado que en concentraciones bajas de RLD, la presencia del dímero disminuye y el RLD se encuentra en disolución principalmente en la forma monomérica. (102)

Lo anterior nos lleva a afirmar que en estudios en los cuales el sustrato se encuentre en exceso con respecto al RLD, la

concentración de RLD libre es pequeña y por lo tanto el reactivo de desplazamiento estará en alta proporción en forma monomérica.

Cuando el sustrato y el RLD se encuentren en concentraciones similares, podrá ser que la forma dimerica aumente en cantidades apreciables y se produzca el fenómeno de asociación con la consecuente variación en la pendiente (curvatura) de los diagramas de desplazamiento.

La estequiometría del complejo formado entre el RLD y el sustrato resulta sumamente importante, ya que se ha observado con anterioridad que los iones lantánidos pueden incrementar su número de coordinación a 7, 8 o 9 enlazando ligantes sustrato (103). Para poder aplicar la ecuación de pseudocontacto es necesario demostrar la existencia de sustrato libre y la presencia de un solo complejo entre L y S, ya que los valores de "r" y θ para varios núcleos pueden variar de un complejo a otro. En la mayoría de los casos las consideraciones de tipo estérico limitan el número de coordinación a 7, aunque se han encontrado moléculas complejas con número de coordinación 8. (103)

La concentración del sustrato hace que la magnitud del DLI varíe de tal manera que los desplazamientos de las señales de los hidrógenos en una molécula aumenten linealmente hasta alcanzar un valor límite del DLI a concentraciones molares entre 0.6 y 1.0. (104)

El desplazamiento inducido por el RLD, depende de la temperatura a la cual se mide este. Se ha observado (105) que la disminución de la temperatura tiene como consecuencia un aumento del desplazamiento inducido y el ensanchamiento de la señal. Esto se atribuye a la disminución de la velocidad de interconversión entre sustrato complejoado y libre. (106)

Se han determinado relaciones lineales entre el DLI y el inverso de la temperatura absoluta en intervalos de -30 a 90° C., aunque aún en moléculas simples, algunos hidrógenos no responden de manera uniforme a las variaciones de temperatura. (107)

g). RESULTADOS Y DISCUSION.

En el presente trabajo (realizado en la Universidad Pierre et Marie Curie en Paris, Francia), se propone la utilización de los quelatos tetrafenilimidodifosfinatos de lantánido Ln(TFIF)₃ como reactivos de desplazamiento mediante el examen de:

1. La reactividad de estos complejos frente a los principales grupos funcionales.

2. La evaluación de los resultados obtenidos para algunos de los metales lantánidos.

3. - Tomando como base la propiedad que poseen estos complejos quelatados de no descomponerse en medio ácido, probar de manera particular su uso específico como reactivos de desplazamiento para ácidos y fenoles.

Con objeto de estimar la eficacia de este tipo de compuestos de coordinación como reactivos de desplazamiento frente a diferentes grupos funcionales, se escogió el derivado de praseodimio en un medio no polar y se midieron los desplazamientos inducidos, observándose que este quelato induce desplazamientos de las señales del sustrato hacia campo alto, mientras que las correspondientes a los protones del ligante se desplazan a campo bajo.

Los estudios preliminares muestran que al construir las gráficas de $\Delta\delta = f((L)/(S))$, donde " $\Delta\delta$ " es el desplazamiento inducido, (L) la concentración del quelato y (S) la concentración del sustrato, todas ellas presentan una gran porción lineal (FIGURAS 5.1 a 5.6).

Los resultados (en ppm/mol de soluto/mol de sustrato.) para los diferentes protones se muestran a continuación (FIGURA 5.7):

Estos primeros resultados muestran que el reactivo de desplazamiento empleado es útil para analizar un buen número de grupos funcionales, y de una manera específica ocupan una posición privilegiada los ácidos carboxílicos, lo que sin lugar a dudas les da un gran interés a estos nuevos quelatos de lantánido.

La importancia de la acidez de un grupo funcional fue determinada comparando dos fenoles acidez con muy diferente (FIGURA 5.8).

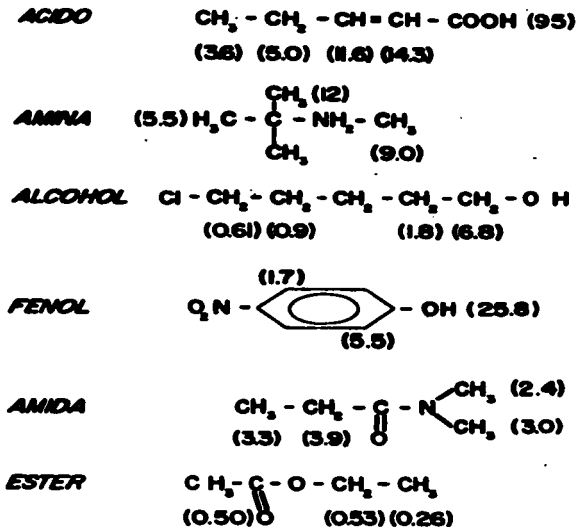


FIGURA 5.7. Desplazamientos inducidos por el Pr(CTFIF) sobre algunos grupos funcionales.

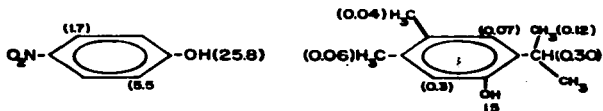


FIGURA 5.8. Desplazamientos inducidos por Pr(CTFIF) sobre dos fenoles de diferente carácter ácido.

DIF. DESP. QUIMICO

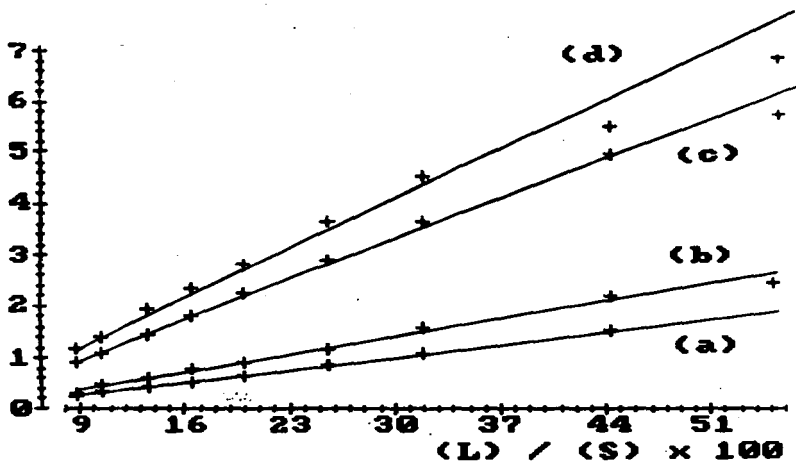


FIG.5.1. DESPLAZAMIENTOS PRODUCIDOS POR $\text{Pr}(\text{TFIF})_3$ EN CDCl_3 .



(A) (B) (C) (D)

RECTA	PENDIENTE	ORD. ORIGEN	COEF. CORREL.
(a)	3.67×10^{-2}	6.81×10^{-2}	0.999
(b)	4.79×10^{-2}	4.79×10^{-2}	0.993
(c)	10.84×10^{-2}	4.90×10^{-2}	0.997
(d)	12.43×10^{-2}	27.72×10^{-2}	0.998

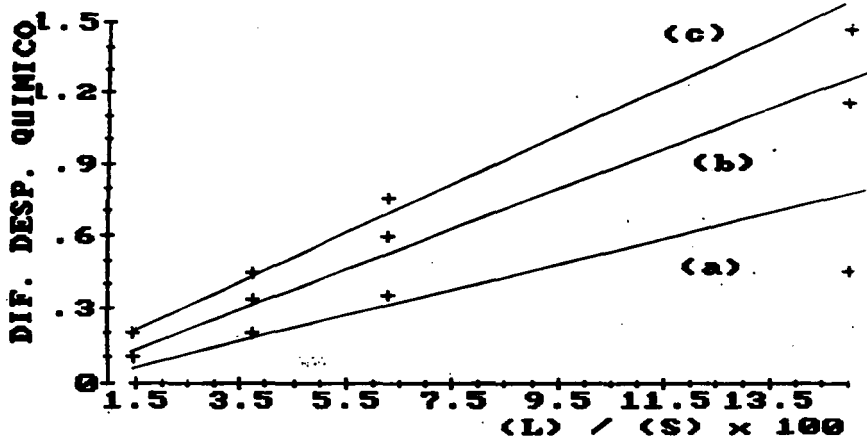
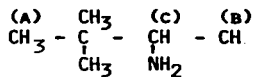


FIG.5.2. DESPLAZAMIENTOS INDUCIDOS POR $\text{Pr}(\text{TFIF})_3$ EN CDCl_3 .



RECTA	PENDIENTE	ORD. ORIGEN	COEF. CORREL.
(a)	2.52×10^{-2}	11.01×10^{-2}	0.929
(b)	7.17×10^{-2}	0.98×10^{-2}	0.999
(c)	0.46×10^{-2}	0.59×10^{-2}	0.999

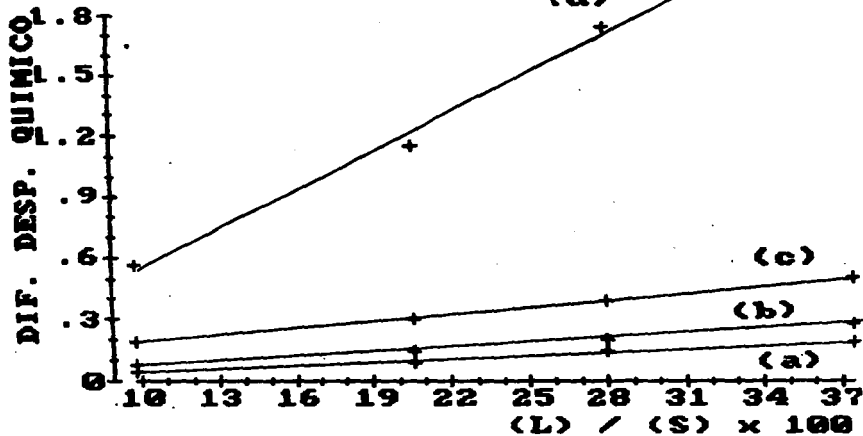
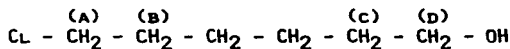


FIG. 5.3. DESPLAZAMIENTOS INDUCIDOS POR $\text{Pr}(\text{Tfif})_3$ EN CDCl_3 .



RECTA	PENDIENTE	ORD. ORIGEN	COEF. CORREL.
(a)	5.45×10^{-3}	1.31×10^{-2}	0.997
(b)	7.40×10^{-3}	3.88×10^{-4}	0.998
(c)	1.17×10^{-2}	5.88×10^{-2}	0.999
(d)	6.45×10^{-2}	9.42×10^{-2}	0.995

DIF. DESP. QUINICO

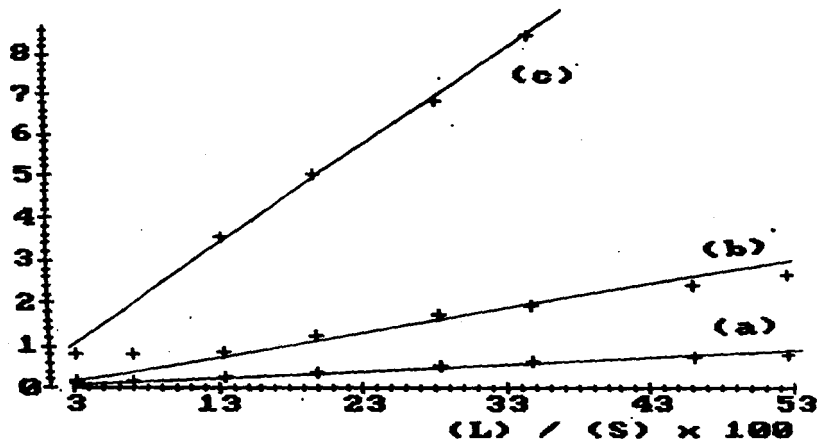
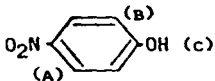


FIG.5.4. DESPLAZAMIENTOS INDUCIDOS POR $\text{Pr}(\text{TFIF})_3$ EN CDCl_3 .



RECTA	PENDIENTE	ORD. ORIGEN	COEF. CORREL.
(a)	1.53×10^{-2}	8.02×10^{-2}	0.992
(b)	4.74×10^{-2}	2.73×10^{-2}	0.986
(c)	2.42×10^{-2}	1.55×10^{-1}	0.990

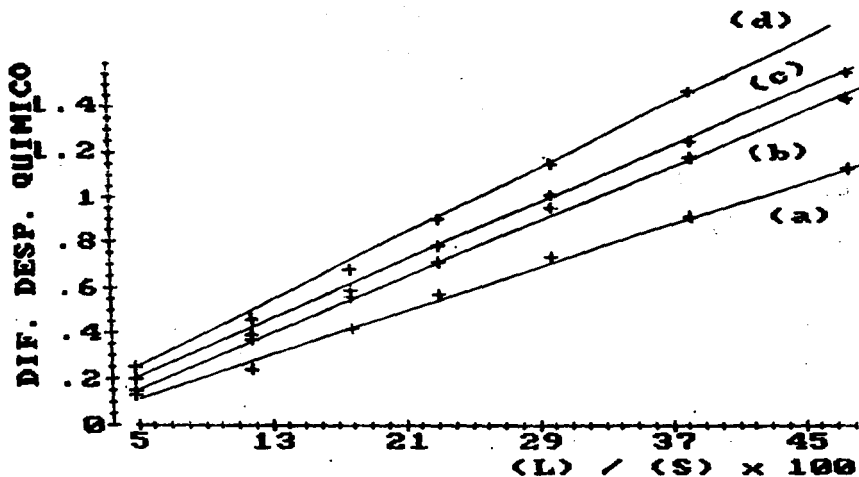
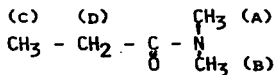


FIG.5.5. DESPLAZAMIENTOS INDUCIDOS POR Pr(TFIF)₃ EN CDCl₃.



RECTA	PENDIENTE	ORD. ORIGEN	COEF. CORREL.
(a) CH ₃ ANTI	2.36×10^{-2}	5.27×10^{-3}	0.999
(b) CH ₃ SIN.	3.09×10^{-2}	3.85×10^{-3}	0.999
(c) CH ₃	3.22×10^{-2}	2.80×10^{-2}	0.999
(d) CH ₂	3.71×10^{-2}	3.76×10^{-2}	0.999

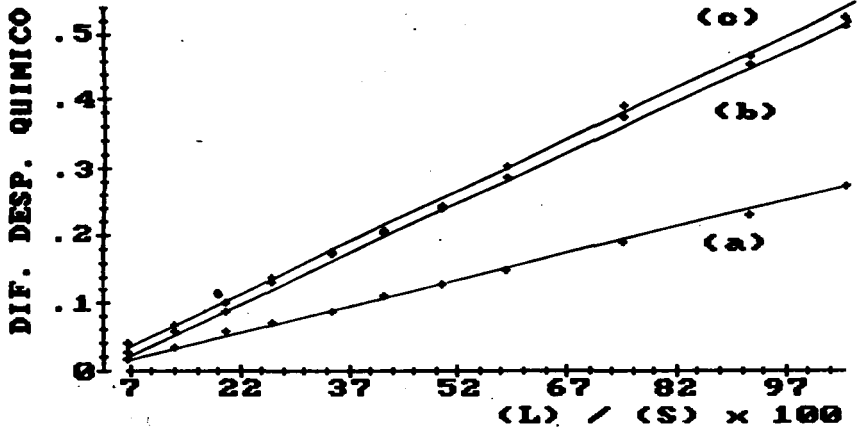
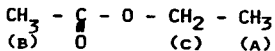


FIG.5.6 DESPLAZAMIENTOS INDUCIDOS POR $\text{Pr}(\text{TFIF})_3$ EN CDCl_3 .



RECTA	PENDIENTE	ORD. ORIGEN	COEF. CORREL.
(a)	2.54×10^{-3}	1.82×10^{-3}	0.999
(b)	5.03×10^{-3}	-0.72×10^{-3}	0.999
(c)	5.11×10^{-3}	0.81×10^{-4}	0.999

Cabe aclarar que de manera sorprendente, las cetonas se asocian muy debilmente a estos quelatos ($\Delta\delta < 0.1$ ppm).

Para demostrar la selectividad mencionada se hizo el examen de un grupo bifuncional (fenol, cetona), el cual mostr6 una asociaci6n en favor del enol sobre la funci6n cet6nica.



Figura 5.9. Desplazamientos inducidos por Pr(TFIF)s en un grupo bifuncional fenol-cetona.

Estos ultimos resultados sugirieron la posibilidad de estudiar un 6cido utilizando como disolvente acetona, mas que un medio no polar, observ6ndose en este tipo de derivados, desplazamientos inducidos significativos.

El dimetilsulf6xido no pudo ser utilizado como disolvente debido a que se asocia notablemente a la mol6cula del quelato (aproximadamente $\Delta\delta = 1.2$ ppm./mol/mol).

Los desplazamientos inducidos sobre los grupos funcionales estudiados hace que estos nuevos complejos quelato sean muy diferentes de los beta dicetonatos, para los cuales el orden de reactividad, el cual se relaciona con la magnitud del desplazamiento quimico inducido es:

amina > alcohol > cetona > 6ster > fenol (no 6cido).

Mientras que para los nuevos reactivos de desplazamiento, Ln(TFIF)s, el orden de reactividad es el siguiente:

6cido carboxilico > fenol > alcohol > amina > 6ster >> cetona

Para los compuestos que no contienen un grupo funcional 6cido, la reactividad de los tetrafenilimidodifosfinatos de lant6nido es menor que la de los betadicetonatos. Por ejemplo para un alcohol lineal el desplazamiento de los protones metil6nicos vecinos al grupo -OH es 6 veces mas debil.

Con objeto de averiguar el efecto del ion met6lico sobre la reactividad de estos quelatos fueron probados cuatro complejos de

lantanoide conteniendo iones: Pr(III), Nd(III), Eu(III), e Yb(III) utilizando un ácido como sustrato. A continuación se presentan los resultados:

TABLA V.1
DESPLAZAMIENTOS INDUCIDOS POR LOS QUELATOS Ln(Trif)₃
SOBRE EL ACIDO 2-PENTENOICO

	CH₃	- CH₂	- CH	= CH	- COOH
Pr	3.6	5.0	11.6	14.3	
Nd	1.7	2.5	5.4	5.6	
Eu	0.5	0.6	1.4	1.4	
Yb	no hay desplazamiento.				

Resulta interesante comparar las relaciones de los valores de desplazamientos inducidos para los diferentes iones metálicos:

TABLA V.2
RELACION DE LOS DESPLAZAMIENTOS INDUCIDOS POR Ln³⁺ PROVENIENTES
DE Ln(Trif)₃ SOBRE EL ACIDO 2-PENTENOICO.

	CH₃	- CH₂	- CH	= CH	- COOH
Pr/Nd	2.1	2.0	2.1	2.5	
Pr/Eu	7.6	7.9	8.3	10.2	
Nd/Eu	3.5	3.8	3.9	4.0	

De la última tabla se puede observar que excluyendo los protones del átomo de carbono que está directamente unido al grupo funcional, las demás relaciones tienen poca variación, lo que indica que los desplazamientos inducidos tienen esencialmente su origen en un mecanismo de interacciones dipolares. (108)

En lo que se refiere a la relación entre la eficacia de los reactivos de desplazamiento y la naturaleza del metal, los tetrafenilimidodifosfinatos se diferencian en gran medida de los betadicetonatos, ya que la reactividad parece seguir un orden descendente con respecto a la secuencia de estos elementos dentro de la clasificación periódica, es decir:



De igual manera que los betadicetonatos de gadolinio (109), el Gd(Trif)₃ puede ser utilizado como reactivo de relajación en resonancia magnética nuclear de carbono-13. El efecto de este

reactivo fue medido por medio de la comparación del tamaño de las señales (en hertz). Los resultados obtenidos utilizando el ácido $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOH}$ se muestran en la siguiente tabla:

(5) (4) (3) (2) (1)

TABLA V.3

TAMANO DE LAS SEÑALES DE LOS ATOMOS DE CARBONO DEL ACIDO 2-PENTENOICO AL ADICIONAR EL REACTIVO DE RELAJACION $\text{Gd}(\text{TFIF})_3$.

C O N C E N T R A C I O N (I) / (S)

ATOMO	0	0.13×10^{-2}	0.2×10^{-2}	0.3×10^{-2}
C ₁	1.25	9.50	**	**
C ₂	1.50	2.75	3.50	5.75
C ₃	1.50	1.50	2.00	2.25
C ₄	1.50	1.75	1.75	1.75
C ₅	2.00	2.00	2.25	2.25

** señales muy grandes, no medibles

De los resultados se observa que el efecto del reactivo depende de r^{-6} , donde "r" es la distancia entre el átomo de carbono y el gadolinio, lo que permite localizar muy fácilmente el carbono que se encuentra en posición α al grupo $-\text{COOH}$. Estos resultados iniciales preveen que en un futuro este reactivo se pueda aplicar en análisis estructural.

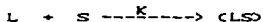
A manera de conclusión podemos decir que el conjunto de resultados muestra que ciertos derivados tris(tetrafenilimidodifosfinatos) de lantánido, por ejemplo los quelatos probados, $\text{Pr}(\text{TFIF})_3$ y $\text{Gd}(\text{TFIF})_3$, parecen ser respectivamente reactivos de desplazamiento y de relajación interesantes, sobre todo para el estudio de ácidos carboxílicos y de fenoles en medios no polares o en acetona.

Es evidente que aunque los resultados obtenidos para estos nuevos reactivos de desplazamiento son halagadores, falta una gran cantidad de trabajo por hacer, por lo que es posible indicar algu-

nos estudios futuros como por ejemplo:

1.- Determinación de la estequiometría del complejo en solución, aunque la existencia del complejo cristalino de $\text{La}(\text{TFIF})_3\text{-CH}_3\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_3$ hace esperar que en solución la estequiometría sea 1:1.

2.- Determinación de la constante de asociación de la reacción:



VI. BIBLIOGRAFIA.

- (1) Huheey, H.E., Inorganic Chemistry Principles Of Structure And Reactivity, p. 222, Ed. Harper and Row Publishers. (1972).
- (2) Cotton, F.A. y Wilkinson, G., Advanced Inorganic Chemistry a Comprehensive Text, p. 221, Ed. John Wiley and Sons, (1980).
- (3) Moeller, T., Martin, D.F., Thomson, L.C., Ferrus, R., Feistel, G.R. y Randall W.J., Chem. Rev., **45**, 1 (1965).
- (4) Mehrotra, R.C., Kapoor, P.N. y Batwara, J.M., Coord. Chem. Rev., **2**, 67 (1960).
- (5) Cotton, F.A. y Hart, F.A., The heavy transition elements, p. 102, Ed. Macmillan Press L.T.D., (1973).
- (6) Garnovskii, A.D., Panyushkin, V.T. y Britsenko, T.V. Soviet J. Coord. Chem., **7**, 223 (1981).
- (7) a) Drew, M.G.B., Coord. Chem. Rev., **24**, 179 (1977).
b) Muckerties, E.L., y Wright, C.M., Quart. Rev., **21**, 109 (1967).
- (8) Johnson, O., J. Chem. Educ., **47**, 431 (1970).
- (9) Pearson, R.G., Hard and soft acids and bases, Ed. Dowden, Hutchinson and Ross, (1973).
- (10) Forsberg, J.H. y Moeller, T., Inorg. Chem., **9**, 893 (1981).
- (11) Karraker, D.G., J. Chem. Educ., **47**, 424 (1970).
- (12) Lippard, S.J. y Ross, B.J., Inorg. Chem., **2**, 1686 (1968).
- (13) Spedding, F.H., Pikal, M.J. y Ayers, B.O., J. Phys. Chem., 2440 (1966).
- (14) Hoard, J.L. y Silverton, J.E., Inorg. Chem., **2**, 235 (1968).
- (15) Evans, W.J., J. Organomet. Chem., **250**, 217 (1983).
- (16) Schumann, H., Angew. Chem. Int. Ed., **23**, 474 (1984).
- (17) Schumann, H., J. Organomet. Chem., **95**, 281 (1985).
- (18) Kromers, H.E., J. Chem. Educ., **62**, 665 (1985).

- (19) Haiduc, I., Rev. Inorg. Chem., **5**, 7 (1963).
- (20) Haiduc, I. y Dumitrescu, I.S., Coord. Chem. Rev., **7**, 127 (1966).
- (21) Schmidpeter, A. y Groeger, H., Z. Anorg. Allg. Chem., **323**, 106 (1964).
- (22) Schmidpeter, A. y Groeger, H., Chem. Ber., **100**, 3979 (1967).
- (23) Tryasin, A.S., y Kosov, Yu., Dokl. Akad. Nauk Ukr. SSR, Ser. B. Geol. Khim. Biol. Nauk., **2**, 49 (1963). Chem. Abstr. **57**:132686g.
- (24) Lannert, K.P. y Joesten, M.D., Inorg. Chem., **7**, 2048 (1968).
- (25) Tryasin, A.S., Klunnik, L.A. y Skopenko, V.V., Ukr. Khim. Zh., **45**, 695 (1977). Chem. Abstr. **71**:203521k.
- (26) Tsintsadse, G.V., Skopenko, V.V. y Kereselidze, L.E., Ukr. Khim. Zh., **44**, 363 (1980). Chem. Abstr. **73**:36112u.
- (27) Kereselidze, L.B. y Koblashuli, T.M., Gruz. Politekh. Inst. en V.I. Lenina., **11**, 9 (1980). Chem. Abstr. **74**:192356k.
- (28) Skopenko V.V., Klunnik, L.A., y Tryasin A.S., Ukr. Khim. Zh., **44**, 904 (1980). Chem. Abstr. **73**: 249217x.
- (29) Ritcher, H., Fluck, E., Riffel, H. y Hess H., Z. Anorg. Allg. Chem., **324**, 109 (1963).
- (30) Meznik, L. y Marciek, A., Z. Chem., **21**, 294 (1981). Chem. Abstr. **75**:80042h.
- (31) Paciorek, K.L. y Kretzer, R.H., Inorg. Chem., **5**, 538 (1967).
- (32) Davison, A. y Switkes, E.S., Inorg. Chem., **10**, 837 (1971).
- (33) Williams, D.J., Inorg. Nucl. Chem. Lett., **14**, 189 (1980).
- (34) Schmidpeter A. y Stoll, K., Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **6**, 252 (1967).
- (35) Schmidpeter A. y Stoll, K., Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **7**, 549 (1968).
- (36) Taylor, M.D., Chem. Rev., **62**, 503 (1962).

- (37) Tilley, P.G. y Roberts, J.E., *Inorg. Chem.*, **2**, 745 (1963).
- (38) Roberts, J.E., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1087 (1961).
- (39) Pope, G.W., Steinbach, J.F. y Wagner, W.F., *Inorg. Nucl. Chem.*, **20**, 304 (1961).
- (40) Sinha, S.P., *Structure and Bonding*, **35**, 69 (1976).
- (41) Eisenbraun, K.J. y Sievers, R.E., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 5254 (1965).
- (42) Charles, R.G. y Ferrero, A., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **22**, 373 (1964).
- (43) Cea-Olivares, R. y Real, S., *Inorg. Chim. Acta*, **23**, L-1 (1964).
- (44) Siiman, O. y Vetuskey, J., *Inorg. Chem.*, **19**, 1672 (1980).
- (45) Rodriguez, I., Alvarez, C., Gomez-Lara, J. y Cea-Olivares, R., *Lanthanide Actinide Res.*, **1**, 253 (1985-6).
- (46) Reuben, J., *Progress in NMR Spectroscopy*, **2**, 1 (1975).
- (47) Rodriguez, I., Alvarez, C., Gomez-Lara, J., Toscano, R.A., Platzer, N., Muhelm, C. y Rudler, H., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1502 (1987).
- (48) Backer-Dirks, J.D., Cooke, J.E., Galas, A.M.R., Ghotra, J.S., Gray, J.C., Hart, F.A. y Hursthouse, M.B., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2191 (1980).
- (49) Fuller, C.C., Molzahn, D.K. y Jacobson, R.A., *Inorg. Chem.*, **17**, 2138 (1978).
- (50) Forrester, J.D., Zalkin, A., Templeton, D.H. y Walls, J.C., *Inorg. Chem.*, **3**, 185 (1964).
- (51) a) Carre, D. y Laruelle, P., *Acta Crystallogr.*, **2**, 22, 70 (1972).
 b) Rodier, N. y Laruelle, P., *Bull. Soc. Fr. Miner. Crist.*, **26**, 30 (1973). *Chem. Abst.*, **78**: 129351y.
- (52) Drew, M.G.B., *Progress in Inorganic Chemistry*, **23**, 67 (1977).
- (53) Bruder, A.H., Tanny S.R., Rockefeller, H.A. y Springer, C.S., *Inorg. Chem.*, **12**, 880 (1974).
- (54) Britton, D. y Dunitz, J.D., *Acta Crystallogr.*, **2**, 22, 362 (1963).

- (55) Castellini Bisi, C., Gorio, M., Cannillo, E., Coda, A. y Tazzoli, V., *Acta Cryst.*, **21**, S 134, (1975).
- (56) a) Ciampolini, M., Moalli, C. y Nordi, N., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2191 (1980).
 b) Casellato, V., Tomat, G., DiBernardo, P. y Graziani, R., *Inorg. Chim. Acta.*, **61**, 181, (1982).
 c) Krishna Bhandary, K. y Manohar, H., *Acta Cryst.*, **23**, 1093 (1973).
- (57) a) Bradley, D.C., Gothra, J.S., Hart, F.A. y Hursthouse, M.F., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 40, (1974).
 b) Bradley, D.C., Gothra, J.S., Hart, F.A., Hursthouse, M.B. y Raithby, P.R., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1166 (1977).
- (58) Al-Karaghoul, A.R. y Wood, J.S., *J.C.S. Chem. Comm.*, 516 (1972).
- (59) Castellano, E.E. y Becker, R.W., *Acta Cryst.*, **Sect. B** **37**, 1998 (1981).
- (60) Hoard, J.L., Lee, B. y Lind, M.D., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1612 (1965).
- (61) More, J.W., Glick, M.D. y Baker Jr., W.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 1878 (1972).
- (62) Phillips II, T., Sands, D.E. y Wagner, W.F., *Inorg. Chem.*, **7**, 2295 (1968).
- (63) Gienhe, I., *Acta Chim. Scand.*, **26**, 1479 (1972).
- (64) Al-Karaghoul, A.R. y Wood, J.S., *Inorg. Chem.*, **11**, 2293 (1972).
- (65) Lewis, D.L. y Lippard, S.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 2697 (1975).
- (66) Kulpe, S., Seidel, I., Szulzewsky, K. y Gretsner, G., *Acta Crystallogr.*, **Sect. B** **38**, 2813 (1982).
- (67) Noth H., *Z. Naturforsch.*, **37b**, 1491 (1982).
- (68) The international union of crystallography., *International tables for crystallography.*, **2**, 257, Ed. D. Reydell Pub. Co., (1983).
- (69) Thomas, J.E., Palenick, R.C. y Palenick, C.J., *Inorg. Chim. Acta.*, **37**, L 459 (1979).
- (70) Raber, D.G., Janks, C.M., Jhonstone Jr, M.D. y Raber, N.K., *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2813 (1982).

- (71) Mayo, B.C., Chem. Soc. Rev., **2**, 49 (1973).
- (72) Cockerill, A.F., Davies, G.L.D., Harden, R.C. y Rackham, D.M., Chem. Rev., **72**, 553 (1973).
- (73) Hinckley, C.C., J. Am. Chem. Soc., **91**, 5160 (1969).
- (74) Lindoy, L.F., Coord. Chem. Rev., **38**, 83 (1983).
- (75) a) Reger, D.L., Inorg. Chem., **15**, 660 (1975).
 b) Rae, I.D., Aust. J. Chem., **30**, 1681 (1975).
 c) Johnson, J., Lewis, J., McArdle, P. y Norton, J.R., J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1253 (1974).
- (76) Commission on analytical reactions and reagents., Pure and Applied Chemistry, **32**, 915 (1987).
- (77) Roberts, J.D., Hawkes, G.E., Roberts, A.W. y Roberts, D.W., Tetrahedron, **30**, 1833 (1974).
- (78) Werstler, D.D., y Suman, P.T., Anal. Chem., **47**, 144 (1975).
- (79) Fraser, R.R., Petit, M.A., y Miskow, M., J. Am. Chem. Soc., **94**, 3253 (1972).
- (80) Levy, G.C., y Cargioli, J.D., J. Magn. Reson., **10**, 231 (1973).
- (81) Doddrell, D., Burfitt, I. y Riggs, N.V., Aust. J. Chem., **30**, 369 (1975).
- (82) Faller, J.W. y Lamar, G.N., Tetrahedron Lett., 1381 (1973).
- (83) Quagebeur, J.P., y Yasukawa, T., J. Phys. Chem., **86**, 204 (1982).
- (84) a) Schwarzhans, K.E., Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **9**, 946 (1970).
 b) Holm, R.H., Accounts Chem. Res., **2**, 307 (1969).
 c) Keller, H.J. y Schwarzhans, K.E., Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **9**, 196 (1970).
- (85) Reuben, J. y Fiat, D.J., Inorg. Chem., **8**, 1821 (1969).
- (86) Reuben, J. y Fiat, D.J., J. Chem. Phys., **51**, 4909 (1969).
- (87) Abraham, R.T. y Loftus, P., Proton and Carbon NMR Spectroscopy., p.186, Ed. Heyden and Son Ltd., (1980).
- (88) a) Klüber, R.W. y Horrocks Jr., M.D., J. Am. Chem. Soc., **88**, 1399 (1966).

- b) Happe, J.V. y Ward, R.L., *J. Chem. Phys.*, **38**, 1211 (1963).
- c) Szarek, W.A., Dent, E., Grindley, T.V. y Baird, W.C., *Chem. Comm.*, 953 (1969).
- (89) Eaton, D.R., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3097 (1965).
- (90) Birnbaum, E.R. y Moeller, T., *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 7274 (1969).
- (91) Hinckley, C.C., Klotz, M.R. y Patil, F.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 2417 (1971).
- (92) a) Charles R.G. y Ohlman R.C., *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **27**, 119 (1965).
 b) Schwartzberg, J.E., Gore, D.R., Sievers, R.E. y Eisentrut, K.J., *Inorg. Chem.*, **8**, 1933 (1969).
- (93) Eaton, D.R., *Canad. J. Chem.*, **47**, 2645 (1969).
- (94) De Marco, F.V., Elsey, T.K., Lewis, R.B. y Wenkert, E., *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 5743 (1970).
- (95) a) Anderson, K.K. y Uebel, J.J., *Tetrahedron Letters*, 5253 (1970).
 b) Cockerill, A.F. y Rackham, D.M., *Tetrahedron Letters*, 5149 (1970).
 c) Yee, K.C., y Benrudde, W.G., *Tetrahedron Letters*, 2775 (1971).
- (96) Goodisman, J. y Matthews, R.S., *J. C.S. Chem. Comm.*, 127 (1972).
- (97) Horrocks Jr. W.D., Sipe III, J.P. y Lubor, J.R., *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 5258 (1971).
- (98) Sanders, J.K.M. y Williams, D.H., *J. C.S. Chem. Comm.*, 422 (1970).
- (99) Hart, I.A., Moss, G.P., y Stanforth, M.L., *Tetrahedron Letters*, 3389 (1971).
- (100) Elong, D.E.U., Okogun, J.I. y Shok, M., *J. Chem. Soc. Reckin Trans.*, **1**, 653 (1972).
- (101) a) Rondeau, R.E. y Sievers, R.E., *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 1522 (1971).
 b) Cockerill, A.F. y Rackham D.M., *Tetrahedron Letters*, 5149 (1970).
- (102) a) Erasmus, C.S. y Boeyens, J.C.A., *Acta Crystallog. Sect. B.*, **26**, 1843 (1970).
 b) Sanders, J.K.M., Hansen, S.H. y Williams, D.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 5325 (1972).
 c) Gothra, J.S., Hart, F.A., Moss, G.P. y Stanforth, M.L., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 113 (1973).

- d) Felbush, B., Richardson, M.F., Sievers, R.E. y Springer, Jr., C.S., J. Am. Chem. Soc., **94**, 6717 (1972).
- (103) Selbin, J., Ahmad, N. y Bhacca, N.S., Inorg. Chem., **10**, 1383 (1971).
- (104) Kelsey, D.R., J. Am. Chem. Soc., **94**, 1764 (1972).
- (105) a) Armitage, I. y Hall, L.D., Can. J. Chem., **49**, 2770 (1971).
 b) Evans, D.F. y Wyatt, M.J., J. Chem. Soc. Chem. Comm., 312 (1972).
- (107) Tomic, L., Majerski, Z., Tomic, M. y Sunko, D.E., Chem. Comm., 719 (1971).
- (108) Bleaney, B., Dobvron, C.M., Levine, B.A., Martin, R.E., Williams, R.P.J. y Xavier, A.V., J.C.S. Chem. Comm., 791 (1972).
- (109) La Mar, G.N. y Fallier, J.W., J. Am. Chem. Soc., **95**, 3817 (1973).
- (110) Lyle, J. y Rahman, M., Talanta, **10**, 1177 (1963).
- (111) Sheldrick, G.M., Shelxtl Rev., **3**, Universidad de Göttingen, Republica Federal de Alemania (1981).

VII. ABBREVIATURAS.

λ	Angstrom. (10^{-8} cm.)
acac	Acetilacetato
dsp	2, 6 Dimetil-4-pirona
dpm	Dipivalometanato.
edta	Tetracetato de etilendiamina.
fod	1.1.1.2,2,3,3,3-Heptafluoro-7,7-di- metil-4,6-octanedionato.
nmfa	Nonametilimidodifosforamida.
py	Piridina.
thd	2,2,6,6-Tetrametil-3,5-heptanediona.
tfif	Tetrafenilimidodifosfinato.
tms	Tetrametilsilano.
•	Fenilo