

00572

f  
27



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Compuestos noveles de lantánidos formados  
con ligantes tetraazamacrocíclicos

## TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTORA EN CIENCIAS QUÍMICAS  
(QUÍMICA INORGÁNICA)

*PRESENTA*

**FLOR DE MARIA RAMIREZ DE LA CRUZ**



MEXICO, D. F.

SEPTIEMBRE 1996

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

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.

**TESIS**

**COMPLETA**

Jurado asignado:

<b>Presidente del Jurado:</b>	Dr. Anatoli Iatsimirski
<b>Primer Vocal:</b>	Dra. Lena Ruiz Azuara
<b>Segundo Vocal:</b>	Dr. Hugo Torrens Miquel
<b>Tercer Vocal:</b>	Dra. María Rosales Hoz
<b>Secretario:</b>	Dr. Cecilio Alvarez toledano
<b>Primer Suplente:</b>	Dr. Juan Padilla Noriega
<b>Segundo Suplente:</b>	Dr. Rafael Moreno Esparza

Lugares donde se desarrolló el trabajo:

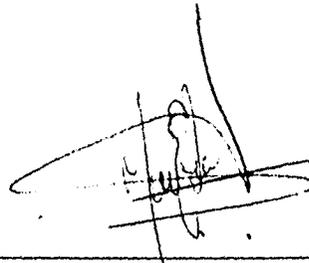
- Departamento de Química Inorgánica y Nuclear.  
División de Estudios de Posgrado.  
Facultad de Química.  
Universidad Nacional Autónoma de México.
- Departamento de Química.  
Gerencia de Ciencias Básicas.  
Instituto Nacional de Investigaciones  
Nucleares.

**Sustentante:**



M. en Q. Flor de María Ramírez De La Cruz

**Asesora del tema:**



Dra. Martha Elena Sosa Torres.

## DEDICATORIAS

A DIOS

A MI MADRE MELVA DE LA CRUZ IZQUIERDO (Q.E.D.)

A MI HERMANO WALTER RAMIREZ IZQUIERDO

A MI HERMANA MARLYN RODRIGUEZ DE LA CRUZ

A MIS HERMANOS: ERASMO, TERESITA DE JESUS, JORGE, FRANKLIN

A MIS SOBRINOS

A TODOS MIS AMIGOS

ESPECIALMENTE A:

MELANIA JIMENEZ REYES (GRACIAS POR TODO)

## DEDICATORIAS

A DIOS

A MI MADRE MELVA DE LA CRUZ IZQUIERDO (Q.E.D.)

A MI HERMANO WALTER RAMIREZ IZQUIERDO

A MI HERMANA MARLYN RODRIGUEZ DE LA CRUZ

A MIS HERMANOS: ERASMO, TERESITA DE JESUS, JORGE, FRANKLIN

A MIS SOBRINOS

A TODOS MIS AMIGOS

ESPECIALMENTE A:

MELANIA JIMENEZ REYES (GRACIAS POR TODO)

## **AGRADECIMIENTOS**

**AGRADEZCO AL INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES NUCLEARES, ININ, TODAS LAS FACILIDADES BRINDADAS PARA LA REALIZACION DE ESTE TRABAJO DE TESIS DOCTORAL.**

AGRADEZCO A LA DRA. MARTHA ELENA SOSA TORRES POR  
LA DIRECCION DE ESTE TRABAJO DE TESIS Y POR TODO  
EL APOYO QUE ME OTORGO.

MI PROFUNDO AGRADECIMIENTO Y RECONOCIMIENTO POR  
LA INCALCULABLE AYUDA QUE ME BRINDARON SIN  
BENEFICIO ALGUNO A:

VICTOR, CAROL, MARCELA, ISRAEL, IVONNE, ARIADNA Y  
ALEJANDRO.

A TODOS:

GRACIAS POR SU AMISTAD

AGRADEZCO A:

CONACyT POR OTORGARME LA CATEDRA PATRIMONIAL DE EXCELENCIA PARA ESTUDIOS DE DOCTORADO.

PADEP Y DGAPA DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO, POR EL APOYO ECONOMICO QUE ME BRINDO, DURANTE EL DESARROLLO DE ESTE TRABAJO DE TESIS DOCTORAL.

A CONACyT POR EL APOYO ECONOMICO A TRAVES DEL PROYECTO 4292-E A CARGO DE LA DRA. MARTHA ELENA SOSA TORRES.

LA DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO DE LA FACULTAD DE QUIMICA DE LA UNAM, POR EL APOYO BRINDADO.

AL DEPARTAMENTO DE QUIMICA INORGANICA Y NUCLEAR DE LA DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO DE LA FACULTAD DE QUIMICA DE LA UNAM POR LAS FACILIDADES OTORGADAS PARA EL DESARROLLO DE ESTE TRABAJO DE TESIS.

AL DEPARTAMENTO DE CONTROL ESCOLAR DE LA DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO, POR EL APOYO QUE SIEMPRE ME BRINDARON. MI ESPECIAL RECONOCIMIENTO Y ADMIRACION POR SU GRAN CALIDAD ACADEMICA Y HUMANA AL DR. JESUS GUZMAN GARCIA Y SUS COLABORADORES.

AGRADEZCO AL JURADO DE ESTE TRABAJO DE TESIS, SUS VALIOSAS SUGERENCIAS, LAS CUALES ENRIQUECIERON Y MEJORARON SU PRESENTACION ESCRITA.

MI AGRADECIMIENTO A LA DRA. SILVIA BULBULIAN GARABEDIAN, JEFE DEL DEPTO. DE QUIMICA DE LA GERENCIA DE CIENCIAS BASICAS DEL ININ POR SU TOTAL APOYO, DURANTE EL DESARROLLO DE ESTE TRABAJO DE TESIS.

AGRADEZCO TAMBIEN AL DR. FEDERICO GARCIA SANTIBAÑEZ, POR SU APOYO DURANTE EL TIEMPO QUE FUE GERENTE DE LA GERENCIA DE FISICA Y QUIMICA, HOY DE CIENCIAS BASICAS.

A LOS TECNICOS Y A LAS SECRETARIAS DEL DEPTO. DE QUIMICA DE LA GERENCIA DE CIENCIAS BASICAS DEL ININ POR SU INCALCULABLE AYUDA.

A LA Q. CARMEN LOPEZ DEL DEPTO. DE ANALISIS QUIMICOS DEL ININ POR SU SIEMPRE BUENA DISPOSICION EN LA DETERMINACION DE ANALISIS DE METALES EN LOS COMPUESTOS ESTUDIADOS.

AGRADEZCO :

A TODOS LOS COLABORADORES DE ESTE TRABAJO Y MUY ESPECIALMENTE AL:

DR. JUAN PADILLA NORIEGA DE LA UAM-I  
DR. JOSE MANUEL HERNANDEZ DEL IF-UNAM

POR SU GRAN INTERES EN QUE LAS COSAS SALIERAN BIEN Y PRONTO.

AL ING. JUAN MANUEL GARCIA LEON DEL INSTITUTO DE MATERIALES DE LA UNAM, POR LA DETERMINACION DE LOS PESOS MOLECULARES DE ALGUNOS DE LOS COMPUESTOS PREPARADOS EN ESTE TRABAJO.

AL SR. JONATHAN COBB Y LA SRA. JANE HAWKES DEL KING'S COLLEGE DE LONDRES POR LA DETERMINACION DE LA GRAN MAYORIA DE LAS RMN QUE SE DAN EN ESTE TRABAJO.

A LA Q. MARISELA GUTIERREZ Y GRACIELA CHAVEZ DE LA DIV. DE POSGRADO DE LA FACULTAD DE QUIMICA DE LA UNAM POR LA DETERMINACION DE LOS ESPECTROS INFRARROJO.

A TODOS LOS QUE DE UNO U OTRO MODO CONTRIBUYERON INDIRECTAMENTE PARA QUE ESTE TRABAJO LLEGARA A SU FIN.

# INDICE

	PAGINA
INTRODUCCION	1
RESUMEN	3
CAPITULO 1	7
OBJETIVOS	7
CAPITULO 2	8
ANTECEDENTES	8
2.1.- El mito de las tierras raras	8
2.2.- Orbitales- <i>f</i>	10
2.3.- Estados de oxidación	10
2.4.- Enlace químico	12
2.5.- Química de los macrociclos	16
2.6.- Complejos de lantánidos	17
2.6.1.- <i>Compuestos de coordinación de lantánidos. Importancia.</i>	17
2.6.2.- <i>Complejos macrocíclicos formados con ligantes macromonocíclicos saturados y neutros.</i>	22
2.6.3.- <i>Complejos dinucleares, y heteronucleares que forman o no especies poliméricas.</i>	25
2.6.4.- <i>Complejos de lantánidos con ligantes macromonocíclicos ionizables del tipo ciclám</i>	33
2.7.- <i>Propiedades magnéticas y espectroscópicas de los compuestos de lantánidos.</i>	40
2.7.1.- <i>Generalidades</i>	40
2.7.2.- <i>Luminiscencia en compuestos de lantánidos</i>	42

2.7.2.1.- Luminiscencia de los iones (III) del europio y terbio.	45
2.7.2.2.- Aplicaciones de la luminiscencia de los iones lantánidos en pruebas estructurales, en química de coordinación en el estado sólido. Caso del europio (III).	47
2.7.3.- Propiedades magnéticas	50
2.7.3.1.- Comportamiento magnético	51
2.7.3.1.1.- Tipos comunes de comportamiento magnético	52
2.7.3.1.2.- Tipos especiales de comportamiento magnético	55
2.7.3.1.3.-Interacciones intermoleculares	60
2.7.3.1.4.- Bases del comportamiento magnético de compuestos de lantánidos	60
2.7.3.2.- RMN de los complejos de lantánidos	64
2.7.3.3.- RPE de los compuestos de lantánidos	69
<b>CAPITULO 3</b>	80
<b>PARTE EXPERIMENTAL</b>	80
3.1.- Técnicas y equipos utilizados	80
3.2.- Preparación de los compuestos de lantánidos con el ligante 1,5,9,13 tetraazaciclohexadecano.	84
3.2.1.- Reactivos	84
3.2.1.1.- Para la síntesis del ligante 1,5,9,13- tetraazaciclohexadecano.	
3.2.1.2.- Para la síntesis de los complejos con el ligante [16]-ANO-N <sub>4</sub>	85
3.3.- Preparación de los compuestos de lantánidos con el ligante 1,5,9,13- N,N',N'',N'''-tetraaza- ciclohexadecano del ácido tetraacético.	86

3.3.1.- Reactivos	86
3.3.1.1.- Para la síntesis del ligante 1,5,9,13- N,N', N'',N'''- tetraazaciclohexadecano del ácido tetraacético (H <sub>4</sub> ETA).	86
3.3.1.2.- Para la síntesis de los complejos con el ligante H <sub>4</sub> ETA	87
3.4.- Síntesis	87
3.4.1.- Síntesis del ligante 1,5,9,13 tetraazaciclohexadecano, ([16]-ANO-N <sub>4</sub> )	89
3.4.2.- Síntesis de los complejos de lantánidos con el ligante 1,5,9,13- tetra-azaciclohexadecano, [16]-ANO-N <sub>4</sub> .	91
3.4.2.1.- A partir de la estequiometría 1.2:1 (ligante:sal)	98
3.4.2.2.- A partir de la estequiometría 2:1 (ligante:sal)	102
3.4.3.- Síntesis del ligante 1,5,9,13- N,N', N'',N'''- tetraazaciclohexadecano del ácido tetraacético (H <sub>4</sub> ETA)	108
3.4.4.- Síntesis de los complejos de lantánidos con el ligante 1,5,9,13- N,N', N'',N'''- tetraaza- ciclohexadecano del ácido tetraacético (H <sub>4</sub> ETA)	109
3.5.- Cálculos	112
3.5.1.- Conductancia Molar	112
3.5.2.- Momentos Magnéticos Efectivos	113
CAPITULO 4	117
RESULTADOS Y DISCUSION	117

4.1.- Ligante [16]-ANO-N <sub>4</sub>	117
4.2.- Reactividad del ligante [16]-ANO-N <sub>4</sub> frente a las sales de lantánidos	118
4.3.- Complejos poliméricos macrocíclicos dinucleares de lantánidos	124
4.3.1.- <i>Análisis elemental</i>	124
4.3.2.- <i>Determinación de pesos moleculares</i>	125
4.3.3.- <i>Espectroscopía infrarroja y raman</i>	128
4.3.4.- <i>Análisis térmicos</i>	133
4.3.5.- <i>Estudio del comportamiento químico en solución de los compuestos dinucleares</i>	143
4.3.6.- <i>Espectroscopía de RMN de <sup>1</sup>H Y <sup>13</sup>C.</i>	149
4.3.7.- <i>Visualización computacional de la molécula dinuclear de gadolinio</i>	183
4.3.8.- <i>Estudios de susceptibilidad magnética</i>	186
4.3.9.- <i>Espectroscopía de rpe</i>	190
4.3.10.- <i>Estudios de luminiscencia</i>	199
4.3.11.- <i>Discusión y conclusiones</i>	212
4.4.- Complejos poliméricos macrocíclicos mononucleares de lantánidos	216
4.4.1.- <i>Análisis elemental</i>	216
4.4.2.- <i>Pesos moleculares</i>	219

4.4.3.- Espectroscopía infrarroja	221
4.4.4.- Análisis térmicos	228
4.4.5.- Conductancias molares	232
4.4.6.- Espectroscopía de RMN de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$ .	233
4.4.7.- Visualización computacional de la molécula mononuclear de erbio	251
4.4.8.- Susceptibilidades magnéticas	253
4.4.9.- Comportamiento magnético	255
4.4.10.- Espectroscopía de rpe	265
4.4.11.- Estudios de luminiscencia	273
4.4.12.- Discusión y conclusiones	276
<b>4.5.- Complejos poliméricos macrocíclicos mononucleares de lantánidos tipo emparedado</b>	<b>279</b>
4.5.1.- Análisis elemental	279
4.5.2.- Espectroscopía infrarroja	281
4.5.3.- Análisis térmicos	283
4.5.4.- Conductancia molar	288
4.5.5.- Espectroscopía de rpn $^1\text{H}$ y de $^{13}\text{C}$	288
4.5.6.- Susceptibilidad magnética	296
4.5.7.- Espectroscopía de rpe	298
<b>4.6.- Complejos de lantánidos formados con el ligante, H<sub>4</sub>ETA</b>	<b>299</b>

4.6.1.- Ligante $H_4ETA$ .	300
4.6.2.- Reactividad de los cloruros de lantánidos frente al ligante $H_4ETA$ .	303
4.6.3.- Análisis elemental	303
4.6.4.- Espectroscopía infrarroja	303
4.6.5.- Análisis térmicos	307
4.6.6.- Espectroscopía de rnm	309
<b>CAPITULO 5</b>	<b>321</b>
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>321</b>
<b>CAPITULO 6</b>	<b>331</b>
<b>CONCLUSIONES</b>	<b>335</b>

# INTRODUCCION

Este trabajo de tesis está constituido por 6 capítulos, ordenados de manera tradicional.

En el *Capítulo 1*, se presentan los objetivos que nos propusimos alcanzar, en cuanto al conocimiento de la química macrocíclica de lantánidos.

En el *Capítulo 2*, se presentan los antecedentes de más relevancia para el desarrollo de este trabajo. Este capítulo contiene una discusión sobre el criterio con que se ha juzgado a los lantánidos, en cuanto a su existencia, naturaleza y enlace químico, básicamente. Se discute muy someramente sobre el desarrollo de la química macrocíclica y algunos conceptos básicos, la química de coordinación de los lantánidos en general; y en particular, se amplía la discusión sobre los complejos de lantánidos formados con macrociclos, y los ligantes macrocíclicos y lineales que forman complejos homo, di, y heteronucleares con los lantánidos reportados hasta el momento. Se discute además, sobre la química de complejos de lantánidos con ligantes aminocarboxílicos tetraazamacrocíclicos. Por su relevancia en el desarrollo de este trabajo, se presentan en la última parte de antecedentes, los principios fundamentales de las técnicas espectroscópicas de caracterización, como por ejemplo la luminiscencia, y la resonancia paramagnética electrónica, no del todo comunes en química, y un panorama general de su utilidad para el estudio de los complejos de lantánidos.

En el *Capítulo 3*, se describe la metodología empleada en este trabajo.

En el *Capítulo 4*, se presentan los resultados obtenidos y la discusión sobre cada una de las tres series de compuestos poliméricos macrocíclicos mono y dinucleares de lantánidos, preparados con el ligante[16]-ANO-N<sub>4</sub> y su estudio. En este capítulo, también se dan los resultados preliminares

obtenidos, sobre los complejos preparados con el ligante macrocíclico tetraaminocarboxílico, H<sub>4</sub>ETA.

En el **Capítulo 5**, se da la bibliografía consultada y que sirvió de apoyo en el desarrollo de este trabajo.

En el **Capítulo 6**, se dan las conclusiones sobre los resultados de este trabajo de tesis.

# RESUMEN

Este trabajo surgió, por el interés en conocer sobre la reactividad de los lantánidos frente a ligantes tetraazamacrocíclicos del tipo saturado y neutro y del tipo saturado e ionizable, con la finalidad de poder aportar conocimiento nuevo sobre su química de coordinación. Con este fin, se seleccionaron dos ligantes, el 1,5,9,13-tetraazaciclohexadecano, conocido como [16]-ANO-N<sub>4</sub>, y el 1,5,9,13-tetraazaciclohexadecano del N, N', N'', N''' del ácido tetraacético, conocido como H<sub>4</sub>ETA y seis miembros de la serie lantánida: Nd<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> y Lu<sup>3+</sup>. Los dos ligantes fueron sintetizados en el laboratorio, ya que no están disponibles comercialmente. Para el caso del primer ligante se emplearon nitratos de lantánidos y para el segundo cloruros. Con el ligante [16]-ANO-N<sub>4</sub>, se obtuvieron tres series de compuestos con diferente relación LIGANTE MACROCICLICO: METAL: 1:2, 2:1 y 1:1. La formación de uno u otro dependió básicamente de la estequiometría utilizada y de las condiciones de reacción en cuanto al grado de humedad del medio; la formación de los compuestos con relación 1:1 y 2:1 sólo se logró en condiciones extremadamente anhidras. Cabe mencionar que el aislamiento de estos compuestos fue particularmente difícil.

La caracterización de estos compuestos, indicó que los compuestos obtenidos, independientemente de su relación L:M, eran polímeros. El mejor rendimiento se logró para compuestos con relación L:M = 1:2. Todos los compuestos se obtuvieron como polvos amorfos.

Los estudios químicos, espectroscópicos y magnéticos realizados a estos compuestos, sugieren una naturaleza polimérica particular, que nos hace pensar en la existencia de polímeros no lineales, donde la participación de los electrones-4f en el enlace es importante.

Dentro de estos compuestos, quizá los de mayor importancia son los que cumplen con la relación Ligante:Metal : 1:2, puesto que en la literatura se ha reportado, que los compuestos dinucleares de lantánidos, sobre todo con

macrociclos, tienen una importante aplicación en diversas áreas de la ciencia.

Con respecto al segundo ligante, el  $H_4ETA$ , se obtuvieron los seis complejos con estos lantánidos y en este caso, sólo se llegó a su caracterización preliminar.

Este trabajo de tesis, abre una nueva área de investigación sobre compuestos de coordinación, mono y dinucleares de lantánidos poliméricos con ligantes macrocíclicos saturados y neutros.

Hasta el momento, es la primera vez que se informa sobre la preparación de compuestos macrocíclicos de lantánidos poliméricos con ligantes saturados y neutros, tipo tetraaza. Las tres series de compuestos, se pueden representar genéricamente como:  $[Ln_2([16]-ANO-N_4)](NO_3)_x(CHO_2)_y \cdot zCH_2O_2]_7$ ,  $[Ln([16]-ANO-N_4)](NO_3)_x(CHO_2)_y \cdot zCH_2O_2mCH_3CN]_{6,9}$ ,  $[Ln([16]-ANO-N_4)]_2(NO_3)_z \cdot zCH_2O_2mCH_3CN]_4$ .

También es la primera vez que se informa sobre la preparación de complejos de lantánidos con el ligante ionizable  $H_4ETA$ , y éstos pueden representarse como  $Ln[HETA]Na \cdot 3NaCl \cdot yH_2O$ .

# ABSTRACT

The aim of this work was to know about the reactivity of the lanthanide metal ions ( $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Lu}^{3+}$ ) towards two tetraazamacrocyclic ligands: the neutral saturated 1,5,9,13-tetraazacyclohexadecane, [16]-ANE- $\text{N}_4$ , and the ionizable 1,5,9,13-tetraazacyclohexadecane  $\text{N}$ ,  $\text{N}'$ ,  $\text{N}''$ ,  $\text{N}'''$  tetraacetic acid,  $\text{H}_4\text{ETA}$ , and in this way to contribute with new knowledge to the coordination chemistry of lanthanide compounds.

The two macrocyclic ligands were synthesized in our Laboratory, and then they were made to react with the lanthanide salts. In the case of the [16]-ANE- $\text{N}_4$ , lanthanide nitrates was used and in that of  $\text{H}_4\text{ETA}$ , lanthanide chlorides. In the case of the [16]-ANE- $\text{N}_4$ , three lanthanide compounds series were obtained, with different LIGAND:METAL ratio: 1:2, 2:1 y 1:1.

The formation of someone or other depended on the stoichiometry and the humidity grade of the environment, basically. The compounds with 2:1 and 1:1 ratios were only formed under the highest anhydrous conditions. It is important to mention that the obtention of these compounds was a very difficult task.

The characterization of the compounds showed that the isolated compounds were polymers and independent of the ligand: metal ratio. The compounds whose ligand:metal ratios were 1:2, showed the best yield. All the compounds were amorphous powders.

The chemical, spectroscopic and magnetic studies of these compounds suggest their particular polymeric nature, which points to no linear polymers, where the 4f-electrons play an important role in the bonds.

From these three series, perhaps the most important is that of the compounds with ligand:metal ratio = 1:2, since from the literature it is known that dinuclear lanthanide compounds and especially those formed with macrocycles have important applications in several areas of the science.

Concerning the second ligand  $\text{H}_4\text{ETA}$ , six lanthanide complexes

were obtained and they were preliminary characterized. This thesis opens an important area of research in the coordination compounds, concerning the mono and dinuclear lanthanide polymeric species formed with neutral and saturated macrocycles.

This is the first time that lanthanide macrocyclic polymeric compounds formed with neutral saturated tetraaza ligand are reported, so far.

The general formulation of the three series are:  $[Ln_2([16]-ANE-N_4)(NO_3)_x(CHO_2)_y \cdot zCH_2O_2]_7$ ,  $[Ln([16]-ANE-N_4)(NO_3)_x(CHO_2)_y \cdot zCH_2O_2mCH_3CN]_{6,9}$ ,  $[Ln([16]-ANE-N_4)_3(NO_3)_3(CHO_2)_y \cdot zCH_2O_2mCH_3CN]_4$ .

It is also the first time that the preparation of lanthanide complexes with the ionizable ligand H<sub>4</sub>ETA is reported, and these have the general formulation:  $Ln [HETA]Na \cdot 3NaCl \cdot yH_2O$ .

# CAPITULO 1

## OBJETIVOS

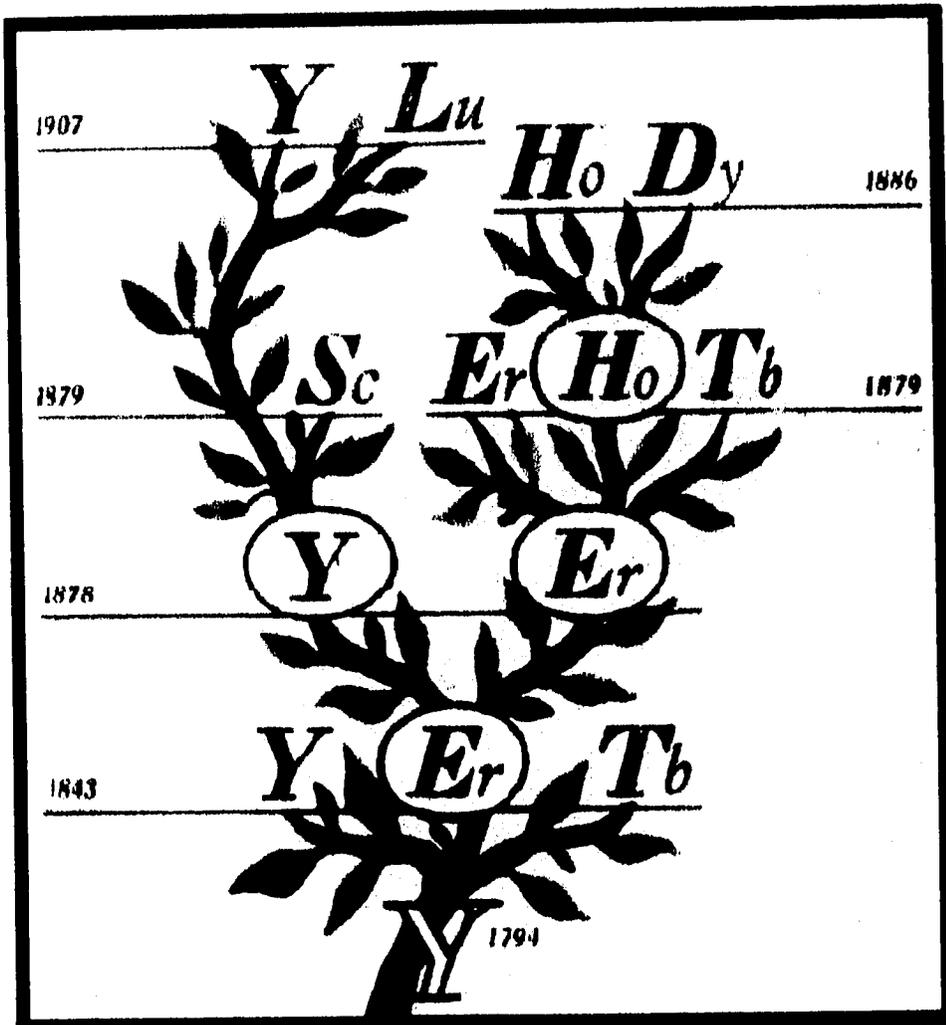
### OBJETIVO GENERAL

-Aportar conocimientos sobre la química de coordinación de complejos de lantánidos obtenidos con los ligantes macrocíclicos, 1,5,9,13-tetraazaciclohexadecano, ([16]-ANO-N<sub>4</sub>) y 1,5,9,13-tetraazaciclohexadecano, N, N' N'', N'''' del ácido tetraacético (H<sub>4</sub>ETA) y con los iones lantánidos : Nd<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> y Lu<sup>3+</sup>.

Para alcanzar ese objetivo general, nos planteamos los objetivos particulares siguientes:

### OBJETIVOS PARTICULARES

- a) Sintetizar y caracterizar el ligante [16]-ANO-N<sub>4</sub>,
- b) Estudiar la reactividad de sales de lantánidos frente al ligante [16]-ANO-N<sub>4</sub>,
- c) Sintetizar y caracterizar los complejos de lantánidos formados con el ligante [16]-ANO-N<sub>4</sub>.
- d) Sintetizar y caracterizar el ligante H<sub>4</sub>ETA obtenido a partir del ligante [16]-ANO-N<sub>4</sub>.
- e) Sintetizar y caracterizar los complejos formados con los iones lantánidos y el ligante H<sub>4</sub>ETA.



## *CAPITULO 2*

# **ANTECEDENTES**

### **2.1.-El mito de las tierras raras.**

Los elementos lantánidos<sup>1</sup> de Ce a Lu y La, Y y Sc, tienen como nombre histórico el de tierras raras. La historia de la química de las tierras raras abarca casi doscientos años. En la época en la cual la química apenas si comenzaba a convertirse en ciencia<sup>2</sup>, el escaso acervo de los conceptos acuñaba la palabra "tierras". Todas las "tierras" se consideraban elementos químicos independientes. Al principio, todos los llamados elementos de las tierras raras fueron descubiertos y separados en forma de óxidos. El estudio de sus propiedades puso al descubierto diferencias esenciales con respecto a los elementos considerados como "tierras"<sup>2</sup>. Tampoco, los elementos lantánidos son raros ya que se encuentran dispersos en muchas áreas alrededor del mundo. El número de minerales conocidos, que contienen a éstos, en la actualidad es superior a 250. Se ha encontrado que en las estrellas lejanas y en el suelo lunar existen también elementos lantánidos.

Los lantánidos son aquellos 14 elementos<sup>3</sup> que siguen al lantano en la tabla periódica. También desde el punto de vista espectroscópico, los lantánidos empiezan con el cerio (Z=58) y terminan con el lutecio (Z=71).

Durante muchos años, los lantánidos<sup>1,2</sup> fueron meramente "curiosidades científicas" y estuvieron relegados a la última parte de la tabla periódica, a pesar de que científicos renombrados como Mosander, Berzelius, Bunsen, Kirchhoff, Urbain, Moseley, Brauner y otros, dedicaron mucho tiempo a su estudio, mostrando la importancia de esos elementos. La

historia del descubrimiento<sup>2</sup> de los elementos lantánidos refleja la perseverancia y paciencia de los investigadores de la época, quienes hicieron esfuerzos titánicos por separar a cada uno de los elementos, con propiedades tan similares, y refleja también una cadena de conflictos por el derecho del descubrimiento. El primer elemento lantánido descubierto fue el cerio, en 1803, y el último fue el promecio, en 1947. Este es un elemento cuyos isótopos son todos radiactivos; se obtuvo por primera vez en un reactor nuclear por fisión del uranio y después se encontró en la pechblenda, como producto de la fisión espontánea del uranio.

La posición exacta de los lantánidos en la Tabla Periódica se logró hasta la formulación de la Teoría de Bohr, ya que ésta aclaró su naturaleza como miembros de una familia de metales, en la cual, para elementos sucesivos, los electrones tenían que añadirse a los orbitales-4f "más internos". Su similitud química y su escasa aplicación industrial hasta ese momento, hicieron que se les prestara muy poca atención dentro de los tópicos químicos. La separación selectiva de ellos se logró con el advenimiento de las resinas de intercambio iónico<sup>4</sup>. De hecho, casi toda la técnica moderna de análisis debe en gran parte sus éxitos a la familia de los lantánidos, porque muchos de los métodos existentes de separación y determinación se idearon para conocer más, acerca de las propiedades de esos elementos.

La suerte de los lantánidos mejoró de manera impresionante desde hace aproximadamente 30 años, gracias a su aplicación en los vidrios ópticos, seguida por su uso como reactivos de desplazamiento para *rnm* en química orgánica. Desde entonces, la aplicación de los lantánidos en estudios de sistemas orgánicos y bioquímicos<sup>5</sup>, por medio de *rnm* y sus propiedades espectroscópicas, han creado rápidamente un desarrollo interesante en la física y en la química de esos elementos. Su uso en catalizadores industriales, componentes electrónicos y ópticos, superconductores a alta temperatura, en medicina como materiales intensificadores de rayos-X, agentes de relajación para técnicas de imágenes<sup>6</sup>, o radioisótopos para aplicaciones farmacéuticas<sup>7</sup> se han combinado con su utilización en la ciencia como sondas<sup>8</sup> de

una gran variedad de fenómenos, que los coloca en un lugar destacado en la ciencia moderna.

## 2.2.- Orbitales- $f$ de los lantánidos:

La configuración electrónica para los elementos de las tierras raras es  $\dots 4f^{0-14}5s^25p^65d^{0-1}6s^2$  y se ha demostrado<sup>1</sup> que la energía y la distribución espacial de las funciones propias  $4f$  disminuyen repentinamente al empezar la serie lantánida. Mayer<sup>9</sup> calculó la energía de amarre del electrón  $4f$  y resultó ser igual a  $-0.95$  eV para el lantano ( $Z=57$ ) y  $-5$  eV para el neodimio ( $Z=60$ ). Esto se debe a que en el lantano la función propia  $4f$  está todavía esencialmente localizada fuera de la estructura que pertenece al xenón, mientras que en el neodimio esa función propia se ha contraído (contracción lantánida) y por lo tanto, su máximo yace dentro de la capa cerrada  $5s^25p^6$ , del xenón. La contracción lantánida se ha comprobado espectroscópicamente<sup>10</sup> y se comporta como una capa interna que, además, se encuentra protegida por la capa  $5s^25p^6$ . Así, los electrones  $4f$  casi no están expuestos al carácter electrostático y covalente del medio de coordinación, como lo están los orbitales- $d$  de los metales de transición, por la naturaleza difusa de estos<sup>11,12</sup>. Todo lo anterior no obsta para que la química excepcionalmente distinta, de los lantánidos, con respecto a la de los metales de los grupos representativo y de transición, esté alcanzando un desarrollo notable.

## 2.3.-Estados de oxidación

La gran similitud en las propiedades de los elementos lantánidos se debe, en parte, a su existencia común en el estado trivalente. De hecho, éste es el argumento químico fundamental en favor del confinamiento de todos estos elementos en el tercer grupo del sistema periódico. Esta trivalencia resulta de las energías relativas de los orbitales electrónicos-  $4f$ ,  $5d$ ,  $6p$ , y  $6s$  en el intervalo de  $Z= 57$ (La) a  $Z= 71$ (Lu).

La mayoría de los lantánidos deben de perder un electrón del orbital-4f para formar el estado trivalente; esta realidad entra en conflicto con el concepto de que los orbitales-4f están muy protegidos y que difícilmente podrían "soltar" un electrón y sugiere que con excepción del cerio, del gadolinio y del lutecio, el estado de oxidación más estable de los lantánidos restantes sería + 2 y no +3. Sin embargo, ya se dijo antes que todos son por excelencia trivalentes. Para los lantánidos, el estado +3 es el más estable en solución acuosa, pero los estados de oxidación +2 y +4 también son posibles. La existencia de éstos, depende de factores electrónicos, es decir, del número de electrones de la capa f, y de factores químicos como por ejemplo la energía de solvatación<sup>11</sup>. Esta juega un papel determinante en la estabilidad de varios estados de oxidación, de hecho, la estabilidad de uno en particular, en solución acuosa, refleja el balance entre las energías de ionización y de hidratación de ese estado<sup>1</sup>.

En el estado sólido, como por ejemplo, las matrices de haluros de alcalinotérreos<sup>11,13</sup>, todos los lantánidos existen en estado de oxidación +2 y también en sólido existen el Pr, el Nd, el Tb, el Dy y como es de esperarse el Ce, en estado de oxidación +4<sup>14</sup>. La existencia de algunos estados de oxidación que son estables cuando teóricamente no debieran de existir, o el hecho de que no existan algunos que parecen posibles, nos enfrenta a una realidad: la química de los lantánidos sigue guardando en su acervo muchos enigmas.

Estos elementos son muy electropositivos y este factor combinado con la contracción de los orbitales 4f, que difícilmente favorece el traslape con los orbitales de los ligantes, conduce a complejos de alto carácter iónico, en la mayoría de los casos. Debido al tamaño grande de los radios iónicos de los lantánidos, sus complejos tienen números de coordinación más grandes que los usualmente encontrados en la química de los metales de transición; un número de coordinación de 8 y 9 son muy comunes y se han observado hasta de 12.

## 2.4.-Enlace Químico

Las propiedades químicas tan similares de los lantánidos entre ellos y el poco efecto del campo externo en sus propiedades espectroscópicas y magnéticas (que en lo general exhiben cuando se tratan como iones libres, es decir, al estado gaseoso) han sido factores determinantes en cuanto al conocimiento de la naturaleza de su enlace químico. La gran mayoría de los artículos reportados en la literatura científica<sup>15-17</sup>, que tratan de algún modo sobre la manifestación del enlace químico en las propiedades de los compuestos de lantánidos, consideran al enlace formado por los lantánidos dentro del modelo del enlace iónico.

Los quelatos, del tipo acetilacetonato,<sup>18-20</sup> han sido desde el punto de vista de la química tradicional un ejemplo de compuestos covalentes, ya que en solución reaccionan de manera diferente a como lo hace el ion metálico del cual se partió; se disuelven en solventes no polares, son potencialmente asimétricos y resuelven en enantiómeros activos ópticamente. Aunque tales comportamientos no son criterios absolutos de covalencia, en el caso de estos compuestos, lo son.

En 1926, Ephraim<sup>3</sup> descubrió el efecto nefelauxético en compuestos de lantánidos, pero fue muchos años después que este efecto de expansión de la nube electrónica, se comprobó, tanto en compuestos netamente inorgánicos, por ejemplo sales o compuestos acuo, como en compuestos de coordinación con ligantes orgánicos. Ese efecto<sup>14</sup> se presenta cuando la distancia entre los electrones se incrementa, dando lugar a la formación de orbitales moleculares más grandes, y entonces el ion metálico central y el ligante comparten los electrones. El efecto nefelauxético se ha evaluado principalmente a partir de las propiedades espectroscópicas de compuestos de lantánidos. Desde luego que no se manifiesta tanto como en los compuestos de los metales de transición, pero refleja un carácter covalente o un grado de covalencia importante en el enlace de los compuestos de lantánidos. El efecto mencionado se observa principalmente cuando el ion lantánido está unido a ligantes donadores de oxígeno<sup>21-24</sup>. Esto

compueba, además, la naturaleza oxofílica de los lantánidos y revela una cierta selectividad en el enlace químico. Los parámetros nefelauxéticos o los porcentajes de éste, para un cierto ligante donador, de oxígeno, nitrógeno o azufre, dependen del ion metálico. Esto ya habla de que la naturaleza intrínseca del orbital de valencia de cada lantánido afecta al enlace, por lo cual, a éstos no se les puede considerar como elementos que forman enlaces iónicos, del mismo tipo que los alcalinos y alcalinotérreos, muchas veces usados de manera errónea para hacer referencia sobre la naturaleza del enlace iónico en los compuestos de lantánidos. Algo que hay que considerar aquí es el hecho de que en los lantánidos puede ocurrir hibridación entre los orbitales *f*, *s*, *p* y *d*, para la formación del enlace químico, como ha sido sugerido en ftalocianinas<sup>25</sup> y porfirinas<sup>26</sup> de lantánidos y comprobado<sup>27,28</sup> en compuestos organometálicos.

Un caso típico de efecto nefelauxético es el observado en haluros de praseodimio y neodimio. La diferencia en el porcentaje de carácter nefelauxético entre un cloruro y un bromuro, del lantánido en cuestión varía entre 0.12- 0.18%. El primer caso reportado sobre este efecto, en compuestos con ligantes orgánicos, fue el observado en acetilacetatos de lantánidos, hace muchos años<sup>29</sup>. Recientemente<sup>22,23</sup> se han estudiado algunos aductos de acetilacetatos de lantánidos con moléculas de piridina [Ln(acetilacetato)<sub>2</sub> piridina]. Los resultados en los compuestos de neodimio y erbio, sobre los parámetros nefelauxéticos ( $\beta = (1/n) \sum (T\text{-complejo}/T\text{-estándar})$ ), factores covalentes ( $b^{1/2} = [(1-\beta)/2]^{1/2}$ ), y parámetros de Sinha<sup>30</sup> ( $\delta = [(1-\beta)/\beta] \cdot 100$ ) calculados, muestran que en los aductos existe cierta covalencia en el enlace metal- piridina, además de la covalencia en el enlace metal-acetilacetato. Los datos indicaron que el efecto de la contracción lantánida sobre el carácter covalente del neodimio es menor que en el erbio y por consiguiente, el primero presenta una interacción con el medio mayor que el segundo<sup>22</sup>.

En diversos compuestos de europio con ligantes inorgánicos, orgánicos de cadena abierta y con el macrociclo del tipo DOTA (1,4,7,10 tetraazaciclododecano -N, N', N'', N''' del ácido

tetraacético) se hicieron estudios de luminiscencia. Estos estudios<sup>21</sup> mostraron diferencias en las energías de la transición  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ , entre los complejos de europio formados con ligantes neutros y los formados con ligantes ionizables de carga negativa. Esas diferencias las asignaron al efecto nefelauxético, porque los parámetros que describían la repulsión interelectrónica disminuían ligeramente a medida que la carga sobre el complejo se incrementaba y esto daba lugar a que la separación del término F-D disminuyera, y en consecuencia, la frecuencia de transición disminuyera también.

Por estudios de luminiscencia en compuestos de europio y de terbio<sup>1,31-36</sup> se ha encontrado también que los tiempos de vida de la emisión están relacionados con el número de coordinación de la primera esfera del ion metálico. Independientemente de la transición de que se trate, el tiempo de vida de la emisión disminuye en forma directamente proporcional al grado de interacción del ion metálico con el medio, esto significa que entre más se satisfaga la primera esfera de coordinación, mayor será el carácter covalente del enlace.

Mediante la técnica ESCA (*análisis químico por espectroscopía electrónica*) se ha encontrado que, por ejemplo, en el caso de los complejos porfirínicos de lantánidos<sup>26</sup> ( $\text{Ln}(\text{OEP})(\text{OH})$  y  $\text{Ln}(\text{TPP})(\text{acac})$ ), donde existen 4 átomos de nitrógeno como donadores del macrociclo ocurre una interacción importante de traslape covalente, de los orbitales 4f y/o orbitales más externos como los 6s, 6p, 5d, con los orbitales de valencia de los átomos de nitrógeno. Esto se dedujo del incremento paulatino en la anchura total a la altura media del pico, de la señal de los átomos de nitrógeno 1s, de los ligantes porfirínicos libres, (el OEP y el TPP) al formar con los iones lantánidos los complejos, ya que entre mayor era el número de electrones desapareados en los orbitales 4f, mayor era la anchura total a la altura media del pico.

Los estudios de Mössbauer, en quelatos de europio<sup>37a</sup> con aniones de cianoximas [ $\text{Eu}(\text{ACO}), 2\text{H}_2\text{O}$ ], mostraron un incremento en la densidad electrónica sobre el núcleo de europio, como resultado del grado de covalencia del enlace. Se observó,

además, una disminución en la simetría de la esfera electrónica del átomo de europio, debida a una deformación de su esfera de coordinación; esto, probablemente como una consecuencia de la perturbación de los orbitales de valencia del ion europio por el medio coordinante.

Los estudios de IR y susceptibilidad magnética en compuestos de lantánidos con ligantes corona del tipo éter, mostraron que en estos compuestos hay una fuerte interacción metal-ligante<sup>38</sup>.

El modelo de traslape angular (AOM, en inglés) fue introducido por Jorgensen y Col.<sup>39a</sup> en un intento por interpretar los desdoblamientos de campo ligante pequeño de los orbitales-*f*, encontrados para varias especies con número de coordinación de 9. Este modelo se ha aplicado a diversos sistemas<sup>14,39b</sup>, y es hasta el momento el más adecuado para compuestos débilmente covalentes y ofrece la mejor manera empírica de interpretar los desdoblamientos de campo-ligante<sup>39c</sup>, en compuestos de simetría baja. También, este modelo teórico ha proporcionado evidencias, que reflejan la participación de los orbitales-*f*, en el enlace en una gran variedad de complejos con número de coordinación de 8.<sup>39b</sup>. Padilla<sup>39c</sup> determinó en compuestos de ftalocianinas de lantánidos tipo- emparedado, mediante el modelo de traslape angular, la participación de los orbitales-*f* en el enlace y además una relación indirecta entre traslape orbital y radio iónico, ésto es, a menor radio iónico mayor traslape angular y mayor fuerza en el enlace Ligante-Metal-Ligante.

Recientemente, se informó en la literatura científica<sup>37b</sup>, sobre la interacción débil pero definitiva, entre los orbitales -*f* del europio(III) y los ligantes, de hecho este fue el primer reporte de una prueba concluyente de tal interacción. El estudio se realizó en el compuesto organometálico  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Eu}(\text{THF})$ , mediante espectroscopía de Mössbauer del Eu<sup>151</sup>; la estructura del compuesto también se informó.

Los ejemplos dados en esta sección muestran, de manera general, que para poder hablar sobre la naturaleza del enlace en los compuestos de lantánidos, se requiere emplear las técnicas espectroscópicas adecuadas, que den información

fidedigna al respecto.

## 2.5.- Química de los Macrociclos

Un compuesto macrocíclico<sup>40</sup> se define como un compuesto cíclico con 9 o más miembros (incluyendo todos los heteroátomos) y con 3 ó más átomos donadores (enlazantes, O, N, S). En general estos ligantes tienen una gran habilidad para coordinarse fuertemente con todos los iones metálicos<sup>41</sup> y formar complejos de inclusión. Se han preparado ligantes macrocíclicos del tipo monocíclicos, bicíclicos, tricíclicos, tetracíclicos, tan complejos que se convierten en verdaderas obras de arquitectura molecular<sup>42</sup>. Sus complejos presentan propiedades tan insospechadas que actualmente se habla de la química supramolecular<sup>43</sup>. Dentro de estas propiedades se cuenta con que funcionan como receptores de sustratos y que modifican ampliamente las propiedades químicas y físicas de los mismos. El reconocimiento selectivo del sustrato, la formación de compuestos estables, la capacidad de transporte y la catálisis son ejemplos del intervalo amplio de la aplicación de las propiedades de las moléculas macrocíclicas<sup>44</sup>. En 1987, los científicos Pedersen, Cramm<sup>45</sup> y Lehn recibieron el máximo galardón "El Premio Nobel en Química, 1987", por su incalculable aportación a la química y la trascendencia de sus estudios en la química de los complejos macrocíclicos.

Un término importante dentro de la química de los complejos macrocíclicos, es el "*efecto macrocíclico*" introducido por Cabbines y Margerum<sup>46</sup> y del cual hay dos criterios en cuanto a su origen. Esos autores lo consideraron únicamente como termodinámico y demostraron que se manifiesta en la estabilidad termodinámica extra que presentan este tipo de complejos, cuando se comparan con los ligantes no cíclicos de estructura similar. Sin embargo<sup>47</sup>, posteriormente ellos consideraron que, aun cuando la geometría de coordinación preestablecida por la cavidad macrocíclica, sea ideal para el ion metálico involucrado, se pueden observar propiedades cinéticas y termodinámicas adicionales a las ya consideradas

y poco usuales, que se manifiestan en una estabilidad cinética (cuando el ligante no puede disociarse de su ion metálico). No todos los complejos presentan ese efecto macrocíclico, influye en esto el tipo de macrociclo y el del ion metálico.

En la formación de los complejos los efectos electrónicos<sup>47</sup> y estructurales son importantes ya que influyen en la estabilidad del complejo y en la selectividad de un sustrato por un ligante macrocíclico.

Los diferentes tipos de ligantes macrocíclicos<sup>43</sup>, son particularmente interesantes, debido a que generan nuevas áreas de la química básica de gran importancia y así como muchas oportunidades para la aplicación de su química.

En la *Figura 2.1 a,b* se presentan algunos de los macromonociclos informados en la literatura<sup>43b,c,d</sup> y de interés en este trabajo.

## ***2.6.- Complejos de Lantánidos***

### ***1.- Compuestos de coordinación en los Lantánidos.Importancia.***

Hace muchos años, y de acuerdo a la teoría de coordinación de Werner<sup>48</sup> la cual permite explicar los compuestos de coordinación con metales de transición, se consideraba que la existencia de ellos, se debía a la formación de un enlace muy fuerte y particular que, se le denominó enlace covalente coordinado. Como los compuestos de lantánidos estudiados en su momento no presentaban las características propias (particularmente la del enlace covalente coordinado) para ser clasificados como compuestos de coordinación, resultó que durante muchos años se les consideró fuera de los llamados compuestos de coordinación o complejos. Sin embargo, la evolución en cuanto a la terminología de "coordinación", aunado a otros factores, han permitido clasificar a los complejos de lantánidos como compuestos de coordinación<sup>4a</sup>, bajo el concepto de que un compuesto de coordinación o complejo es aquel formado entre un centro metálico y sus ligantes que lo rodean formando enlaces de tipo covalente

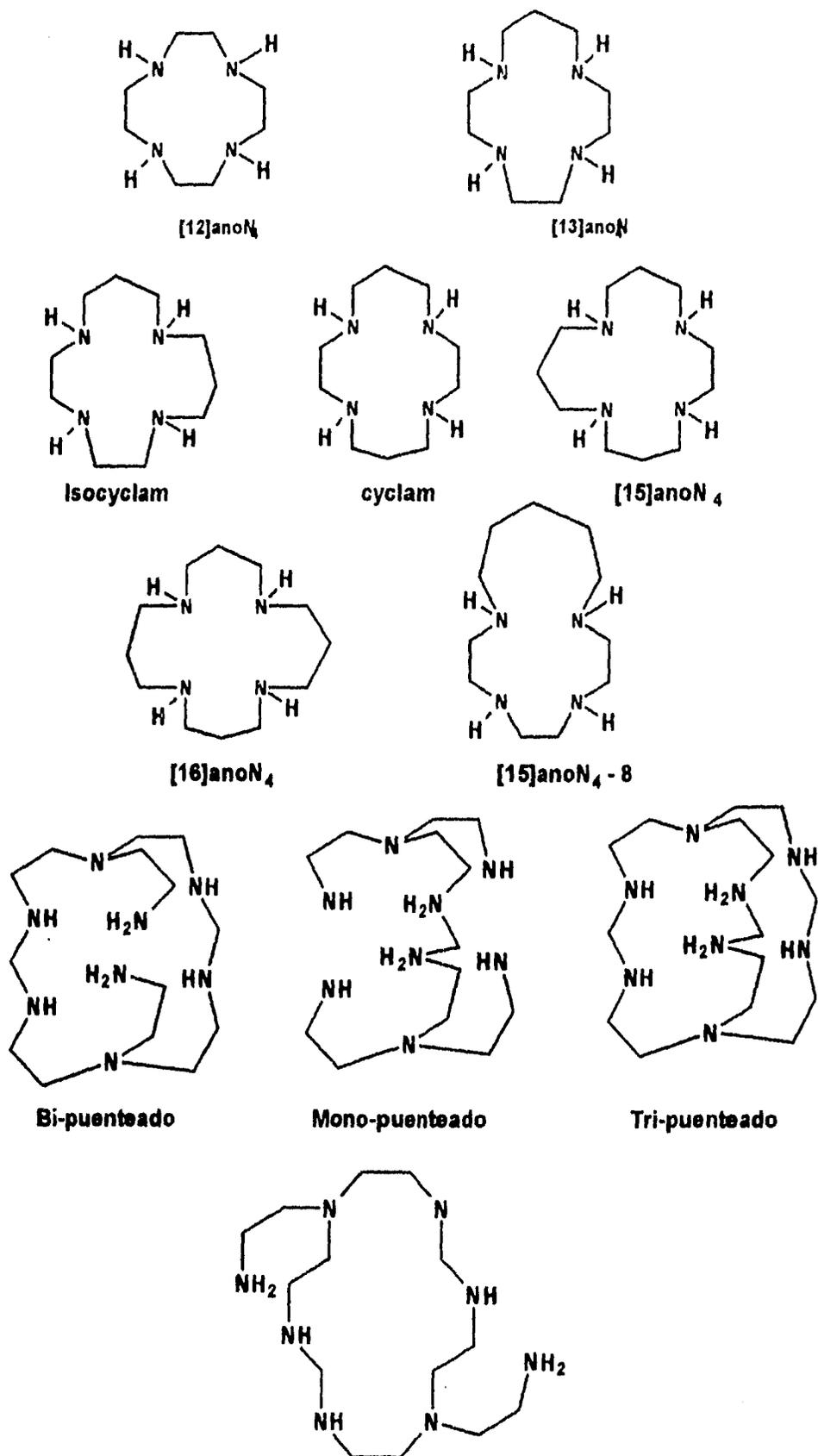
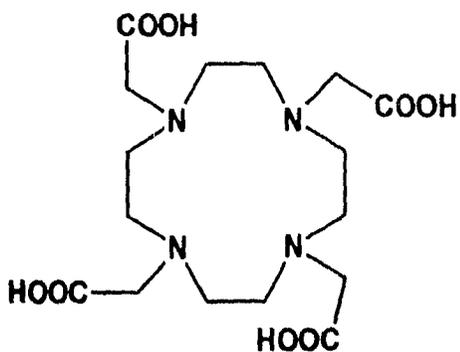
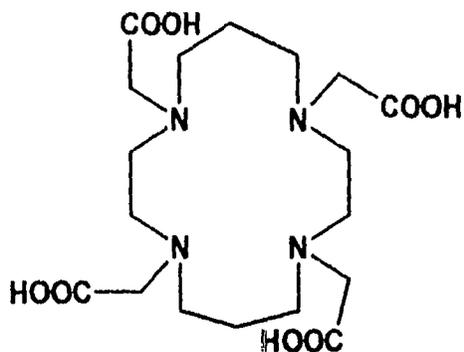


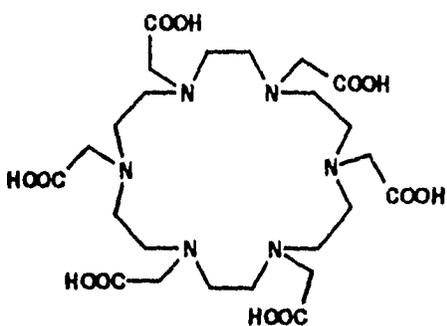
Fig. 2.1a.- Ligantes tetraaza y poliaza macrocíclicos



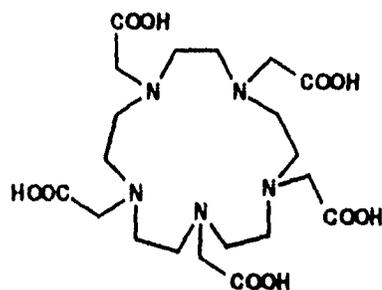
**DOTA**



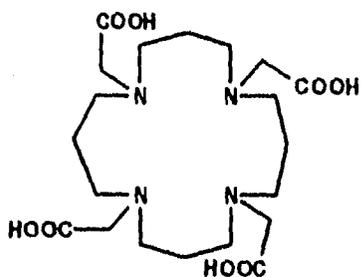
**TETA**



**HEHA (H<sub>6</sub>L)**



**PEPA (H<sub>5</sub>L)**



**H<sub>4</sub>heta**

**Fig. 2.1b.- Algunos ligantes macrocíclicos poliaminocarboxílicos**

en la primera esfera de coordinación. Un gran número de revisiones sustentan ésto, y las bases han sido diversas pruebas espectroscópicas y químicas<sup>18-30</sup>. Estas pruebas demuestran la gran estabilidad de estos compuestos aun en medios altamente coordinantes como el agua y el dimetilsulfóxido<sup>49a</sup>. En muchos complejos de lantánidos con ligantes orgánicos en medios ácidos o básicos y aun con el paso del tiempo, los ligantes no son sustituidos<sup>50</sup>. Existen también compuestos acuosos perfectamente caracterizados<sup>14</sup>. Dentro de los complejos con ligantes macrocíclicos neutros, se pueden dar como ejemplos típicos los formados con éteres corona o coronandos en general<sup>1,49</sup>, criptandos, con ligantes lineales polidentados o podandos; los lantánidos forman con éstos una gran cantidad de compuestos cíclicos; en una gran variedad de estos compuestos se manifiesta el efecto macrocíclico, el efecto macrobicíclico (efecto criptato) y el efecto quelato, respectivamente, ésto se ha comprobado por estudios de constantes de estabilidad, IR, *rmn*, luminiscencia, etc. Con ligantes lineales tipo podando neutros o ionizables homo o heterodonadores, se han reportado una gran variedad de compuestos<sup>1,49b</sup>, en los últimos 10 años, el número de compuestos de coordinación con macrociclos ha crecido exponencialmente, ya que en promedio si los comparamos con los formados con cadenas lineales, los primeros presentan una selectividad importante y una gran estabilidad. Los factores determinantes en cuanto a su formación y estabilidad, son: la relación radio iónico/ radio cavidad, el efecto macrocíclico, el macrobicíclico y el quelato. Hancock y colaboradores<sup>51</sup>, mediante estudios de mecánica molecular han correlacionado con bastante exactitud, el efecto del tamaño del anillo formado dentro del macrociclo, (entre el centro metálico y las cadenas que contienen los átomos donadores es decir el anillo quelato), con la estabilidad de complejos de metales de transición y de lantánidos. Estos autores han encontrado que precisamente, la estabilidad tiene que ver con el tamaño del anillo quelato, y que a diferencia de los metales de transición, cuya estabilidad está relacionada con anillos de 5 miembros, los lantánidos se estabilizan por la formación

de anillos quelatos de 6 ó 7 miembros. El efecto macrocíclico o encapsulado, en la estabilidad de los complejos de lantánidos, no se observa en todos los compuestos, depende en gran medida del tipo de ligante. Por ejemplo, en los formados con éteres corona<sup>49b</sup>, se manifiesta ese efecto, pero en aquellos compuestos formados con ligantes del tipo DOTA o TETA, no se observa<sup>52</sup>. Con ligantes macrocíclicos en disolventes orgánicos se han reportado complejos monometálicos, dimetálicos, monoméricos, diméricos y poliméricos. En el caso de los monometálicos se han reportado complejos con relación M:L=1:1, y M:L= 1:2 (compuestos tipo emparejado) con ligantes neutros como los coronados y criptandos<sup>49b</sup>, y con ligantes ionizables como las porfirinas<sup>53a</sup>, ftalocianinas<sup>54</sup> y bases de Schiff<sup>55</sup>. Compuestos con M:L = 2:3 ( L-M-L-M-L, de tres pisos) con ligantes porfirínicos<sup>53a</sup> y ftalocianínicos<sup>54</sup> han sido ampliamente estudiados. Se ha informado sobre varios compuestos bimetálicos o binucleares con ligantes lineales y macrocíclicos<sup>55-59,36</sup>. Las propiedades que adquieren los complejos formados están directamente relacionadas con el tipo y tamaño del ligante, su naturaleza (neutro, ionizable, saturado, insaturado, tipo de donador), el efecto ligante (quelato, macrocíclico, criptato) o si el metal queda dentro del ciclo o fuera de él, su conformación, la naturaleza del contraión cuando se requiere, la ausencia o presencia de puentes, la distancia entre el o los centros metálicos y sus ligantes. Todo esto le conferirá a los compuestos propiedades excepcionales como las catalíticas, electrocrómicas, magnéticas y espectroscópicas insospechadas<sup>59</sup>. Estas propiedades manifiestan que los complejos de lantánidos son, sin lugar a dudas, compuestos de coordinación, porque se enlazan en su primera esfera de coordinación con sus ligantes, ésto, además, se ha probado por la presencia de bandas de transferencia de carga<sup>60</sup>, interacción de intercambio magnético importante<sup>61</sup>, efecto nefelauxético<sup>22</sup>, que se explican con la formación de orbitales moleculares<sup>62</sup>, fuertes desplazamientos en las resonancias de los compuestos que forman etc.

En realidad las propiedades de coordinación de los ligantes frente a los lantánidos son sorprendentes; los lantánidos son

capaces de formar complejos muy estables con DMSO o DMF. En el caso del DMSO, sólo con agitación y en medio anhidro a partir de percloratos, cloruros o nitratos se forman compuestos, de los cuales se tienen datos de estructuras cristalinas<sup>11b,63</sup>. Como el DMSO es un ligante orgánico neutro, el encuentro entre el centro metálico y el ligante es de tipo dipolo-dipolo pero el enlace formado finalmente tiene un fuerte carácter covalente, como lo sugieren los estudios de IR por transformadas de Fourier, y los estudios de luminiscencia<sup>11b,63</sup>. En secciones anteriores ya se discutió sobre la naturaleza del enlace químico en los compuestos de lantánidos, pero vale la pena mencionar aquí que los complejos de lantánidos presentan el suficiente carácter covalente como para que se clasifiquen como compuestos de coordinación, y el suficiente carácter iónico como para que el compuesto como un todo, interaccione con sustratos orgánicos e inorgánicos modificando, en una mayor o menor medida, las posiciones de las señales en las resonancias de *rnm* como ya se dijo con anterioridad, sin ensanchamiento de las mismas. De hecho el carácter iónico que pueda presentar un compuesto de lantánido es de utilidad en la interpretación de sus espectros de absorción, ya que debido al poco efecto del campo cristalino de los ligantes sobre el ion, las líneas resultan finas, de tal manera que utilizando estos datos experimentales y con base en los datos informados en la literatura es posible hablar de las características del enlace.

## ***2.- Complejos macrocíclicos formados con ligantes macromonocíclicos saturados y neutros.***

Las últimas revisiones de 1984,<sup>49b</sup> 1987,<sup>64</sup> 1988,<sup>65a</sup> 1989,<sup>65b</sup> 1991,<sup>66</sup> 1992<sup>67</sup> y 1995<sup>68</sup> sobre compuestos macrocíclicos de lantánidos reflejan su gran importancia en la química.

Se ha encontrado que los 14 miembros de la serie lantánida pueden formar compuestos estables con ligantes del tipo corona donde, todos los átomos donadores pueden ser únicamente oxígenos o nitrógenos, o azufres y combinación

entre ellos. En el caso de los ligantes saturados y neutros, donadores de nitrógenos sólo se han preparado complejos de lantánidos con aquellos ligantes que contienen más de cuatro nitrógenos, con diferentes contraiones, como nitratos y percloratos principalmente, y también con isocianato y cloruros.

Los momentos magnéticos de coronatos de los seis lantánidos más ligeros formados con los éteres corona 12-4, 18-6, 21-7 reflejan un enlace químico moderado entre el poliéter y los iones lantánidos, ya que sólo disminuyen ligeramente con respecto al momento magnético del ion libre<sup>14</sup>. En solución acuosa, a 25°C y fuerza iónica de 0.20 de NaNO<sub>3</sub>, por ejemplo, se ha encontrado<sup>49b,69</sup> que el complejo formado con el 1,4,7,10,13,16-hexaazaciclooctadecano (hexaaza-18-corona-6) y el lantano es bastante estable,  $\log \beta_1 = 5.7 \pm 0.3$ . Se han reportado<sup>49b</sup> varias decenas de estructuras cristalinas de complejos formados con ligantes coronados con diferentes contraiones pero principalmente con nitratos y percloratos. Son muy pocos los artículos reportados sobre complejos de lantánidos con ligantes poliazamacrocíclicos saturados y neutros, y aún menos su estructura. De importancia resulta<sup>69</sup> el complejo formado con un ligante de 18 miembros, el [18]-ANO-N<sub>6</sub> (ligante neutro), y cuyas constantes de estabilidad ( $\log K = 5-9$ ) para 10 lantánidos son mucho menores que las encontradas para un complejo con el mismo tipo de anillo, pero donde los hidrógenos de los NH están sustituidos con carboxílicos (ligantes ionizables), ( $\log K = 19-24$ ). Aquí se refleja claramente que los sustituyentes carboxílicos ionizables estabilizan más fuertemente el complejo. Otra molécula que resulta interesante y cuya estructura se ha reportado<sup>43b</sup>, es la del complejo Yb(L) (CH<sub>3</sub>CN) (CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, donde L= 1,9 bis(2-aminoetil)-1,4,6,9,12,14-hexaazaciclohexadecano. El iterbio en esta estructura tiene un número de coordinación de 9, con una geometría de coordinación que puede describirse como un antiprisma cuadrado con casquete. En los complejos de lantánidos, los números de coordinación<sup>43b</sup> van de 7 a 12, y los más comunes son los de 8 y 9. Estos altos números de coordinación por lo general, se atribuyen al gran tamaño de estos iones metálicos junto con la "naturaleza

iónica" del enlace-metal ligante. Como ya se discutió en secciones anteriores, la naturaleza del enlace químico en los compuestos de lantánidos no es del todo iónica, por esta razón sigue siendo un gran desafío que hay que enfrentar tenazmente, el conocer que tanto y de que manera participan o están involucrados realmente los electrones-*f* en el enlace metal-ligante. Es imperiosa la necesidad de sintetizar complejos macrocíclicos de lantánidos estables de iones metálicos del bloque-*f*, explorar los parámetros de enlace y descubrir sus usos potenciales. Entonces, el reto es diseñar macrociclos que permitan formar complejos estables con lantánidos. Para esto, hay que entender en detalle los factores sutiles y fundamentales de la influencia de la estructura y las dinámicas del ligante sobre la estabilidad de los complejos. Los complejos macrocíclicos de lantánidos han despertado un gran interés como radiofármacos, en terapias radioinmunológicas, en otras aplicaciones médicas, tal como, radioinmunocentigrafía y tomografía por aniquilación del positrón, como agentes de contraste mejorados para *rmn* de imagen, reactivos de desplazamiento y relajación para proteínas y cationes biológicos<sup>1</sup>, como pruebas fluorescentes en fluoroinmunoensayo y otras aplicaciones clínicas, como marcadores luminiscentes en inmunoensayo de luminiscencia, como luminóforos y como pruebas de luminiscencia y concentradores luminiscentes. Las pruebas de luminiscencia están siendo muy utilizadas para estudiar sitios de iones metálicos en complejos macrocíclicos y en sistemas biológicos. Una de las aplicaciones más tentadoras de los complejos macrocíclicos de lantánidos(III), es el desdoblamiento o división catalítica eficiente del RNA (transesterificación del RNA)<sup>70</sup>.

El diseño de ligantes capaces de formar complejos de lantánidos(III) estables, no sólo permitiría realizar más estudios de las propiedades de coordinación de estos iones metálicos, sino que además, permitiría a los químicos, explotar mucho más cierto tipo de propiedades que pudieran surgir de estos compuestos.

### ***3.- Complejos dinucleares, heteronucleares que forman o no, especies poliméricas.***

Los complejos homodinucleares de lantánidos se usan para estudiar la naturaleza y aplicación de las interacciones metal-metal de los lantánidos, en láseres y fósforos para caracterizar biomoléculas complejas, para determinar las distancias metal-metal y la simetría de coordinación local en biomoléculas y determinar la profundidad de los sitios activos desde las superficies de las proteínas<sup>68</sup>. Los complejos de lantánidos(III) dinucleares son también importantes<sup>68</sup>, como dispositivos de sintonizador fotónico novedosos, con una gran aplicación potencial en diagnósticos biomédicos y en fluorescencia de imagen. La posible aplicación de quelatos binucleares inmovilizados, despierta gran interés para la separación eficiente y purificación de los lantánidos. También son importantes los complejos de lantánidos dinucleares, en el estudio de los procesos de reconocimiento molecular que gobiernan los eventos de apareamiento catiónico de los lantánidos(III)<sup>68</sup>.

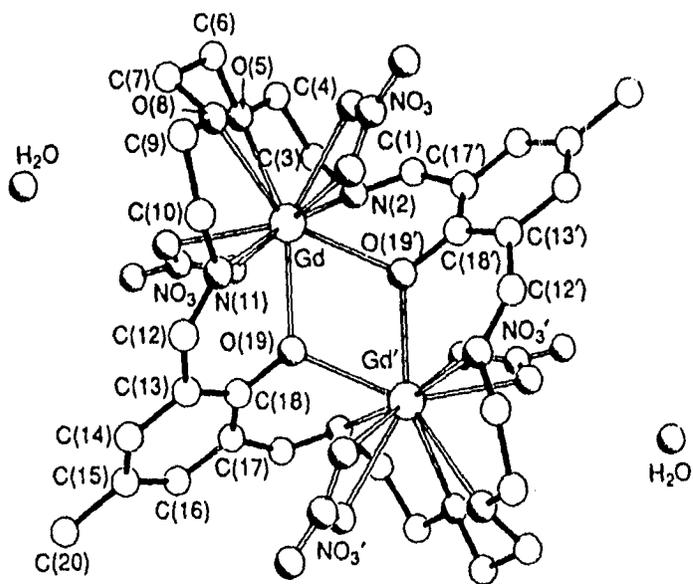
A pesar de todo esto que ofrecen los complejos dinucleares de lantánidos, los trabajos reportados en realidad no son muchos y si pensamos en aquellos formados con ligantes macrocíclicos, el número de artículos es en verdad limitado. Aquellos compuestos que tienen dos centros metálicos interaccionando o no, se les da el nombre genérico de dinucleares, dentro de los dinucleares se engloban los compuestos diméricos, esto es, dos unidades donde cada una contiene su centro metálico; los compuestos monoméricos cuya única unidad contiene dos centros metálicos unidos por puentes cortos; también los diméricos que contienen esta unidad repetida dos veces. Los compuestos dinucleares pueden ser homodinucleares<sup>71-74</sup> o heterodinucleares<sup>72</sup>.

La primera síntesis exitosa de complejos de lantánidos macrocíclicos homodinucleares se publicó hace 10 años por Kahwa y col.<sup>59</sup> y se logró con ligantes de bases de Schiff mediante el método de hormado, y nitratos o percloratos de lantánidos; el ligante macrocíclico contenía en su cadena 8

nitrógenos y dos oxígenos como donadores. La primera estructura cristalina y molecular de complejos macrocíclicos homodinucleares de lantánidos, con indicios de interacción del par metal-metal, se informó<sup>74</sup> hace 7 años, el ligante utilizado también fue del tipo de Base de Schiff pero en este caso cuatro nitrógenos del ligante mencionado anteriormente fueron sustituidos por oxígenos, la naturaleza oxofílica de los lantánidos favoreció la estabilización de la estructura, en este caso se utilizaron nitratos de lantánidos. Este compuesto con fórmula  $Gd_2(L_n)(NO_3)_4 \cdot H_2O$ , (donde L= al ligante macrocíclico y n = 6 oxígenos y 4 nitrógenos del mismo) y de acuerdo a su estructura, presenta dos átomos de gadolinio dentro del macrociclo, unidos por puentes con los dos oxígenos fenolatos del macrociclo. Cada ion gadolinio completa un número de coordinación de 10, ya que cada uno está coordinado a dos iminas y dos oxígenos del macrociclo, más dos nitratos bicoordinados. Las distancias y los ángulos de torsión muestran que realmente, los dos átomos de gadolinio se encuentran dentro del macrociclo (distancia Gd-Gd= 3.87 Å y de los oxígenos fenolatos 2.55 Å). La geometría de coordinación es un dodecaedro distorsionado con doble casquete (Figura 2.2). La interacción metal-metal se comprobó mediante estudios de luminiscencia<sup>61</sup> de tres compuestos, el de gadolinio, europio y terbio, en los dos últimos casos se observó la luminiscencia del complejo por la fluorescencia del ion mismo y en el caso del gadolinio la fosforescencia del ligante. Se encontró en el caso de los dos últimos que los tiempos de vida a 77 K eran más cortos (890µs) que aquellos con un sólo átomo de lantánido (decaimiento difásico componente rápido ~400µs y otro lento ~2-3 ms) en muestras diluídas, estos tiempos de vida fueron para la transición  $^4D_0 \rightarrow ^7F_1$ , y  $^4D_1 \rightarrow ^7F_1$ , respectivamente. Esa disminución entonces, la asignaron a la interacción del par Eu-Eu o Tb-Tb. En el compuesto de gadolinio, las distancias cortas Gd-O fenolato y C-O fenolato la asignaron a covalencia en el enlace Ln-fenolato y que puede facilitar un superintercambio Ln-Ln en los pares lantánidos. Con un ligante similar al anterior (sólo dos de las iminas se sustituyeron por dos aminas alternadamente) se logró obtener

otra estructura<sup>75,74</sup> de un compuesto dimetálico de praseodimio con fórmula  $\text{Pr}_2(\text{L}_n)(\text{NO}_3)_4 \cdot 1.2\text{CH}_3\text{OH}$ , (donde  $n = 4$  nitrógenos amínicos) y un número de coordinación igual al del complejo de gadolinio (N.C.=10); su poliedro de coordinación es un dodecaedro extendido-4A,6B, de simetría  $C_{2v}$  (con distancias Pr-Pr de 4.05 Å y O-O fenolatos = 2.56 Å, puentes Pr-O-Pr = 2.363 y 2.454 Å, porque los dos no son igualmente simétricos y por cierto los más cortos reportados hasta el momento). Todo esto refleja el alto grado de dificultad para obtener compuestos dinucleares macrocíclicos cristalinos. Se encontró que el compuesto  $\text{Tb}_2(\text{L}_n)(\text{NO}_3)_4 \cdot 1.2\text{CH}_3\text{OH}$  fosforece fuertemente (esto es, no se apaga la fosforescencia del ligante macrocíclico sino que hay transferencia de energía ligante- $\text{Tb}^{3+}$ ) y resultó útil en diagnóstico luminiscente biomédico. *El apagado de la emisión fluorescente es una evidencia de interacción metal-metal, ya que esto ocurre cuando existe interacción entre los centros metálicos*<sup>75b</sup>.

Dentro de los estudios de las propiedades magnéticas, se ha reportado sobre la determinación de interacciones de intercambio magnético<sup>72,75</sup>; hasta el momento el más alto es antiferromagnético ( $J = -7.0 \text{ cm}^{-1}$ ) y es el del compuesto  $\text{Pr}_2(\text{L}_n)(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Se ha preparado<sup>71</sup> una serie de compuestos homonucleares y heterobinucleares de lantánidos con ligantes macrocíclicos parecidos a los mencionados con anterioridad, y mediante luminiscencia, microscopía electrónica de barrido, y fluorescencia de rayos-X en los polvos microcristalinos, se logró conocer sobre la posición de los centros metálicos y su entorno químico; así se vió que tanto los homodinucleares como los heterodinucleares tienen todos el mismo ambiente químico, como se dedujo de la similitud que guardaban sus espectros de emisión<sup>71</sup>; también se encontró que en los heterobinucleares no existen puentes tales que pudieran originar una interacción magnética importante entre los dos centros metálicos, en cambio en los homobinucleares aunque pequeña si existe una interacción de más importancia a la de los heterodinucleares, que se refleja en sus dos centros magnéticos. Con otro ligante macrocíclico el *para-ter-butylcalixareno* (donde hay la presencia de 8 grupos OH)



**Fig. 2. Estructura cristalina del complejo macrocíclico dinuclear de gadolinio.**

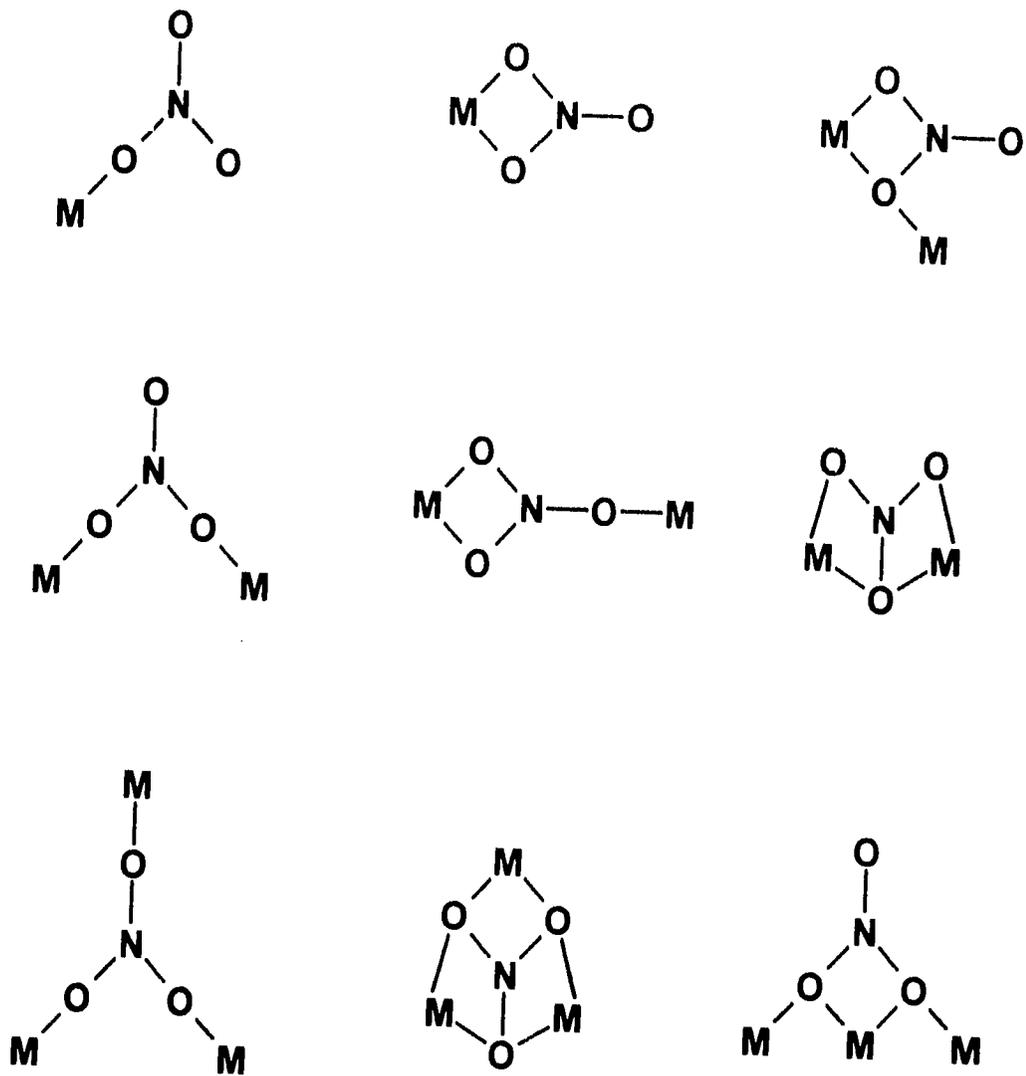
se han preparado los binucleares y se han realizado estudios de luminiscencia y susceptibilidad magnética<sup>7h</sup>. Las transferencias de energía del estado de transferencia de carga al ligante, o del ligante al metal, se manifiestan en los complejos de europio y terbio. El segundo tipo de transferencia induce una fuerte interacción Eu-Eu intramolecular; el mecanismo por el que ocurre es de carácter dipolar. En solución de DMF se ha observado una transferencia de energía eficiente del ligante al terbio en compuestos de esta naturaleza, por lo que el compuesto formado entre el terbio y el calixareno es un interesante marcador luminiscente.

También se han preparado<sup>7i</sup> con este tipo de ligantes además de los complejos homodinucleares, compuestos heterodinucleares y heterotetranucleares en los cuales uno de los átomos no es algún lantánido sino un metal de transición. Aquí se encontraron dos cosas interesantes desde el punto de vista magnético, uno fue un acoplamiento antiferromagnético en el caso del compuesto homodinuclear de gadolinio; en este compuesto el momento encontrado a temperatura ambiental fue de 10.97 MB, este valor es ligeramente más bajo que el esperado para un par de iones  $S = 7/2$  que no están interaccionando (11.17 MB). Estudios a temperatura variable por debajo de la ambiental mostraron una disminución en los valores de  $\chi T$ , y se encontró un valor de 7.96 MB a 4.2 K., la disminución del momento magnético efectivo con la temperatura es indicativo de que los estados con una multiplicidad de espín más bajo son progresivamente poblados a temperaturas más bajas que la ambiental. Este hecho puede ser indicativo de que algunas interacciones magnéticas están operando entre los iones de gadolinio en el complejo, los autores encontraron, una constante de acoplamiento antiferromagnético de  $J = -0.211 \text{ cm}^{-1}$  con un factor de concordancia  $R = 0.011$ . El Hamiltoniano  $H = JS_1S_2$ , se usó para derivar la expresión de la susceptibilidad magnética y usando el procedimiento de mínimos cuadrados para reproducir los datos experimentales, y manteniendo el factor  $g$  con un valor fijo de 1.975 se logró encontrar el valor de  $J$ . Los autores asumieron una distancia Gd-Gd de 3.8 Å, en

comparación con complejos similares, con la finalidad de calcular en la aproximación del punto dipolar un valor de  $0.032 \text{ cm}^{-1}$ , para la interacción dipolar. Los valores obtenidos indican que a través de los átomos que forman puentes entre los iones de gadolinio se establece un mecanismo de acoplamiento de intercambio. Lo segundo interesante fue que se encontró que en los compuestos heterotetranuclear existía, un acoplamiento antiferromagnético entre el Gd-Gd de la unidad tetramérica y que entre el metal de transición y el lantánido se establecía un acoplamiento ferromagnético  $4f-3d$ , este ya se había reportado anteriormente, y es independiente del metal de transición utilizado<sup>72</sup>, por ejemplo, para el caso de cobre-gadolinio el valor de  $J$  es aprox.  $5 \text{ cm}^{-1}$ , este resultado confirma el modelo de polarización de espín propuesto para explicar la interacción magnética en los lantánidos<sup>77</sup>

Se ha observado también una tendencia hacia la formación de complejos poliméricos de cadenas abierta y cerrada cuando en el medio existen grupos nitratos<sup>78</sup> y /o carboxilatos<sup>79</sup>. Los lantánidos forman polímeros importantes con ácidos carboxílicos y en ellos está más que probado la existencia de puentes carboxilatos. En el caso de los nitratos, éstos pueden presentar al menos nueve modos de coordinación<sup>78</sup> (Figura. 2.3) ya que los nitratos pueden coordinar al ion metálico de muchas maneras.

Sólo se sabe de tres especies poliméricas donde los centros metálicos presentan nitratos coordinados, con varios modos de coordinación en la molécula polimérica tridimensional. Un caso específico es un polímero de neodimio que contiene nitratos con muchos modos de coordinación, donde los más importantes son tres. En el  $[\text{Nd}(\text{H}_3\text{dha}_3\text{tren})(\text{NO}_3)_3]_n$ <sup>78</sup> dos átomos de neodimio forman un centro binuclear a través de cuatro grupos nitratos puentes y éstos que están rodeando los centros dinucleares están unidos por los ligantes lineales ( $\text{H}_3\text{dha}_3\text{tren}$ ), para construir un polímero en un arreglo tridimensional (Figura 2.4). Cada átomo de neodimio está coordinado por nueve oxígenos, y la geometría alrededor de cada uno de los iones metálicos es un antiprisma cuadrado con casquete, y la distancia Nd-Nd es de  $4.06 \text{ \AA}$ . En la



**Fig. 2.3 Modos de coordinación de los grupos nitratos.**

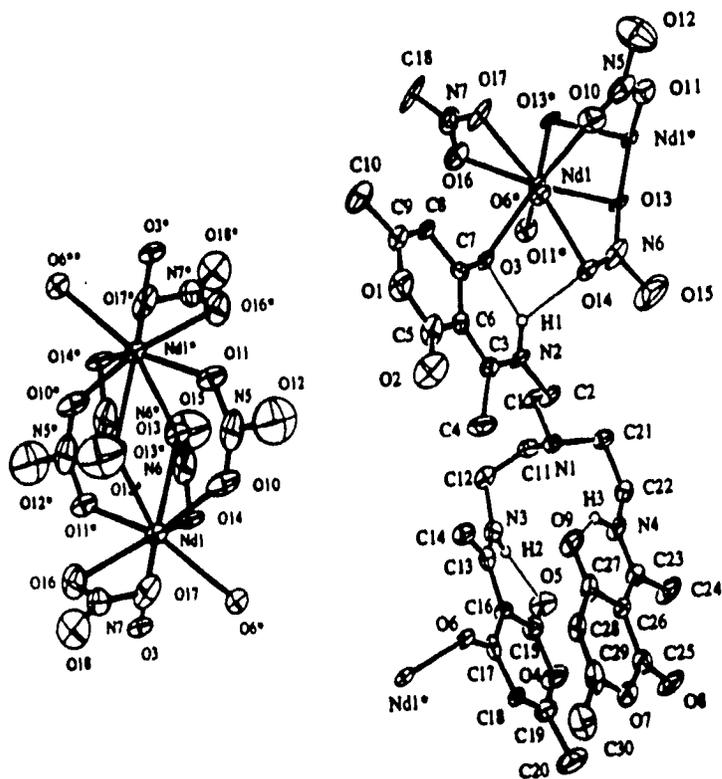


Fig. 2.4 Estructura cristalina del complejo polimérico de neodimio con puentes nitrato.

estructura se encuentra que existen tres clases de ligantes nitratos clasificados en términos de sus modos de coordinación a cada uno de los átomos de neodimio<sup>7a</sup>.

De interés para este trabajo resultó el informado en la literatura<sup>80</sup> sobre un compuesto de plomo dimérico el  $[\text{Pb}(\text{[16]-ano-N}_4)]_2(\text{NO}_3)_2^{2+}$ , Figura 2.5. En este compuesto se propone que cada metal está coordinado a un ligante [16]-ANO-N<sub>4</sub>, formando así cada uno una unidad, y ambas unidades están unidas por dos nitratos puentes, donde los dos nitratos están unidos bidentadamente a un plomo de una unidad, y los mismos monocoordinado y bicoordinado a la otra unidad, de tal manera que su geometría de coordinación es variable, pero se le asignó un número de coordinación de 8. Es interesante señalar aquí que la conformación que tenía el ligante antes de coordinarse prácticamente se conserva.

#### ***4.- Complejos Macromonocíclicos de lantánidos formados con ligantes ionizables del tipo ciclám***

Los complejos de lantánidos empleando un ligante derivado del ciclám fueron los reportados por Desreux<sup>81</sup> en 1980. El ligante utilizado fue el 1,4,7,10 tetraazaciclododecano -N, N', N'', N''' del ácido tetraacético y que en adelante se denominará DOTA (2.1b) en concordancia con la nomenclatura usual de los ácidos poliamino acéticos. Este ligante es uno de los agentes más poderosamente quelatantes de los lantánidos, la constante de estabilidad es de 10 órdenes de magnitud superior a la correspondiente del EDTA. Sin embargo, presenta el inconveniente de que sus complejos se forman con una cinética excesivamente lenta, originada por el comportamiento estereodinámico poco usual de los LnDOTA. Desreux realizó estudios de *rmn* a estos complejos y encontró que a baja temperatura, en el tiempo de la experimentación, los grupos etilénicos eran rígidos y que a temperatura elevada ocurría inversión del anillo con un umbral de energía muy alto tanto para los lantánidos diamagnéticos (La, Lu) como los paramagnéticos (Pr, Eu e Yb). Todos los grupos etilénicos adoptaron la misma conformación a bajas temperaturas. Este

arreglo espacial condujo a un nuevo tipo de simetría dependiente de la temperatura, como pudo observarse en los espectros de *rmn* de los grupos acetatos lábiles. La estructura de los complejos de Eu(III), Pr(III) e Yb(III) con DOTA la dedujo de las magnitudes relativas de los desplazamientos paramagnéticos mostrados por estos complejos. La distancia nitrógeno-lantánido fue de aproximadamente 2.85 Å y el metal no quedó incluido dentro de la cavidad interna del ciclo sino que, se colocó debajo del ciclo, como consecuencia de su rigidez y cavidad pequeña (radio de cavidad = 0.56 Å) con respecto a los radios iónicos de los lantánidos (1.02 a 0.82 Å). ( Fig. 2.6a)

Debido a las características magnéticas de los lantánidos se han utilizado diversos compuestos de ellos como reactivos de desplazamiento<sup>82c, 83b, 84</sup>; los estudios de lantánidos DOTA y análogos<sup>85</sup> por *rmn* multinuclear (<sup>23</sup>Na, <sup>2</sup>H, <sup>17</sup>O y <sup>35</sup>Cl) han demostrado que los complejos LnDOTA reúnen las características necesarias para actuar como reactivos de desplazamientos ya que inducían principalmente, desplazamiento dipolar en los sustratos<sup>85, 83a, b</sup>; se observó que los aductos formados con las moléculas de sustrato eran axialmente simétricos con estequiometría 1:1 (LnDOTA:sustrato) y en un intervalo amplio de pH; con sustratos orgánicos, también actuaron como buenos reactivos de desplazamientos.

Por otro lado, se ha informado<sup>86</sup> el estudio de espectros y tiempos de vida de luminiscencia del Eu(III) formando una gran variedad de complejos entre estos está el EuDOTA, también se evaluó su utilidad como reactivos de desplazamiento acuosos para espectrometría de *rmn*. Este estudio mostró que el complejo formado con DOTA seguía siendo el mejor reactivo de desplazamiento por presentar pequeños desplazamientos de contacto, grandes desplazamientos dipolares y la simetría axial requerida para funcionar como un buen reactivo de desplazamiento, por las mediciones de luminiscencia se dedujeron los números de agua de coordinación y los desdoblamientos del campo cristalino, que son los que gobiernan los desplazamientos de contacto y dipolar y la simetría de los complejos de europio.

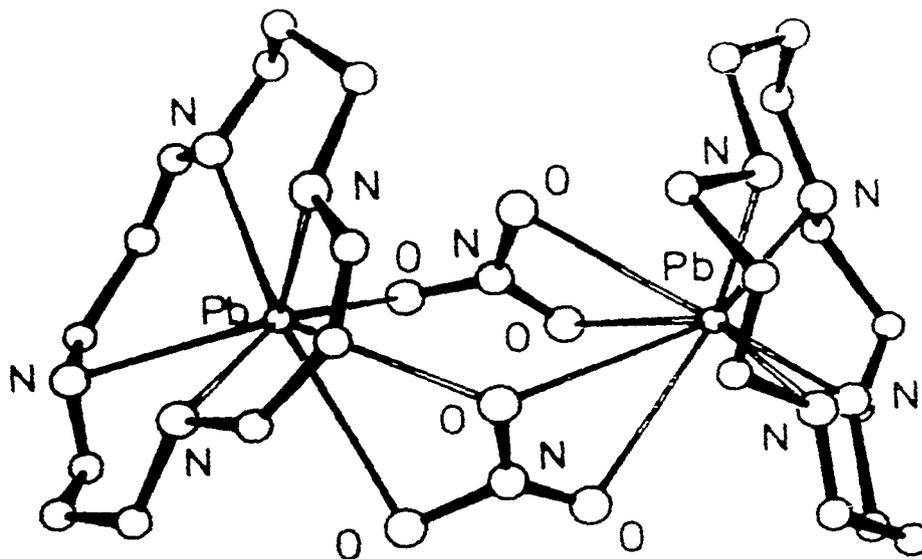
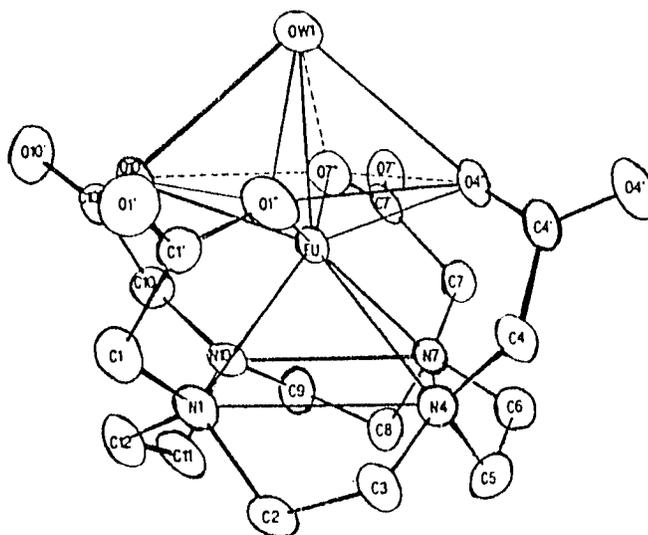
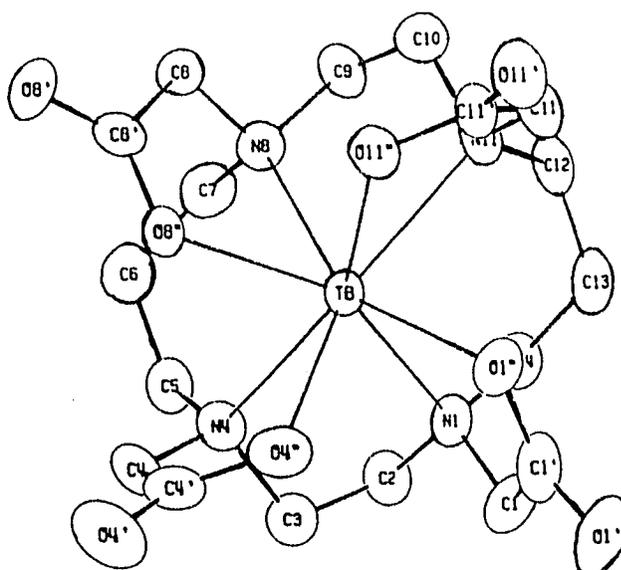


Fig. 2.5 Estructura del complejo dimérico de plomo, formado con el ligante [16]-ANO-N<sub>4</sub>,  $[\text{Pb}([\text{16}]\text{-ANO-N}_4)_2(\text{NO}_3)_2]^{2+}$ .



**Fig. 2.6 a Estructura cristalina del complejo Eu DOTA**



**Fig. 2.6 b Estructura cristalina del complejo Tb TETA**

Albin y colaboradores<sup>87</sup> estudiaron exclusivamente el EuDOTA por espectroscopía de excitación luminiscente, emisión y tiempo de vida, usando una técnica láser pulsada, este estudio confirmó la naturaleza axialmente simétrica esperada del componente en solución, y reveló que  $1.2 \pm 0.4$  moléculas de agua se coordinaban al ion Eu(III) en el complejo. Spirlet y colaboradores<sup>88</sup> informaron la relevancia en los estudios de *rnm* del comportamiento conformacional de los complejos lantánidos formados con el ligante DOTA así como, la estructura molecular y cristalina del sodio acuato (DOTA) tetrahidrato de europio(III). Los estudios de *rnm* indicaron que la estructura en solución del complejo era idéntica a la estructura determinada por difracción de rayos X (Fig. 2.6a) en el estado sólido, y que el complejo era excesivamente rígido e inerte y axialmente simétrico, esta característica rara vez había sido encontrada en la química de coordinación de los lantánidos, ya que estos metales por lo general formaban complejos altamente lábiles en solución<sup>88</sup>. El NaEuDOTA mostró ser un buen reactivo de desplazamiento. Estos mismos investigadores posteriormente<sup>89</sup> determinaron la estructura de un complejo de terbio pero usando el ligante TETA. En este complejo, el ion Tb(III) presentó un número de coordinación de 8 y estaba completamente encapsulado por el macrociclo y enlazado a los cuatro átomos de nitrógeno y los cuatro grupos carboxílicos del ligante, en este caso no se encontró alguna molécula de agua enlazada al metal y el poliedro de coordinación fue la de un dodecaedro fuertemente deformado, con un eje de simetría  $C_2$  pasando a través de los puntos medios de los átomos de nitrógenos y oxígenos coordinados. Las estructuras altamente distorsionadas habían sido encontradas, solamente en el caso de complejos poliméricos<sup>90</sup> de lantánidos. En estas estructuras poliméricas, los ligantes están enlazados a varios iones metálicos, que explican la distorsión fuerte del poliedro de coordinación (Figura 2.6b). El TbTETA, entre los complejos monoméricos, presenta esta estructura, poco usual por los requerimientos estéricos del ligante. Un estudio comparativo con el EuDOTA mostró que el tamaño más grande de la cavidad interna del

macrociclo TETA no influye mucho en las distancias metal-átomo donador, sin embargo, es más flexible e incluye al ion terbio de una manera más efectiva y por lo tanto influye en el número de agua de hidratación, como se encontró en los compuestos:  $\text{Na}^+[\text{TbTETA}] \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot 1/2\text{NaCl}$ ;  $\text{Na}^+[\text{EuDOTA} \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Las características paramagnéticas de los lantánidos aunadas a la estabilidad en medios acuosos y orgánicos de sus complejos, permiten su uso como agentes de relajamiento para espectroscopía de *rmn* en solventes orgánicos polares o soluciones acuosas<sup>91</sup> y en el estudio de órganos internos (riñón, hígado, cerebro, etc.) por imágenes *rmn*, ya que estos agentes son fijados selectivamente por los órganos y permiten modificaciones de contraste debido a la presencia de los elementos paramagnéticos que modifican el tiempo de relajamiento<sup>92</sup>, en este último uso el ligante debe ser biológicamente activo o estar acoplado a una molécula biológicamente activa.

La espectroscopía de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C ha permitido adquirir conocimientos sobre las propiedades en solución de complejos lantánidos usualmente rígidos, por ejemplo del tipo LnTETA<sup>93</sup>. La coordinación de lantánidos por macrociclos poliaminopolicarboxílicos, da origen a la formación de complejos de lantánidos más altamente estables, como fue probado por estudios potenciométricos<sup>92</sup> y que es consecuencia de los factores estéricos. Con Eu, Tb y Lu los complejos DOTA fueron los más estables; con Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er e Yb los TETA fueron menos estables, prácticamente del orden encontrado para los complejos formados con el ligante lineal EDTA.

El estudio de complejos de gadolinio como agentes de contraste<sup>94</sup> y el uso alternativo de GdDOTA en lugar de GdDTPA como agente de relajamiento para espectroscopía de imagen *rmn* se ha continuado, en el último caso<sup>95</sup> se comprobó por estudios de estabilidad en sueros que el GdDOTA era más estable que el GdDTPA.

Cacheris y colaboradores<sup>96</sup> realizaron un estudio termodinámico para conocer las constantes de estabilidad, manteniendo constante el ligante(DOTA) y variando el ion lantánido, encontraron que hay un incremento lineal en la estabilidad

del complejo con el incremento en el radio iónico del lantánido.

Los estudios de compuestos tetraaza de gadolinio y en especial del ligante DOTA continúan y la mayoría son relativos a su empleo como agentes de contraste<sup>97</sup>. También se han estudiado experimentalmente las propiedades farmacocinéticas y farmacológicas del GdDOTA<sup>98a</sup>, se encontró que no se acumulaba en ningún órgano y que desaparecía rápidamente con vida media corta, con el tamaño e hidrofilia con que se elimina por las vías urinarias, este complejo resultó 85% menos tóxico que el GDTPA, esto se debe a la más alta especificidad de DOTA por el Gd que el DTPA, y su cinética de disociación muy lenta, también influye la osmolalidad más baja de DOTA con respecto a DTPA. Las características farmacocinéticas y la muy baja toxicidad de GdDOTA meglubina que fue la molécula activa unida a GdDOTA, prueban que es conveniente para su administración in vivo u oral en humanos. También<sup>98b</sup> se informó la síntesis de GdDOTA-propilamida como un modelo de una proteína conjugada. Se encontró que al igual que su padre DOTA, el ligante con el grupo propilamida forma complejos con Gd(III) pero más lentamente y a temperatura ambiental, y con menor estabilidad, ambos compuestos contienen una molécula de agua en la primera esfera de coordinación del Gd(III) pero el tiempo de correlación electrón-espín es más corto en el compuesto GdDOTA-propilamida, su empleo como agente de contraste también es muy útil, de hecho en los últimos diez años, se ha estudiado una gran cantidad de complejos tetraaza de lantánidos del tipo DOTA Y TETA con diversos sustituyentes, así como ciclos del mismo tipo pero con mayor número de nitrógenos en la cadena macrocíclica con mayor o menor número de sustituyentes ionizables o no<sup>98-108</sup>, para fines de diagnóstico, biológicos y farmacológicos.

Hasta el momento, con el ligante 1,5, 9, 13 tetraaza ciclohexadecano ([16]-ANO-N<sub>4</sub>) o 16-ciclam (Fig. 2.1a), y con el ligante N, N', N'', N'''-1,5,9,13-tetraazaciclohexadecano del ácido tetraacético, H<sub>4</sub>ETA (Fig. 2.1b), no se ha informado en la literatura química, algún complejo con lantánidos.

## 2.7.- Propiedades magnéticas y espectroscópicas de compuestos de lantánidos.

### 1.- Generalidades

La estructura electrónica de los iones lantánidos en los complejos<sup>109</sup> está gobernada principalmente por dos factores importantes: *Un fuerte acoplamiento espín-órbita y un desdoblamiento de campo cristalino muy pequeño.* La primera característica refleja un número atómico grande ( $Z$ ), mientras que la segunda, la contracción de los orbitales  $4f$ . Las magnitudes relativas de las perturbaciones que actúan sobre los orbitales  $f$  degenerados de los lantánidos son:

*Repulsión electrón - electrón > acoplamiento spin-órbita > desdoblamiento del campo cristalino  $\approx (kT)$*

**Acoplamiento espín-órbita.**- La interacción entre el momento angular total de espín y el momento angular orbital total de un electrón da origen a lo que se denomina *acoplamiento espín-órbita*. Para estas interacciones, dependiendo de la fuerza de este efecto, pueden aplicarse **dos modelos de acoplamiento vectorial** diferentes. Para los elementos más ligeros, en los cuales los efectos de acoplamiento espín-órbita son relativamente pequeños, el modelo de *acoplamiento Russell-Saunders* proporciona una buena aproximación de las interacciones. En este esquema de acoplamiento, los vectores individuales  $s$  se suman para formar  $S$  ( $S = \sum s$ ), y los vectores individuales  $l$ , se suman para formar  $L$  ( $L = \sum l$ ); entonces, se dice que  $L$  y  $S$  son "buenos números cuánticos". Este modelo describe exactamente a los momentos angulares. El momento angular total,  $J$ , es la suma vectorial de  $L$  y  $S$  ( $J = L + S$ ). Para elementos pesados, tales como los de la serie de los actínidos,  $L$  y  $S$  "no son buenos números cuánticos", pero  $J$  permanece como una descripción exacta del momento angular total. Estos, y los elementos más pesados, se describen mejor usando el modelo de *acoplamiento jj*. En este caso, el momento angular total de cada electrón,  $j$ ,

se calcula primero ( $j = s + 1$ ) y la suma vectorial de todas las  $j$  da  $J$  ( $J = \sum j$ ) para las especies.  $J$  y  $j$  se asocian con los números cuánticos  $J, M_J$  y  $j, m_j$  y con los operadores  $\hat{J}$  y  $\hat{j}$ , respectivamente.

$$M_J = |L+S|, |L+S| - 1, \dots, |L-S| + 1, |L-S|.$$

Los lantánidos tienen números atómicos intermedios y son mejor descritos por una combinación de los dos modelos. Esto contribuye substancialmente a la complejidad de los cálculos. De hecho, las funciones de onda de los lantánidos son designadas con la notación de acoplamiento  $jj$ , pero dada su complejidad, se usa comúnmente el modelo Russell-Saunders para tratar la configuración electrónica  $4f^n$  en una primera aproximación; por ejemplo, se usan sus símbolos de términos como  $^{(2S+1)}L$ , para etiquetar a los estados de energía de los lantánidos, aunque no los describen exactamente<sup>1</sup>.

Los espectros de absorción de los iones lantánidos reflejan las consideraciones antes mencionadas. Se han observado generalmente transiciones entre configuraciones  $4f^n$  de diferentes  $J$ , que dan origen a espectros con picos excesivamente agudos, casi como líneas, en las regiones visibles y de UV cercano. La contracción de los orbitales  $4f$  impide su participación en el enlace y provoca el escaso desplazamiento de los diversos estados electrónicos excitados, con respecto a los estados electrónicos basales, lo que a su vez, da lugar a un buen traslape *Franck-Condon*. La intensidad relativamente baja de las absorciones  $f-f$  ( $\epsilon = 0.5$ ) refleja transiciones prohibidas tipo *Laporte*, que sólo llegan a ser débilmente permitidas al través del campo cristalino pequeño que perturba la simetría. La presencia del campo cristalino frecuentemente se manifiesta, por sí mismo, en el desdoblamiento de las bandas de absorción. Las energías y las intensidades de las líneas espectrales  $f-f$  son sólo ligeramente sensibles al cambio en el ligante. En los complejos de lantánidos, además de las transiciones  $f-f$ , hay evidencia de la transferencia de carga ligante  $\Rightarrow$  metal.

Los complejos de los lantánidos medios (Sm, Eu, Tb) frecuentemente exhiben una fuerte luminiscencia por radiación

ultravioleta, porque estos iones provocan la extinción de los estados electrónicos excitados del ligante (probablemente triplete) con la subsecuente emisión luminosa, cuando los iones regresan a su estado basal.

Las propiedades magnéticas de los iones lantánidos se estudian en términos de la naturaleza cuasi-libre del ion, de la estructura electrónica y del gran acoplamiento espín-órbita. Con las excepciones del  $\text{Eu}^{3+}$  y del  $\text{Sm}^{3+}$ , la separación entre los niveles  $J$  es mucho mayor que  $kT$  y, como el momento angular orbital no es eliminado por el campo cristalino, las propiedades magnéticas generalmente obedecen a las ecuaciones del ion libre<sup>109,110</sup>; esto es, se utiliza el mismo sistema de ecuaciones que cuando el ion metálico no está formando complejos.

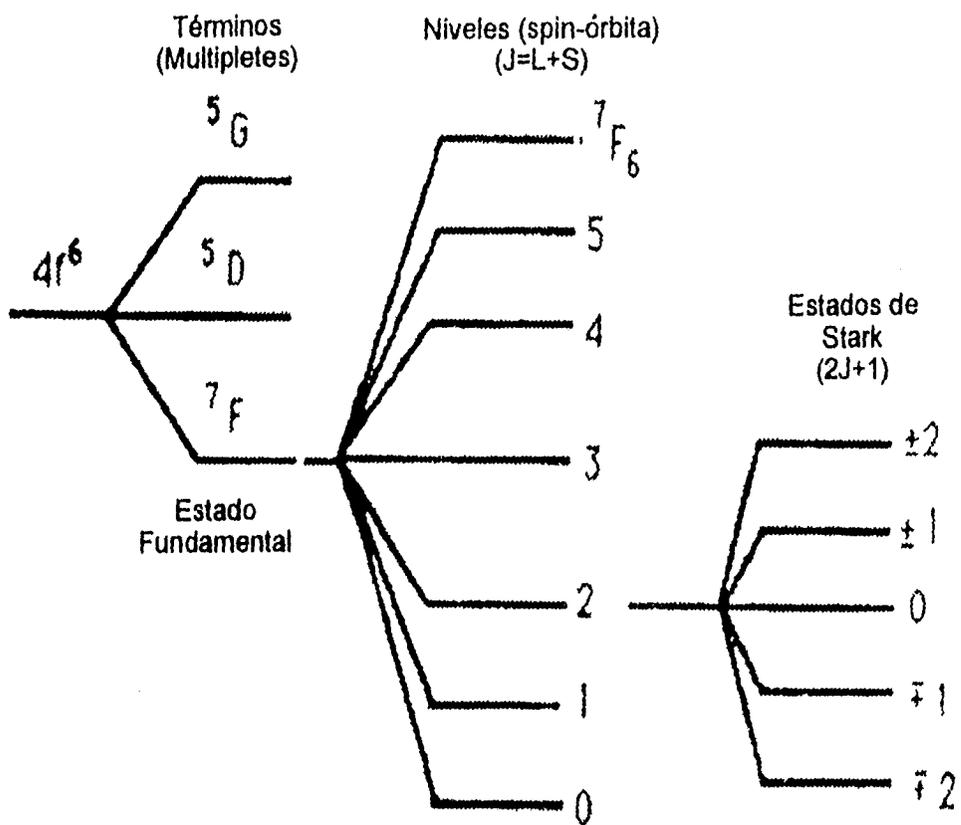
La susceptibilidad magnética, la espectroscopía de resonancia de espín electrónico (rpe) y la resonancia magnética nuclear (rmn) son muy útiles en el estudio de los complejos de lantánidos; por ejemplo, los espectros de rmn de los complejos con iones paramagnéticos ( $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Pr}^{3+}$  principalmente) presentan grandes desplazamientos con respecto a las resonancias de los ligantes libres. Un estudio teórico detallado de éstos, conduce al conocimiento de las estructuras electrónicas y moleculares de tales compuestos. En la serie lantánida sólo el  $\text{La}^{3+}$  y el  $\text{Lu}^{3+}$  son diamagnéticos y del  $\text{Ce}^{3+}$  al  $\text{Yb}^{3+}$  son paramagnéticos.

En la Figura 2.7. se presentan, esquemáticamente, las perturbaciones que actúan sobre los orbitales- $f$  degenerados de los lantánidos, para el caso específico del  $\text{Eu}^{3+}$ .

## **2.- Luminiscencia en compuestos de lantánidos.**

La espectroscopía de luminiscencia es ampliamente utilizada en la elucidación de estructuras moleculares de compuestos de coordinación, tanto en el estado sólido como en solución, en el estudio de sitios en sistemas catalíticos, y de otras matrices inorgánicas, así como en el estudio de estructuras biomoleculares, entre otros<sup>111</sup>.

Entre los iones metálicos conocidos como esenciales para las estructuras biológicas y su función, ninguno es luminiscente



**Fig. 2.7** Representación esquemática de las perturbaciones que actúan sobre los orbitales- $f$  de los lantánidos (caso específico del  $\text{Eu}^{3+}$ ).

bajo las condiciones en que se llevan al cabo los estudios. Las excepciones más prominentes del comportamiento no luminiscente de iones metálicos son el  $\text{Eu}^{3+}$  y el  $\text{Tb}^{3+}$ .

La luminiscencia de los iones lantánidos<sup>112</sup>, ha sido trascendente por sus peculiares características, tales como los tiempos de vida larga y las bandas de emisión como líneas, que los hacen únicos entre las especies luminiscentes. Puede inferirse de lo expuesto en las secciones anteriores, que estas características se deben básicamente a que el estado excitado de emisión y el fundamental tienen la misma configuración electrónica  $f^n$ ; y además, a que los orbitales  $f$  están protegidas del medio por los electrones  $s$  y  $p$ . Ahora bien, esto es lo que generalmente se sabe, pero una revisión exhaustiva sobre las propiedades luminiscentes, de los compuestos de coordinación de lantánidos muestra que no necesariamente se requieren de las peculiaridades antes dichas, para que el espectro de luminiscencia de un compuesto pueda ser interpretable y útil. De hecho, la información que da un espectro no típico y un tiempo de vida corto, por ejemplo de compuestos de coordinación de europio, pone de manifiesto la versatilidad de la técnica de luminiscencia en la caracterización y estudio de compuestos de lantánidos en forma de polvos policristalinos y poliméricos<sup>1</sup>, en el estado sólido y en solución.

En la Figura 2.8, se da el mecanismo de transferencia de energía para explicar la fluorescencia en complejos de lantánidos<sup>1,63,113</sup>.

Dentro de la serie de los iones lantánidos, los más luminiscentes son los cuatro siguientes:  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Dy}^{3+}$ ; pero también luminiscen aunque con mucho menos intensidad los de  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ , e  $\text{Yb}^{3+}$ .

Los complejos de los primeros cuatro muestran fuerte fluorescencia del ion, y fluorescencia y fosforescencia molecular débiles. Estas características indican una transferencia eficiente de energía, del nivel triplete al ion, y una desactivación norradiativa de éste, relativamente menos pronunciada. Esa transferencia eficiente se atribuye a que en estos iones el nivel resonante tiene una energía

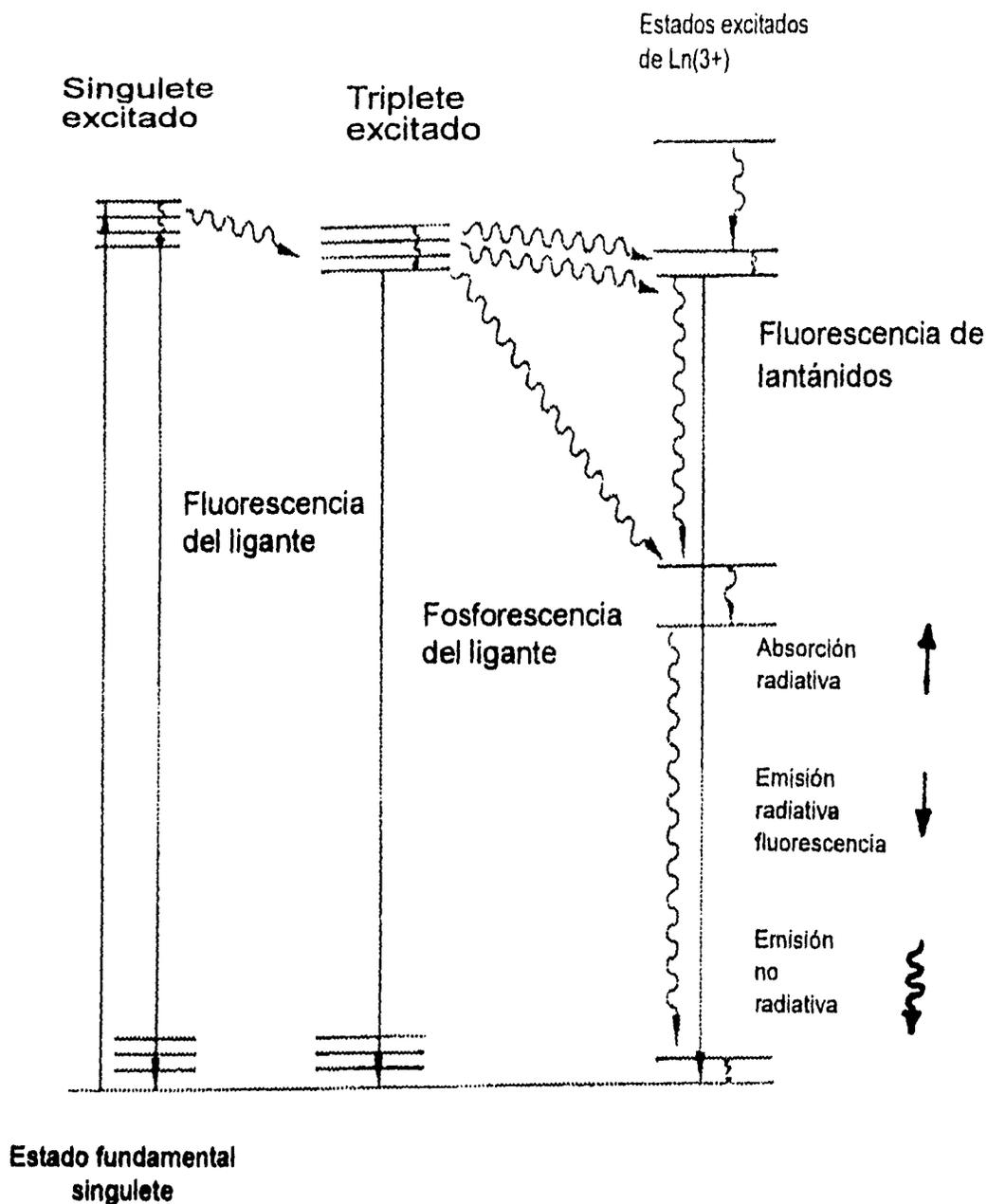
cercana a la del nivel triplete, y la desactivación no radiativa al hecho de que los niveles de energía, entre ellos, están lo suficientemente espaciados, para que la transición resonante se promueva y haya fluorescencia. Por eso, los estudios de fluorescencia han sido realizados principalmente con los complejos de estos iones, de los cuales, los de europio y terbio son hasta el momento los más estudiados.

Los espectros de emisión de los complejos de  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Dy}^{3+}$  surgen de transiciones radiativas entre los niveles de energía de sus configuraciones electrónicas  $4f^n$ . En la ausencia de cualquier interacción entre los  $n$  electrones, los niveles están degenerados. La repulsión coulombica interelectrónica, sin embargo, remueve la degeneración y los niveles se desdoblan, quedando separados por aproximadamente  $20,000 \text{ cm}^{-1}$ . El siguiente desdoblamiento es el debido a la interacción espín-órbita y es del orden de  $1000 \text{ cm}^{-1}$ . Los espectros de los iones lantánidos, especialmente en estado trivalente, se han estudiado extensamente y en la Figura 2.9 se dan los diagramas de sus niveles de energía<sup>11b,63,114</sup>.

### 2.1 Luminiscencia de los iones (III) de europio y terbio.

Estos iones, en matrices cristalinas o polvos y en compuestos en solución son los más estudiados ópticamente. Las configuraciones  $4f^6$  del europio(III) y  $4f^8$  del Tb(III) son desdobladas por la repulsión interelectrónica en los **términos espectroscópicos**  $119^{(2S+1)}\Gamma$ , donde  $\Gamma = S, P, D, F$  si el número cuántico  $L$  es igual a  $0, 1, 2, 3$ . La interacción espín-órbita, además, desdobla estos términos en **niveles espectroscópicos**  $295^{(2+1)}\Gamma_J$ , con  $L-S \leq J \leq L+S$ . Los estados fundamentales están dados por las reglas de Hund<sup>115</sup> y para los iones, Eu(III) y Tb(III), el término con la energía más baja es  $^7F$  y los niveles del estado fundamental son  $^7F_0$  y  $^7F_6$ , respectivamente<sup>1</sup>.

La transición por emisión ocurre de los primeros estados excitados a los del estado fundamental y dependiendo del ion lantánido, pueden participar todos o algunos de los estados



**Fig.2.8 Diagrama de niveles de energía para complejos de lantánidos donde se muestra transiciones del ligante e iones metálicos en estados excitados (mecanismos de transferencia de energía radiativa).**

fundamentales. Para los compuestos de Eu(III) los espectros de luminiscencia están asociados con las transiciones de  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J= 0-4$ , algunas veces 0-6). Las líneas más fuertes de ese espectro son las observadas en los intervalos de la transición  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,2,4}$ , donde se incluye la transición **hipersensible**  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ; pero también son importantes las transiciones de los  ${}^5D_{1,2,3}$ . En el estado sólido, se observan líneas fuertes provenientes de estos niveles y que son débiles ( ${}^5D_1$ ) o apagadas ( ${}^5D_{2,3}$ ) en solución. Los complejos de Tb(III) presentan siete transiciones  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J = 0-6$ ) pero la principal emisión ocurre invariablemente en el intervalo espectral  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ . La luminiscencia del Tb(III) es sensible a la naturaleza de los ligantes enlazados, especialmente en las transiciones  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_{6,4,2}$  pero no pueden ser usadas para probar la estructura de los complejos debido a la degeneración del  ${}^5D_4$ . Las transiciones  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_{3,5}$  tienen un fuerte carácter dipolar magnético.

Los tiempos de vida de luminiscencia del nivel  ${}^5D_0$  del Eu(III) están en el intervalo de 0.1-1.0 ms en soluciones acuosas, son más largos en soluciones no acuosas (mayores que 2-2.5 ms) y aún más largos en solventes deuterados, de 4-4.5 ms. En el estado sólido el tiempo de vida puede ser tan largo como de 5-6 ms. El nivel  ${}^5D_1$  tiene un tiempo de vida mucho más corto  $< 0.05$  ms y depende fuertemente de la temperatura, lo que no es el caso del tiempo de vida del nivel  ${}^5D_0$ . Los tiempos de vida del nivel  ${}^5D_4$  del Tb(III), de 0.4-5 ms, son más largos que los del  ${}^5D_0$  del Eu(III), en soluciones acuosas y son insensibles a la temperatura.

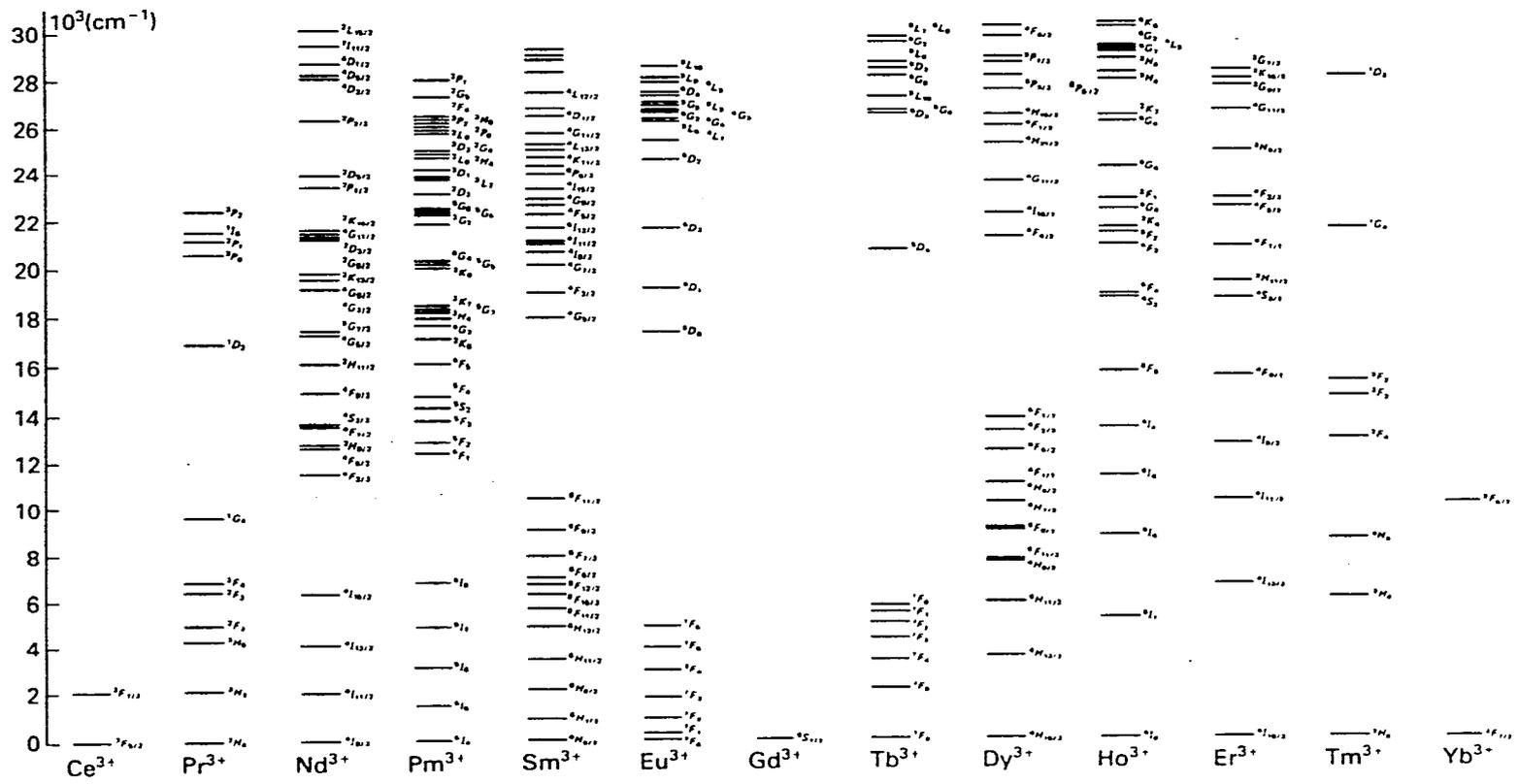
## 2.2 Aplicaciones de la luminiscencia de los iones lantánidos en pruebas estructurales, en química de coordinación en el estado sólido. Caso del europio(III).

La sensibilidad del Eu(III) como una prueba estructural es realmente sorprendente. Holz y Thompson<sup>116</sup>, encontraron dos sitios distintos aunque químicamente muy similares mediante el espectro de luminiscencia a 77 K, de un cristal único del aducto nonacoordinado del tris(dipivaloilmetanato) de europio (III), con la 2,2': 6',2''-terpiridina,  $[\text{Eu}(\text{DPM})_3(\text{terpi})]$ . En

el espectro observaron que la transición  ${}^3D_0 \rightarrow {}^7F_1$  contenía seis componentes, provenientes de dos centros metálicos emisores. Las características del complejo con varios componentes en la región de 570 a 630 nm, resultó consistente con un medio de baja simetría alrededor del ion metálico. El estudio de difracción de rayos -X reveló la existencia de dos isómeros en la celda unitaria, con variaciones pequeñas en los ángulos de enlace y en las distancias.

También se ha realizado una gran variedad de estudios en complejos macrocíclicos del tipo criptatos, coronatos y podatos que dieron información relevante sobre su estructura. En aductos de nitratos de lantánidos con ligantes coronandos encontraron notorias diferencias estructurales, cuando ese aducto era del tipo 4:3. En el caso de complejos 4:3 de europio (4Eu:3L) con el ligante 18C6 (anillo de 18 miembros y 6 átomos donadores de oxígeno), (L), los espectros de emisión y de excitación indicaron el número y el tipo de los cationes y los aniones del compuesto. Con este ligante se comprobó que en el compuesto  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2 \text{L}]_3 [\text{Eu}(\text{NO}_3)_6]$ , hay dos especies catiónicas muy similares y una aniónica.

Del espectro de emisión, la transición  ${}^3D_0 \rightarrow {}^7F_1$  señala la presencia de por lo menos tres especies diferentes emitiendo simultáneamente, porque presenta tres grupos de señales bastante bien definidas. Ellos observaron que la transición  ${}^3D_0 \rightarrow {}^7F_0$  era tan débil que no les permitía comprobar esto último, y por esa razón estudiaron el espectro de excitación  ${}^3D_0 \leftarrow {}^7F_0$  a 77 K, donde encontraron tres bandas anchas. En este espectro se encontró, además, que una de las bandas estaba muy separada de las otras dos y ésta fue asignada a la especie hexanitrato, con base en las evidencias de carga formal total, de los ligantes enlazados<sup>1</sup> al ion Eu(III), y de otros compuestos ya estudiados, que contenían aniones del tipo  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$ . Las otras dos bandas, con diferente intensidad, correspondieron a tres centros luminiscentes, dos de los cuales eran iguales. El espectro de excitación de alta resolución a 4.2 K permitió corroborar lo antes dicho. Estos estudios permitieron superar los resultados obtenidos por difracción de rayos-X, ya que mientras esta técnica rinde un promedio figurado de las moléculas en microcristales, los



**Fig. 2.9 Energías de los niveles de los lantánidos en estado de oxidación 3+.**

estudios de luminiscencia son capaces de identificar moléculas que tienen conformación diferente a la adoptada por los otros.

### **3.- Propiedades magnéticas**

La susceptibilidad magnética es una propiedad extensiva, por lo que antes de 1950 las investigaciones del magnetismo de los lantánidos prácticamente se dirigió hacia su estudio como materiales magnéticos concentrados y diluídos. Fue justamente en esa época, cuando se desarrolló y estableció la teoría para entender el comportamiento magnético de los lantánidos. Sin embargo, dado el grado de avance en la tecnología y la ciencia, esta teoría resulta actualmente un poco limitada para entender las características magnéticas de los nuevos materiales, como son por ejemplo, los compuestos de coordinación de lantánidos. De hecho, el potencial de las características magnéticas de los lantánidos ha ido explotándose muy lentamente. Después de los años cincuenta, con el desarrollo de las resonancias magnética nuclear y electrónica, y los equipos sofisticados para estudiar el magnetismo en volumen, se ha logrado avanzar en el estudio de las propiedades magnéticas de los lantánidos; ésto ha permitido ampliar el campo de su aplicación en diferentes áreas de la ciencia y la tecnología. Sin embargo, aún falta aplicar bien algunos aspectos de la teoría, ya que los estudios magnéticos en compuestos novedosos de lantánidos no se han podido interpretar completamente con esa teoría. Una de las consideraciones más importantes en los estudios magnéticos es la de tomar en cuenta la naturaleza, no del todo impenetrable, de los orbitales- $f$  de los lantánidos; esto es, sacar la naturaleza de su enlace de la caja del modelo iónico y considerar al modelo  $jj$  en cualquier cálculo, en lugar del Russell-Saunders. En resumen, usar lo menos posible aproximaciones para los cálculos teóricos; el trabajo no es fácil, pero podría ganarse mucho.

En los últimos años, el estudio de las propiedades magnéticas de los lantánidos se ha enfocado hacia la interacción magnética entre centros homonucleares y heteronucleares, de

sus compuestos no magnéticamente diluïdos<sup>71-74,59</sup>. De hecho, últimamente se ha investigado de una manera limitada, el comportamiento magnético de los compuestos de lantánidos propiamente dichos, y lo que más se ha estudiado son las propiedades magnéticas en matrices o compuestos del tipo de los superconductores<sup>117, 118</sup> por susceptibilidad magnética, magnetización o resonancia paramagnética electrónica (*rpe*). Mediante esta última, se han estudiado cristales únicos<sup>119,120</sup> dopados con lantánidos, compuestos de fosfatos de lantánidos del tipo monacita impurificados con gadolinio, compuestos<sup>121,122</sup> de  $\text{Eu}^{2+}$ , la presencia de radicales libres en compuestos del tipo de los ftalocianinatos<sup>123-125</sup> y los porfirinatos<sup>126-128</sup> y aunque no muy ampliamente, el comportamiento magnético de compuestos dimetálicos<sup>129,130</sup>.

Una limitante para el estudio de las propiedades magnéticas de los lantánidos es que se requiere trabajar a la temperatura del helio líquido o aún más baja. Sin embargo, el efecto del paramagnetismo de los compuestos de lantánidos en sustratos orgánicos, principalmente<sup>1,131-133</sup> en inorgánicos<sup>85</sup>, así como en el ligante mismo del complejo,<sup>1,81,85,134-136</sup> abrió un campo nuevo en cuanto al estudio de sus propiedades magnéticas, tal como se verá en la sección siguiente. De hecho, la resolución de problemas estructurales electrónicos, al nivel más alto de sofisticación en los complejos moleculares de los metales de transición, tierras raras y actínidos, por las técnicas magnéticas, representan el área más prolífica de la investigación magnetoquímica.

### *3.1.- comportamiento magnético*

Faraday<sup>110</sup> demostró que toda la materia es magnética en un sentido o en otro, ya que es atraída o repelida por un campo magnético. Ahora se sabe que la primera categoría abarca el paramagnetismo y el ferromagnetismo y la última corresponde al diamagnetismo. El mismo estableció las leyes de inducción que gobiernan la relación entre electricidad y magnetismo, y además, visualizó la relación cercana entre el magnetismo y la naturaleza de la radiación electromagnética. Sus experimentos sobre el efecto de un campo magnético sobre el

planos de la luz polarizada fueron infructuosos debido a las limitaciones experimentales de su tiempo; a pesar de esto, plantaron la semilla para el subsecuente descubrimiento del efecto Zeeman, el cual, a su vez, permitió las investigaciones sobre la *rmn* y la *rpe*.

La historia de la teoría del magnetismo es fascinante y ha sido revisada por Stoner Bhatnager y Mathur, este último introdujo el término "magnetoquímica". Las teorías de Langevin, Honda, Oxley y Stoner establecieron las bases actuales para una interpretación cuantitativa de las propiedades magnéticas de los átomos, en términos de la estructura electrónica.

G.N. Lewis en 1916 demostró las relaciones entre el magnetismo, los electrones, la valencia, y el enlace químico. Estas relaciones fundamentales constituyen la base para las interpretaciones químicas de la susceptibilidad magnética. Las contribuciones teóricas hechas desde 1930 por Van Vleck, Néel, Anderson, Slater, Goodenough, Griffith y Figgis y los trabajos magnetoquímico de Pauling, Selwood, Klemm, Nyholm, Dorfman, J. Lewis y otros, son de trascendental importancia en la actualidad. También P. Curie, P. Pascal y Pacault ocupan una posición única en la historia de la magnetoquímica. De hecho, las aplicaciones de la ley de Curie-Weiss al estudio del paramagnetismo y de las constantes de Pascal al diamagnetismo son las responsables del desarrollo temprano de la magnetoquímica.

### **3.1.1 Tipos comunes de comportamiento magnético<sup>10</sup>.**

La susceptibilidad magnética puede considerarse, en general, como el punto hasta el cual una sustancia es susceptible de sufrir magnetización inducida, en presencia de un campo magnético externo. Los dos tipos de comportamiento magnético más comunes son el diamagnetismo y paramagnetismo simples, aunque también dependiendo del sistema puede incluirse o no en esta categoría al ferromagnetismo.

#### **3.1.1.1.-Diamagnetismo de sistemas simples.**

Se dice que una sustancia es diamagnética cuando causa una

reducción en las líneas de fuerza del campo magnético aplicado. El diamagnetismo es equivalente a la producción de un flujo magnético de la substancia, en una dirección opuesta al campo. Así, si una substancia se coloca en un campo no homogéneo, la substancia se mueve a una región más baja en energía del campo, y el efecto neto se manifiesta como una repulsión. Por esta razón, las susceptibilidades de las substancias diamagnéticas resultan con un signo negativo y las susceptibilidades másicas son usualmente del orden de  $1 \times 10^{-6}$  unidades cgs.

La susceptibilidad diamagnética es independiente de la temperatura y del campo aplicado, por eso, los cambios importantes en este parámetro con la temperatura, en la mayoría de los casos pueden ser atribuidos, a cambios en la estructura química o física del material.

En materiales diamagnéticos, todos los espines electrónicos están apareados, así es que no hay un momento magnético resultante y  $\mu=0$ . Así, la susceptibilidad diamagnética débil ( $-1 \times 10^{-6}$  unidades cgs) tiene que ser considerada como una manifestación de un efecto electromagnético inducido por el campo externo, sobre los movimientos orbitales de electrones de espín apareado. Aunque el diamagnetismo es una propiedad universal, en el sentido de que todos los átomos experimentan efectos inducidos, como una consecuencia del movimiento orbital de sus electrones, esta propiedad puede ser fácilmente enmascarada en los sistemas por los momentos permanentes que surgen de los espines desapareados de electrones.

#### 3.1.1.2.-Paramagnetismo normal de sistemas simples.

En compuestos paramagnéticos, la permeabilidad es mayor que 1, ( $\mu > 1$ ) y se provoca un incremento en la densidad de las líneas de fuerza del campo. Así, la intensidad de magnetización  $I$ , y las susceptibilidades ( $\chi$  y  $\chi_M$ ) son todas positivas. Esto significa que la substancia está produciendo un flujo magnético en la misma dirección que el campo aplicado, y que ésta, cuando se coloca en un campo no homogéneo, tiende a moverse a regiones más altas del campo produciéndose así una atracción entre los dos. Las

susceptibilidades resultan entonces con un signo positivo. El paramagnetismo ocurre en iones de metales de transición, lantánidos, actínidos, así como también en los radicales libres. Con materiales paramagnéticos, la intensidad de magnetización  $I$ , es directamente proporcional al campo aplicado. Así, la susceptibilidad es independiente del campo  $H$ ; pero varía de manera inversamente proporcional con la temperatura. Este comportamiento puede entenderse asumiendo que cada átomo o molécula actúa como un dipolo magnético intrínseco o como una barra magnética microscópica que cuando se colocan en un campo, experimentan un viraje o efecto de alineación y además el viraje se cuantiza en el espacio, de tal manera que se asume un número limitado de orientaciones con respecto al campo aplicado. Este efecto de viraje es visualizado como el momento magnético ( $\mu$ ), que surge de la fuerza de magnetización ( $H$ ). Es común calcular el momento de:

(a)  $\mu = 2.8279 (\nu_A \cdot T)^{1/2} \text{ MB}$  en el sistema cgs y

(b)  $\mu = 7.9774 \times 10^2 (\chi_A \cdot T)^{1/2} \text{ MB}$  en unidades SI. Ambas ecuaciones dan el mismo valor numérico de  $\mu$ , de tal manera que otras expresiones "solamente espín", de la forma  $\mu = [4S(S + 1)]^{1/2} = [n(n+2)]^{1/2}$  mantienen su validez en ambos sistemas.

La tendencia de los dipolos a orientarse con el campo es contrarrestada por los efectos al azar, producidos por la energía térmica, la cual depende de  $kT$  y a la temperatura ambiental es varias veces más grande que la energía magnética de los dipolos. Por esto, en muchas sustancias paramagnéticas se observan polarizaciones y susceptibilidades magnéticas muy débiles; cada dipolo magnético es capaz de orientarse por sí mismo y es "paralelo" al campo, independientemente de los otros. Al sistema paramagnético en el cual no hay interacción entre los dipolos se le denomina "magnéticamente diluido".

Experimentalmente, el efecto al azar se refleja en una disminución de la susceptibilidad por un incremento en la temperatura. Esta observación es conocida como la ley de Curie y fue primeramente establecida en términos de la susceptibilidad molar,  $\chi_M = C/T$ .  $C$  es la constante de Curie y es característica de cada sustancia. Es claro de lo que

se ha dicho, que la susceptibilidad molar observada es el resultado de las contribuciones del paramagnetismo atómico ( $\chi_p$ ) y de la suma de los componentes diamagnéticos atómicos ( $\chi_D$ ).

La ley de Curie se describe mejor en términos de la susceptibilidad atómica de las especies paramagnéticas:

$\chi_A = C/T$ ; para sustancias diluidas magnéticamente ideales; y para situaciones no ideales, una relación más exacta es:

$\chi_A = C/(T-\theta)$ , donde  $\theta$  es designada como la constante de Weiss, y la ecuación es conocida como la Ley de Curie-Weiss<sup>110,137,138</sup>.

Varios autores han usado la convención opuesta para  $\theta$ , por lo que la ecuación anterior también puede ser escrita como:

$\chi_A = C/(T+\theta)$ .

### 3.1.2. Tipos especiales de comportamiento magnético

#### 3.1.2.1. - Origen del ordenamiento magnético.

Hay fenómenos relativamente más complejos que el paramagnetismo y surgen cuando existen interacciones entre centros paramagnéticos vecinos, que son aislantes eléctricos. Esta situación llega a ser aún más complicada, en metales que presentan conductividad eléctrica, debido a la presencia de electrones itinerantes. Los metales presentan magnetismo no usual, no sólo cuando contienen centros "paramagnéticos", sino también cuando contienen centros exclusivamente "diamagnéticos".

#### 3.1.2.2. - Antiferromagnetismo en sólidos moleculares e iónicos.

En ciertos compuestos, la susceptibilidad magnética se incrementa con la temperatura hasta un punto crítico llamado temperatura de Néel o temperatura de Curie antiferromagnética; lejos de esta temperatura crítica la susceptibilidad decrece en la modalidad de paramagnetismo normal. Este fenómeno se denomina antiferromagnetismo y junto con otros, tales como el ferrimagnetismo y ferromagnetismo, se describen como fenómenos cooperativos, debido a que los espines electrónicos actúan colectiva y cooperativamente, como un grupo via interacciones magnéticas.

La presencia del punto de Néel puede ser visualizado de la manera siguiente: a muy bajas temperaturas y en ausencia de un campo externo, se establece en la red un arreglo como el que se describe en la (Figura 2.10). Entre los espines positivos y negativos existe una interacción magnética negativa y fuerte que disminuye la tendencia de todos los espines a ser magnetizados cuando baja la temperatura. Por el contrario, cuando la temperatura aumenta, el desacoplamiento de los espines magnéticos facilita más la magnetización, y esto se manifiesta más todavía por encima del punto de Néel. Entonces, así como sucede con el paramagnetismo normal, con un incremento adicional en la temperatura, más allá de ese punto, la susceptibilidad disminuye debido a la orientación al azar de los espines, que les confiere la temperatura. Así, si el campo es aplicado paralelo a ese eje, la magnetización total  $I$  es simplemente igual a  $I_A - I_B$ , que es la diferencia entre las magnetizaciones de las dos subredes, A y B. La susceptibilidad paralela ( $\chi_{\parallel}$ ) depende de, entre otras cosas, de las constantes del campo molecular  $N_{AA}$  para las interacciones entre los primeros vecinos cercanos y de  $N_{AB}$  para las interacciones entre los segundos vecinos cercanos. La teoría predice que en el cero absoluto  $\chi_{\parallel} = 0$ . Físicamente, esto significa que en la aproximación de la teoría del campo molecular, todos los momentos magnéticos son paralelos o antiparalelos al campo aplicado, cuando  $T = 0$  K. Porque entonces, el campo no es capaz de ejercer ninguna torsión o momento sobre los dipolos magnéticos y esto hace que la magnetización inducida sea cero.

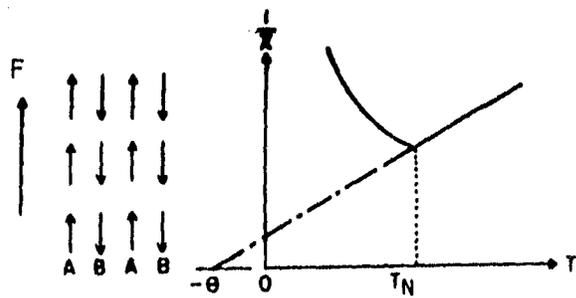
Cuando el campo aplicado es perpendicular al eje simple de magnetización, es esencialmente capaz de producir un momento o torsión sobre ambos momentos de subred o magnetización, es decir, sobre  $I_A + I_B$ . La teoría muestra además que la magnetización, y de aquí la susceptibilidad perpendicular  $\chi_{\perp}$ , simplemente depende de  $N_{AB}$ , que representa la constante de campo molecular para interacciones de segundos vecinos cercanos. De esta manera se comprueba que  $\chi_{\perp}$  permanece independiente de la temperatura, por encima de la temperatura de Néel.

Las mediciones sobre muestras en polvo, o policristalinas, que son más frecuentes que en cristales únicos, indican que la susceptibilidad másica del polvo ( $\chi^p$ ) es fácilmente correlacionada a la susceptibilidad másica anisotrópica, tal como se muestra en la siguiente ecuación:

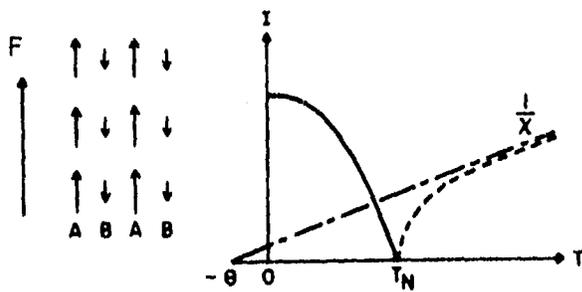
$$\chi^p = (1/3)\chi + (2/3)\chi_{\perp}$$

Por encima de la temperatura de Néel, la diferencia entre la  $\chi$  y la  $\chi_{\perp}$  desaparece y, como ya se dijo antes, un estricto paramagnetismo aparece o bien se desarrolla un comportamiento Curie-Weiss. En la *Figura 2.10* se muestra una gráfica del inverso de  $\chi$  como una función de la temperatura, junto con un esquema del ordenamiento de espín de un antiferromagneto. La extrapolación de la parte recta de la línea da una constante negativa de Weiss ( $\theta$ ) cuando se emplea la convención  $\chi_A = C/(T - \theta)$ .

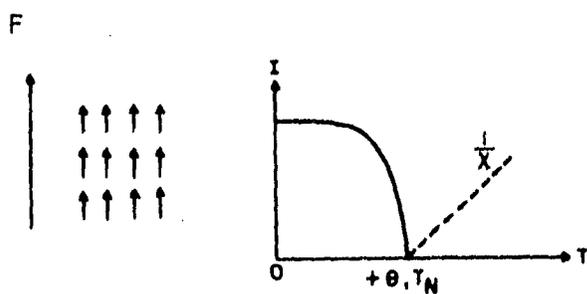
Hasta aquí se han considerado sistemas de sólidos iónicos, como por ejemplo el MnO, en el cual se dice que existe ordenamiento magnético de largo alcance. Esto sugiere que cada ion paramagnético está magnéticamente acoplado a cada uno de los otros iones por varios tipos de interacciones de intercambio; la interacción más común es al través de la intervención del anión  $O^{2-}$ , en el compuesto: Mn-O-Mn-O-Mn-O. En otras clases de compuestos, especialmente en los de coordinación polinucleares o cúmulos metálicos, que cristalizan como "sólidos moleculares", es posible confinar iones paramagnéticos dentro de las "moléculas", *Figura 2.10*. Las moléculas pueden presentar, entonces, antiferromagnetismo porque los iones paramagnéticos pueden acoplarse antiferromagnéticamente. Hay poca o ninguna interacción entre las moléculas vecinas y esto es conocido por los químicos como "antiferromagnetismo intramolecular". Este término ha sido extensamente usado por varios investigadores y parece firmemente enraizado en la literatura magnetoquímica. Ya que los sólidos moleculares no involucran ningún ordenamiento magnético de largo alcance, como en el MnO, los físicos no consideran al término "antiferromagnetismo intramolecular".



a) Antiferromagnetismo



b) Ferrimagnetismo



c) Ferromagnetismo

Fig. 2.10 Comparación esquemática de los tres fenómenos magnéticos.

### 3.1.2.3.- Ferrimagnetismo (en sólidos iónicos).

Así como en el antiferromagnetismo, en el ferrimagnetismo los iones magnéticos ocupan dos tipos de sitios A(-espín) y B(+espín) con la diferencia de que en éste, el número de iones en el sitio A es distinto al del sitio B. Ya que el número de iones magnéticos (del mismo tipo o diferente tipo) y también la magnitud del espín total de los iones individuales son diferentes, en los sitios A y B, se produce una magnetización resultante, aun sin la acción de cualquier campo externo y esta magnetización es llamada espontánea ( $I_s$ ). Sin embargo con la aplicación de un campo externo ocurre lo que se muestra en la *Figura 2.10*.

### 3.1.2.4.- Ferromagnetismo en metales y no metales.

El ferromagnetismo es bastante dependiente del campo y las sustancias ferromagnéticas muestran curvas típicas de histéresis. De aquí que muchas propiedades ferromagnéticas sean medidas en el punto de saturación, esto es, aplicando campos altos que no pueden incrementar más la intensidad de la magnetización inducida a una temperatura dada.

En el caso del ferromagnetismo los espines están alineados, paralelos uno a otro (*Figura 2.10*) esto es, todos los espines son positivos, dentro de un "volumen" microscópico llamado dominio. A diferencia de los anteriores, en éstos se ha comprobado que existe una interacción de intercambio positivo entre los espines.

Aunque la existencia de una magnetización espontánea sin un campo externo es postulada bajo la base de la presencia de un "espín resultante", los materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos, en su "estado de bulto", no presentan magnetización espontánea. El material bulto existe en un estado no magnetizado porque está compuesto de "dominios" y la dirección de la magnetización espontánea varía de dominio a dominio; de tal manera, que la magnetización resultante para todos los dominios en el estado bulto de la materia es cero. Afortunadamente, esta situación puede ser cambiada, y llevar desde cero hasta un valor máximo a la magnetización espontánea aplicando un campo externo.

Como en los casos anteriores, el ordenamiento magnético se

modifica por la agitación térmica y por esta razón, la magnetización espontánea (esperada de todos los espines paralelos) disminuye cuando se incrementa la temperatura y llega a ser cero en el correspondiente punto de Curie, tal como se muestra en la Figura 2.10.

Los materiales ferrimagnéticos también presentan el fenómeno de la histéresis<sup>110</sup>.

### 3.1.3.-Interacciones intermoleculares<sup>138,139</sup>.

La mayoría de las mediciones magnéticas se llevan al cabo en el estado sólido y las especies magnética moleculares, aun cuando estén bien separadas unas de otras, rara vez están perfectamente aisladas desde el punto de vista magnético. Por esta razón, la ley de Curie se modifica para incluir interacciones intermoleculares débiles, y se le añade al término Zeeman una perturbación en la aproximación del campo molecular. Esta perturbación toma la forma

$-zJ\langle S_z \rangle S_z$  donde  $\langle S_z \rangle$  es el valor principal del componente  $S_z$  del operador de espín,  $J$  es el parámetro de interacción entre las dos especies magnéticas vecinas más cercanas y  $z$  es el número de vecinos más cercanos, alrededor de una molécula magnética dada en la red del cristal. De acuerdo con el signo de  $J$ , positivo o negativo, la interacción intermolecular se dice que es ferromagnética o antiferromagnética, respectivamente. Para  $J>0$ , el campo magnético experimentado por la muestra es mayor que el aplicado y para  $J<0$  la situación es al revés.

### 3.1.4.- Bases del comportamiento magnético de compuestos de lantánidos<sup>110,140, 138b</sup>.

Las propiedades magnéticas de los lantánidos permitieron comprobar que la Teoría de Van Vleck<sup>138b,140</sup>, propuesta para explicar el magnetismo, funcionaba. Así, la ecuación de Van Vleck, proporciona las bases fundamentales para calcular el comportamiento magnético de los sistemas  $f^n$  y es la siguiente:

$$\chi_M = N \sum_{n,m} \{ (E_{n,m}^{(1)})^2 / kT - 2E_{n,m}^{(2)} \} \exp(-E_{n,m}^0 / kT) / \sum_{n,m} \exp(-E_{n,m}^0 / kT)$$

$$\chi_M = Ng^2\beta^2 J(J+1) / 3kT$$

Esta ecuación considera que los componentes multipletes son todos muy anchos comparados con  $kT$  y fue usada por Hund en sus cálculos de los momentos magnéticos de los iones de las tierras raras; los cuales, con algunas excepciones, concordaron bien con los datos experimentales.

Para el europio, el samario y en un ligero grado, el neodimio, la ecuación general de Van Vleck tiene que ser usada. Una comparación conveniente de las susceptibilidades teóricas con las observadas, se logró con la ayuda de los "números de magnetones de Bohr efectivo", en lugar de las susceptibilidades. Estos son definidos como

$$\mu_{ef} = (3k\chi_M T / M\beta^2)^{1/2} = 2.84 (C)^{1/2}$$

El momento magnético efectivo es una función de la temperatura, excepto cuando el sistema obedece la ley de Curie.

Los números de magnetones de Bohr efectivos teóricos, calculados con las ecuaciones apropiadas de Van Vleck concuerdan bien con los valores experimentales<sup>14,14</sup>.

En la aproximación del ion libre, es decir, en ausencia del campo cristalino y sin considerar a los niveles excitados más cercanos al estado fundamental, la ecuación de Van Vleck<sup>110,137</sup> queda como:

$$\chi_d = N (\beta^2 g_{\perp}^2 / 3kT) J(J+1)$$

o

$$\mu_{efect} = g_{\perp} [J(J+1)]^{1/2}$$

las cuales implican que la simetría es cúbica.

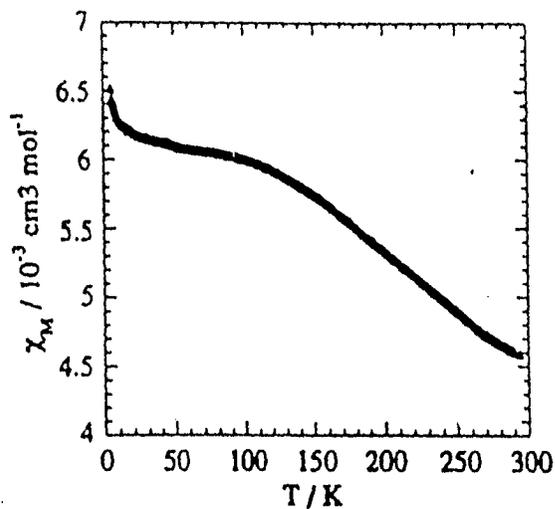
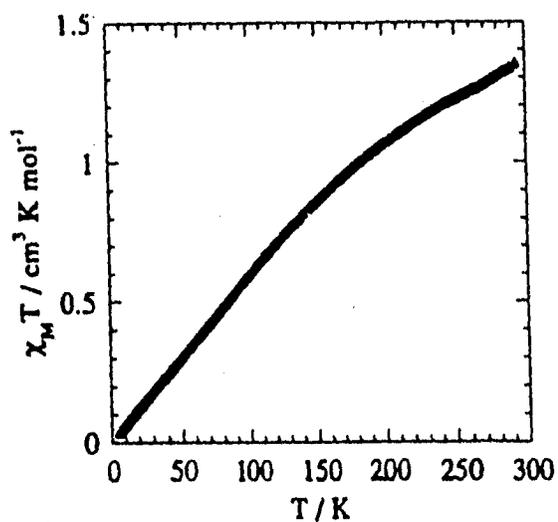
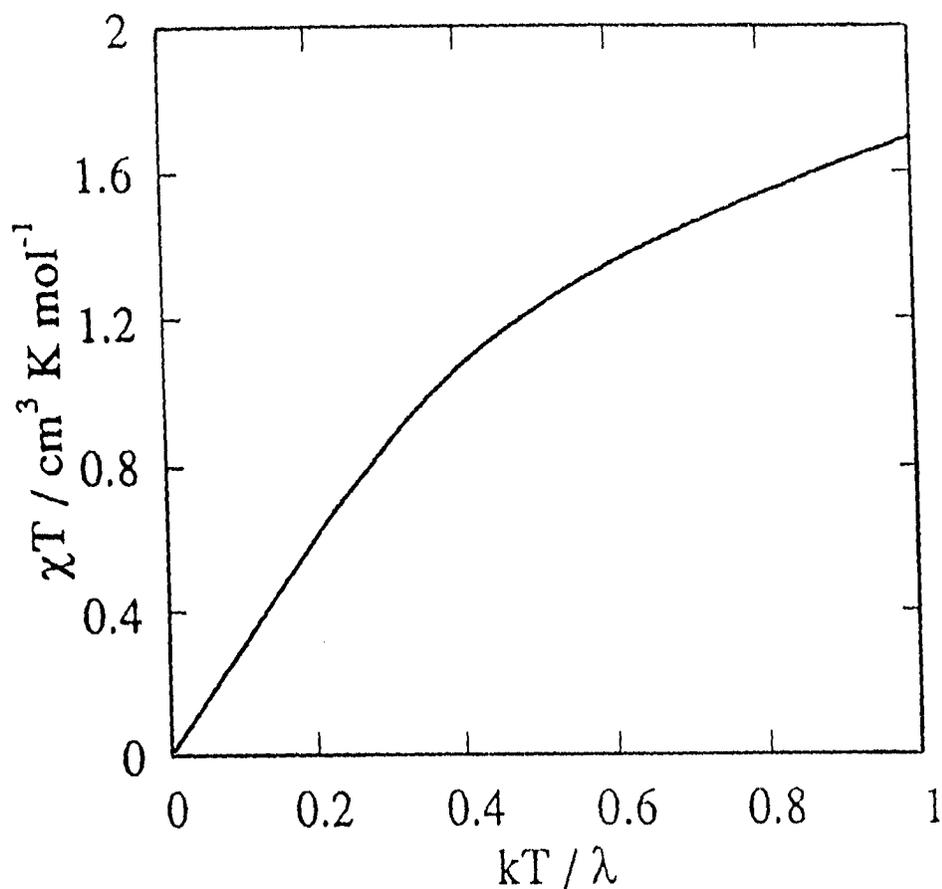
Como una regla se tiene que existen subniveles con pequeño

espaciamiento con respecto a  $kT$ , en los diferentes niveles fundamentales, por lo tanto, la suposición de que todos los subniveles están igualmente poblados es generalmente correcta. En tal caso, la contribución de Boltzmann, a los subniveles desaparece y el miembro de primer orden de la susceptibilidad se expresa por la ecuación anterior.

Por el contrario, si el espaciamiento entre los subniveles se aproxima a  $kT$ , esta ecuación ya no resulta una buena aproximación, como generalmente sucede a baja temperatura<sup>138b</sup>.

Una situación alternativa, que incluye a todos los parámetros pero que es más fácil de resolver que la ecuación general considera lo siguiente: El espaciamiento entre los subniveles puede ser pequeño, pero, al mismo tiempo, puede haber un desdoblamiento del término correspondiente a los niveles excitados. Esto es lo que ocurre en el  $\text{Sm}^{3+}$  y el  $\text{Pu}^{3+}$  y más notablemente en el  $\text{Eu}^{3+}$  y el  $\text{Am}^{3+}$ . El término fundamental del  $\text{Eu}^{3+}$  es  ${}^7F_0$ , con  $J=0$  y un sólo subnivel. El primer término excitado, con desdoblamiento de subniveles muy cercanos, es el  ${}^7F_1$ , el cual está ubicado solamente a  $300\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  por encima del nivel fundamental. Fue el mismo Van Vleck<sup>141</sup> quien reconoció y describió teóricamente esta situación muchos años después de proponer su teoría. En la *Figura 2.11a* se muestra una gráfica del producto de la susceptibilidad magnética molar por la temperatura,  $\chi T$ , en función de la temperatura que muestra su comportamiento particular a bajas temperaturas<sup>138a</sup>, es decir no se comporta como un paramagneto simple. En la *Figura 2.11b* se muestra una gráfica de la susceptibilidad magnética molar en función de la temperatura de un compuesto de europio (III) formado con el ligante líquido fenol 2-formil-4-metil-6-(N-piridiletíl)formiimidoil<sup>138b</sup>.

La situación del  $\text{Eu}^{3+}$  es bastante interesante en el sentido de que a baja temperatura, el efecto Zeeman de primer orden se anula y todo el paramagnetismo es debido al efecto de segundo orden. El éxito en el cálculo mediante las aproximaciones, depende de que el promedio de las anisotropías de los niveles se manifieste en el sistema como si fuera uno isotrópico. En la realidad esto no se cumple del todo, ya que frecuentemente se observan, en los espectros de



**Fig. 2.11** a) Gráfica del producto  $\chi T f(T)$  para  $\text{Eu}^{3+}$ ;  
 b) Gráfica del producto  $\chi T f(T)$  y  $\chi_M f(T)$  de un complejo de  $\text{Eu}^{3+}$ .  
 Estas gráficas muestran la anomalía del  $\text{Eu}^{3+}$ .

*rmn* de complejos de lantánidos, desplazamientos paramagnéticos que son originados principalmente por mecanismos de pseudocontacto, y estos sólo se presentan cuando existe anisotropía neta; y un caso típico de éstos son los complejos de europio (III).

### 3.2. *RMN de los complejos de lantánidos.*

El efecto del paramagnetismo de los lantánidos sobre los núcleos con espines nucleares adecuados<sup>137,142</sup>, se traduce por lo general en una modificación de la posición frecuencial o desplazamiento químico inicial en su espectro de *rmn*. Esto se ha observado en <sup>2</sup>H, <sup>18</sup>O, <sup>23</sup>Na y <sup>35</sup>Cl, por ejemplo, y desde luego, sobre el <sup>1</sup>H. Las interacciones entre núcleos<sup>143</sup>, tales como <sup>1</sup>H, y electrones desapareados, tales como los de los Ln<sup>3+</sup> = Ce<sup>3+</sup> a Yb<sup>3+</sup>, se manifiestan como cambios en por ejemplo, a) los tiempos de relajación nuclear, b) los desplazamientos en el campo de resonancia, b) los desplazamientos inducidos por contacto hiperfino isotrópico, c) las interacciones de pseudocontacto en moléculas paramagnéticas. Todos estos fenómenos son de un gran interés intrínseco porque han permitido conocer en detalle las interacciones núcleo-electrón. Además, un análisis detallado de estos efectos ha expandido profundamente el conocimiento de las estructuras electrónicas de moléculas y sólidos<sup>143</sup>. En el caso específico de los compuestos de lantánidos, los estudios de *rmn* han mostrado varios aspectos. Aquí sólo se discutirá el caso del efecto del paramagnetismo de los lantánidos en las resonancias magnéticas nucleares de compuestos que contienen hidrógenos.

En 1969, Hinkley<sup>131</sup> reportó el extraordinario efecto producido por el compuesto de europio, [Eu(dpm)<sub>3</sub>].(piridina)<sub>2</sub>, donde el dpm es el beta-dicetonato: tridipivalometanato, sobre el espectro de resonancia del colesterol en soluciones orgánicas no polares. El espectro se desplazó marcadamente a campo bajo y todos aquellos protones cercanos al grupo hidroxilo del compuesto, se desplazaron mucho más. Esto significa, primero, que las degeneraciones accidentales en los espectros de moléculas orgánicas grandes como el colesterol pueden

frecuentemente ser removidas debido a desplazamientos diferentes, segundo, que las asignaciones de picos pueden ser confirmadas sobre la base de su posición geométrica relativa al ion lantánido, donde de otro modo, podría haber dudas. Tercero, y quizá lo más importante, la conformación estructural concerniente a la molécula orgánica, puede ser obtenida por medio del conocimiento de las posiciones relativas de los protones, al través de sus desplazamientos diferentes. Otros estudios <sup>142</sup>, indicaron que no se requería la formación del aducto con piridina para provocar esos desplazamientos, ya que el proceso dependía de la formación del aducto  $M(\text{beta-dicetonato})_3 \cdot L_x$ , donde  $L$  es la molécula bajo estudio que usualmente se denomina sustrato, y que puede ser un alcohol, una amina o una cetona. Los otros lantánidos, diferentes al  $\text{Eu}^{3+}$ , producen desplazamientos de varias magnitudes<sup>144</sup> en una u otra dirección, es decir hacia campo bajo o alto. Otra variable es por supuesto la naturaleza del ligante coordinado, que en el caso del europio fue la beta-dicetona.

El desplazamiento de la *rmn* se produce por una interacción entre el núcleo resonante, en este caso el protón, y el campo magnético producido por los electrones  $f$  desapareados de los lantánidos. Esta interacción ocurre de una manera dipolo-dipolo en el complejo-sustrato, al través del espacio, o por deslocalización de la densidad electrónica  $f$  hacia el núcleo resonante, al través de los enlaces del sustrato. Lo que usualmente predomina es el efecto dipolo-dipolo. Los compuestos metálicos que tienen la propiedad de desplazar señales de protones en *rmn* a otras posiciones del espectro, sin ensancharlos y favoreciendo una mejor interpretación estructural de la molécula que los contienen, se conocen como reactivos de desplazamiento, y los complejos de lantánidos son hoy por hoy los más utilizados. Hay un buen número de revisiones<sup>82,145</sup> sobre los principios y aplicación de los *RDLn* y sobre los usos de los lantánidos como pruebas de *rmn* en sistemas biológicos y de resonancia magnética de imagen. Es importante mencionar aquí, que los compuestos del tipo tris beta-dicetonatos constituyen sólo un caso especial de desplazamiento paramagnético de *rmn*, por complejos de

lantánidos. De hecho, cualquier complejo de lantánido (excepto los de Gd, La y Lu) deberá mostrar un desplazamiento paramagnético, por interacción de pseudocontacto, o dipolar. A partir de los datos de *rmn* se ha obtenido información estructural sobre sistemas acuosos donde algunos complejos de lantánidos y EDTA y otros complejos similares interactúan con el monofosfato -5'-cistidina, (-) alanina y el endo-cis biciclo[2.2.1] hepto-5-eno-2-3-ácido dicarboxílico. Además, se han estudiado<sup>81</sup> los desplazamientos de espectros de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, en varios complejos de lantánidos, por ejemplo, el formado con el ligante DOTA.

Se ha encontrado que los lantánidos ejercen un gran efecto de desplazamiento sobre ligantes macrocíclicos neutros y/o saturados del tipo coronando<sup>146</sup> (donde el átomo donador no es necesariamente el oxígeno) y criptandos<sup>134</sup>; de hecho, los compuestos formados con ligantes de este último tipo pueden ser usados como reactivos de desplazamiento y relajación, en medios acuosos y orgánicos, ya que en ambos medios son estables. En complejos con éteres corona y Eu, Tm e Yb, también existen desplazamientos aunque no muy marcados; y en los de Tb, Dy, Ho y Er y por supuesto en el de Gd, todos en estados de oxidación 3+, se observan señales anchas. Los desplazamientos de las posiciones de los protones existentes en el ligante libre, después de formarse el compuesto, son una clara evidencia de la fuerte interacción metal-ligante y ésta puede asociarse, de algún modo, con un cierto carácter covalente<sup>134</sup>.

La resonancia magnética de imagen provee una modalidad de imagen segura y no invasiva, que es particularmente útil para discriminar tejidos blandos. La base para el contraste en la imagen magnética está muy dominada por las diferencias en los tiempos de relajación magnética molecular entre tejidos <sup>1,142</sup>. El control de la relajación, por medios químicos o espectroscópicos, proporciona una dimensión de diagnóstico adicional, que puede ser muy útil en la identificación de ciertas patologías. Los complejos del tipo de los quelatos de iones de gadolinio han sido ampliamente examinados en este contexto, porque el momento magnético alto, las aguas de coordinación lábil, y los tiempos de relajación red-espín

del electrón largos, de este ion, hacen que estos complejos se comporten generalmente como agentes de relajación eficientes, para los espines protónicos del agua, en sistemas acuosos. Los complejos más ampliamente usados son el  $Gd(DTPA)^{2-}$ , donde DTPA es el ácido pentaacético de la dietilentriamina y el  $Gd(DOTA)^{-}$ , donde DOTA es el 1,4,7,10 tetraazaciclododecano del ácido tetraacético, N, N', N'', N''' (1,4,7,10). Ambos son los más eficientes para la relajación de espines protónicos del agua, porque contienen una molécula de agua en la esfera más interna que se intercambia rápidamente con el solvente, y acopla la eficiencia de relajación del centro metálico a toda la población del solvente. En este tipo de compuestos la respuesta de relajación nuclear, por cambios en la viscosidad de la solución, es una función de la fuerza del campo magnético; esto se debe a los cambios compensados en las contribuciones de los campos de correlación rotacional de los complejos metálicos y de los tiempos de relajación red-espín del electrón y de correlación efectivo, para la interacción núcleo-electrón.<sup>6b,c</sup>

Unos de los trabajos más interesantes que se han llevado al cabo, con una amplia variedad de complejos de lantánidos<sup>1</sup>, son los relativos a la elucidación de estructuras que son inciertas en solución, y también en mezclas de sales y ligantes en soluciones acuosas. En realidad cada una de las diversas aplicaciones, desde el punto de vista químico, se basa en tres propiedades fundamentales de los cationes lantánidos, estas son: su característica de ácido de Lewis, sus electrones *f* desapareados y su tendencia a formar complejos con números de coordinación mayores que 8 en su primera esfera de coordinación. Cuando una base de Lewis (ligante donador) interacciona con un catión lantánido cualquier núcleo activo de *rmn*, dentro de esa molécula básica, "siente" la presencia de los electrones *f* desapareados. Esto conduce a una relajación paramagnética o ensanchamiento de esa resonancia. Pero, en un buen número de casos<sup>1</sup> conduce a un desplazamiento con una frecuencia diferente de *rmn*, tal como ya se discutió anteriormente. Si la interacción entre el catión ácido de Lewis y la base es

puramente electrostática, es decir, no direccional, esos cationes paramagnéticos tienen una distribución anisotrópica de electrones  $f$  que se manifiesta como desplazamientos de pseudocontacto, o dipolar inducidos por el lantánido. El  $Gd^{3+}$  tiene 7 electrones desapareados isotrópicamente en la capa  $4f$ , y por esto, no puede producir desplazamientos de  $rmn$  del tipo antes descrito. Sin embargo, la interacción ácido-base de Lewis es parcialmente covalente, por lo que una pequeña cantidad de la densidad del espín electrónico desapareado puede alcanzar la estructura molecular de la base y resulta en un segundo tipo de  $RDLn$ , llamado de desplazamiento de contacto. Ya que el  $Gd^{3+}$ , puede producir un desplazamiento de contacto, este ion es usado cuando es posible, para probar la contribución del desplazamiento de contacto al desplazamiento de pseudocontacto medido de un  $RDLn$ .<sup>83,147,85</sup>

Por otro lado, cuando se estudia un compuesto de lantánido paramagnético por  $rmn$ <sup>84</sup>, no como reactivo de desplazamiento sino, para determinar el efecto del ion metálico sobre el ligante que es parte de él, es decir, el comportamiento paramagnético del compuesto *per se*, se ha visto<sup>84</sup> que los dos mecanismos de desplazamientos ya mencionados, también ocurren y que, dependiendo del ion lantánido y del ligante, se observan desplazamientos importantes de las señales hacia campos altos, campos bajos o desplazamientos pobres y la señal se verá ensanchada, ligeramente ensanchada o no se afectará. En algunos casos<sup>131</sup>, la introducción del metal al ligante puede ayudar en la elucidación de señales complejas del ligante libre, porque modifica el desplazamiento de sus señales y su tiempo de relajación. En criptatos de lantánidos<sup>134</sup> y en compuestos, formados con ligantes ionizables<sup>81,84</sup>, la  $rmn$  ha permitido conocer la naturaleza del enlace de estos compuestos, ya que por lo general se sabe<sup>134</sup> que entre más se desplacen las señales de estos compuestos más fuerte es la interacción M-L. En la Figura 2.12 se dan dos esquemas, uno del efecto del ion lantánido sobre el ligante con el cual forma el complejo (a), y otro un esquema patrón de los términos de contacto y pseudocontacto a lo largo de la serie lantánida (b). El valor  $\langle S_z \rangle$  puede ser positivo o negativo, dependiendo de si la contribución orbital al

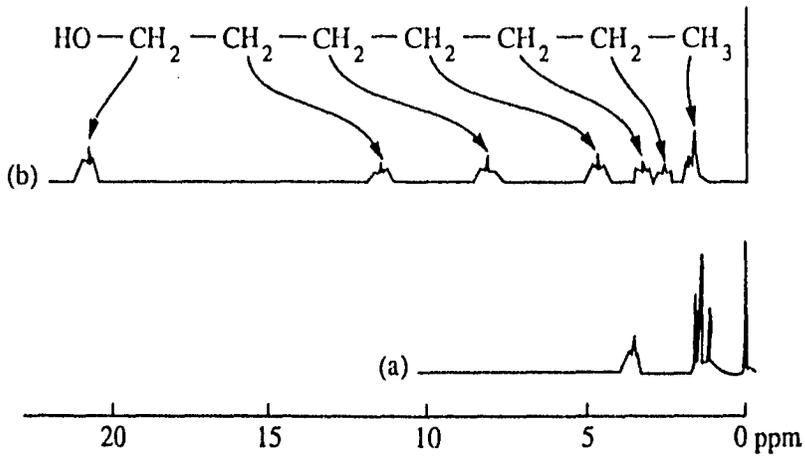
nivel de energía es mayor que y diferente en signo a la contribución de espín<sup>137,142,148</sup>, o no.

### 3.3 RPE de los compuestos de lantánidos

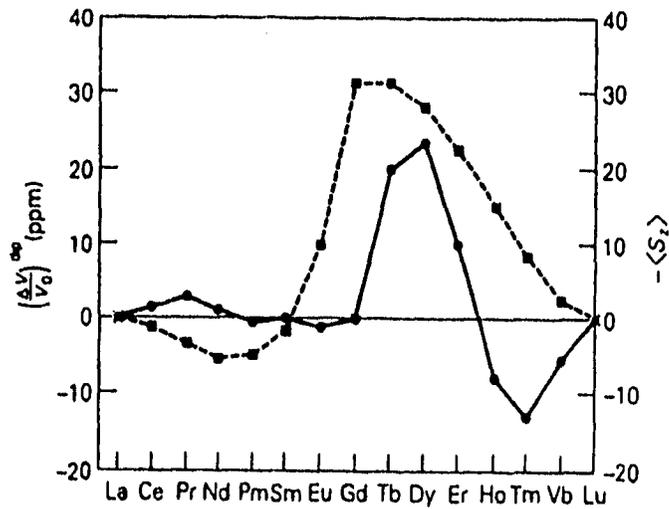
#### 3.3.1.- Breve antecedente

La resonancia paramagética electrónica, rpe, aplicada a lantánidos ha tenido una amplia utilidad en el estudio de cierto tipo de impurezas y defectos en sólidos<sup>149</sup>, en monocristales y polvos; en sustancias paramagnéticas, por ejemplo, aquellas con centros metálicos paramagnéticos o radicales libres. En los compuestos de lantánidos esta técnica se ha aplicado mayormente de los sesentas para acá, para el estudio de: compuestos simples tales como etilsulfatos, minerales como la monacita, y en matrices diamagnéticas que contienen lantánidos como impurezas. Estas matrices han sido estudiadas, principalmente en forma de cristales únicos y en menor medida en polvos cristalinos o amorfos<sup>150</sup>. Estos estudios se han llevado al cabo a la temperatura del helio líquido, excepto los relativos al  $Gd^{3+}$ . En los últimos 10 años, se ha enfocado la rpe básicamente al estudio de compuestos de lantánidos con radicales libres; de compuestos de gadolinio y de compuestos que tienen en sus matrices lantánidos impurificados con gadolinio.

De acuerdo con la literatura<sup>151,1</sup>, los lantánidos paramagnéticos en estado de oxidación 3+ presentan rpe, sólo a la temperatura del helio líquido, debido a que sus tiempos de relajación son cortos ( $10^{-12}$ -  $10^{-13}$ s), con la excepción del gadolinio porque su tiempo de relajación es más largo ( $10^{-8}$ s) y por eso presenta rpe a temperatura ambiental, inclusive. El europio no presenta rpe, ni siquiera a temperatura del helio líquido, y esto tiene que ver con que su estado fundamental esté tan cercano a los primeros estados excitados. Esto hace que la población de Boltzmann en el estado fundamental no se vea favorecida hacia ningún campo aplicado y que al aplicar el campo de microondas, la condición de resonancia no se cumpla.



**Fig. 2.12a** Efecto paramagnético del  $\text{Eu}^{3+}$  sobre el desplazamiento químico de los protones en RMN. a) 1-heptanol. b) 1-heptanol +  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ .



**Fig. 2.12b** Términos de contacto y pseudocontacto para la serie lantánida en resonancia magnética nuclear.

Una de las aplicaciones más importante o de mayor trascendencia del rpe es su aplicación en la elucidación de la naturaleza del enlace<sup>14a</sup>.

La resonancia paramagnética electrónica ha permitido dar evidencias de la covalencia en los enlaces metal-ligante en varios complejos formados con metales de transición, ya que se han observado patrones de desdoblamiento superhiperfino que surgen de la interacción del electrón desapareado del metal con el núcleo o los núcleos magnéticos de los ligantes. Este resultado indica que los electrones están al menos parcialmente deslocalizados sobre el ligante<sup>14b</sup>.

### 3.3.2.- Bases de la Resonancia Paramagnética Electrónica. (rpe).

La rpe es una rama de la espectroscopía<sup>137,152</sup> que consiste básicamente en que, una cierta radiación en la frecuencia de las microondas sea absorbida por las moléculas, iones, o átomos, que poseen electrones con espines desapareados. Este fenómeno se denomina de varias maneras rpe: resonancia paramagnética electrónica, ree: resonancia de espín electrónico, y rme: resonancia magnética electrónica. Estos son equivalentes y sólo enfatizan diferentes aspectos del mismo fenómeno. Hay similitud entre la espectroscopía de la *rmn* y la del rpe que ayudan a entender mejor la rpe. Por ejemplo, para que ocurra *rmn* deben existir dos estados de energía, para que haya una transición ( $I = \pm 1/2$  en el caso del hidrógeno) y éstos surgen de la alineación de los momentos magnéticos nucleares, a favor y en contra, con respecto al campo magnético aplicado. La transición entre ambos ocurre por la aplicación de radiación de radiofrecuencia. En rpe, los estados de energía diferentes surgen de la interacción del momento de espín del electrón desapareado (dado por  $m_s = \pm 1/2$ ) con el campo magnético, este es el llamado efecto Zeeman electrónico.

El Hamiltoniano Zeeman para la interacción de un electrón con el campo magnético está dado por:

$$\hat{H} = g\beta H \hat{S}_z$$

donde  $g = 2.0023193$  para un electrón libre,  $\beta = e / 2mc = 9.274096 \pm (0.000050) \times 10^{-21}$  erg.gauss<sup>-1</sup>,  $\hat{S}_z$  es el operador de espín, y H es la fuerza del campo aplicado. Este Hamiltoniano opera sobre las funciones de espín electrónico,  $\alpha$  y  $\beta$ , correspondientes a  $m_s = + 1/2$  y  $-1/2$ , respectivamente. El diagrama que se obtiene es el que se da en la *Figura 2.13*. El estado de espín  $\beta$  tienen un estado alineado con el campo, en contraste con la rmn, donde el estado más bajo en energía corresponde a  $m_s = + 1/2$  ( $\alpha_N$ ). El estado de energía más bajo, en rpe, corresponde a  $m_s = -1/2$ , porque el signo de la carga del electrón es opuesta a la del protón. La energía de la transición se expresa mediante la ecuación siguiente, la cual define a su vez, la condición de resonancia:

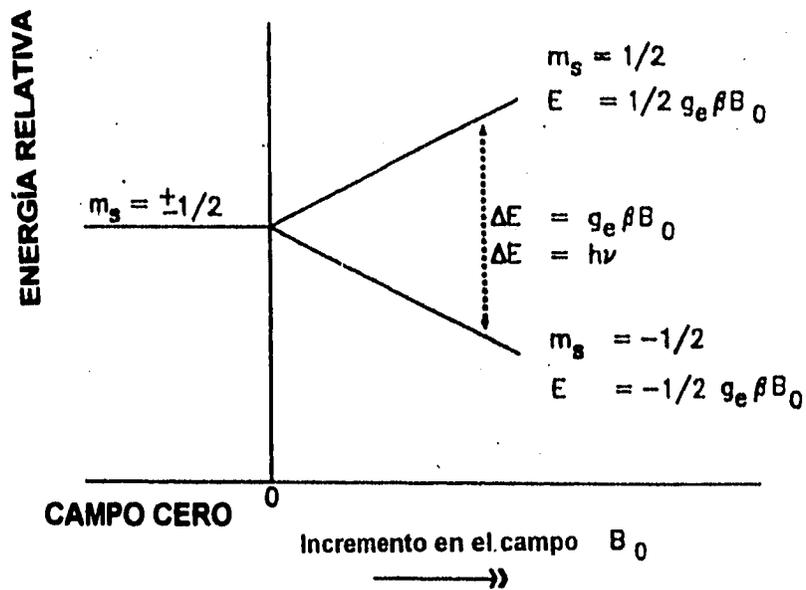
$$\Delta E = h\nu = g\beta H$$

La diferencia en energía entre los estados de espín  $\alpha$  y  $\beta$ , en las fuerzas de campos magnéticos comúnmente usados en el experimento de rpe, corresponde a frecuencias en la región de las microondas. Para una fuerza de campo de 10,000 gauss, se puede calcular, mediante la ecuación anterior que,  $\Delta E = 28,026$  MHz, y en el caso de rmn la energía para la transición es de 42.58 MHz, radiación que se ubica en la región de las radiofrecuencias.

El experimento de rpe generalmente se lleva a cabo con una frecuencia fija y las dos más comunes son: la del intervalo Banda-X (9.5 GHz), para una fuerza de campo de aprox. 3,400 Gauss, y la del intervalo de la Banda-Q (35 GHz), para una fuerza de campo de 12,500 Gauss. Hay muchos efectos que modifican los estados de energía del electrón en un campo.

### 3.3.2.1.- El Hamiltoniano de espín.

Si el sistema es un paramagneto en la ausencia de un campo magnético, el operador Hamiltoniano completo o general<sup>153</sup> es muy complicado y prácticamente no puede trabajarse, por lo que se utiliza la expresión más simple aplicando la teoría perturbacional a ese Hamiltoniano. La expresión más simple que resulta es el conocido como " Hamiltoniano de espín efectivo" o simplemente Hamiltoniano de espín. Este



**Fig. 2.13 Representación esquemática del fenómeno de resonancia paramagnética electrónica.**

Hamiltoniano es el siguiente:

$$H = \mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{H} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I} + \mathbf{S} \cdot \Phi \cdot \mathbf{S} - g_N \mu_N \mathbf{I} \cdot \mathbf{H}.$$

El primer término es el llamado término Zeeman, el segundo es el término hiperfino, el tercero es el término de campo cristalino y el cuarto es el término de interacción del momento nuclear con el campo magnético aplicado.

Para desarrollar el Hamiltoniano se consideran las posibles interacciones que pueden existir entre el ion y sus alrededores, las cuales pueden ser entonces del tipo magnético, dipolar, de contacto, con la red cristalina, etc.

3.3.2.1.1- *Interacciones magnéticas (Zeeman)*.- Tanto el electrón como el núcleo interaccionan con el campo magnético externo. Sin embargo, como la energía magnética nuclear, es mucho menor que la energía magnética electrónica, entonces, en la mayoría de los casos se desprecia el término correspondiente a la primera, o bien, se le considera como una perturbación pequeña en la energía magnética electrónica. En realidad, en los cálculos matemáticos se cancela.

3.3.2.1.2.- *Interacciones dipolares*. Este tipo de interacción, proviene del acoplamiento entre los momentos magnéticos del electrón y del núcleo y es un fenómeno totalmente análogo al acoplamiento dipolar clásico.

3.3.2.1.3.- *Interacción de contacto o de Fermi*. En general, los electrones tienen la probabilidad de estar en contacto con el núcleo y en esa posición, el electrón sentirá una fuerza de interacción proveniente del núcleo. A este efecto se le conoce con el nombre de *interacción de contacto o de Fermi* y es proporcional a la densidad electrónica en el núcleo. Como no hay un efecto de tipo direccional, la interacción es independiente del ángulo formado por los ejes cristalinos y el campo aplicado.

3.3.2.1.4.- *Interacción espín-órbita*. Si, bien las interacciones anteriores producen el desdoblamiento de los niveles de energía electrónicos, ninguna de ellas modifica el valor de las constantes de proporcionalidad "g", que existe entre la frecuencia de microondas y el campo magnético externo. Sin embargo, de los estudios de rpe se observa que

"g" tiene desviaciones del valor 2.002319, lo que indica que algún proceso es el responsable de estas variaciones y éste es precisamente el de las interacciones magnéticas, relacionadas con el momento angular orbital del electrón no apareado. Como el momento angular orbital de éste depende del arreglo químico en el que se encuentra el átomo, el valor de "g" estará íntimamente relacionado con los alrededores y en general con la simetría en la que se encuentre el ion.

3.3.2.1.5.-*Interacción con el campo cristalino.* Los niveles de energía electrónicos de un ion paramagnético, situado en un cristal con determinada simetría, son alterados por los alrededores cristalinos que ejercen campos eléctricos fuertes, sobre los electrones no apareados del ion. El ion paramagnético puede considerarse como rodeado por una distribución de carga más o menos continua, producida por los iones que forman la red. Estas distribuciones de carga, se traslapan con la densidad electrónica del ion, modificando las órbitas electrónicas de éste, así como también, los niveles de energía.

Tomando en cuenta todas estas interacciones el Hamiltoniano de espín es:

$$H = H_{\text{mag}} + H_{\text{dip}} + H_{\text{cont}} + H_{\text{c-o}} + H_{\text{c}}.$$

Se ha encontrado en los espectros atómicos conocidos, que el orden de magnitud para la interacción espín-órbita, es generalmente de  $10^3 \text{ cm}^{-1}$  para los lantánidos.

Con respecto a las demás interacciones el orden de magnitud es generalmente de:  $V_{\text{dip}}$  aprox.  $10^0 \text{ cm}^{-1}$  ;  $V_{\text{cont}}$  aprox.  $10^{-1} - 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  ;  $V_{\text{c}}$  aprox.  $10^4 - 10^0 \text{ cm}^{-1}$

El estudio teórico de la rpe se basa en este Hamiltoniano y el cálculo o simulación de los espectros de resonancia requiere de conocerlo. Cada sistema estudiado tendrá su Hamiltoniano particular.

### 3.3.2.2.-Los parámetros asociados al fenómeno de rpe<sup>152-155</sup>.

Algunos de los parámetros asociados al fenómeno de rpe, de mayor significado, se describen cualitativamente a continuación:

3.3.2.2.1.- *Intensidad de las líneas.* Sin que ocurra ningún proceso de saturación, el área bajo la curva de absorción es directamente proporcional al número de electrones no apareados existentes en la muestra, que dieron origen a esa señal. Este valor puede calcularse del espectro de *rpe* y en general, para conocer el número de electrones no apareados que contribuyen al fenómeno de *rpe*, se utiliza una muestra patrón cuyo número de electrones no apareados es conocido.

3.3.2.2.2.- *Ancho de la línea.* El segundo parámetro de importancia relacionado con los estudios de *rpe* es el ancho de la curva de absorción. Así, una línea dada con cierta área bajo la curva, puede ser sumamente pronunciada y estrecha, o bien, puede ser ancha y de poca altura. La importancia fundamental sobre la forma de la línea, consiste en que el ancho proporciona la información necesaria sobre las interacciones de los electrones no apareados y sus alrededores. Estas interacciones pueden dividirse en varios grupos<sup>153</sup>:

- a) las que ocurren directamente con la red cristalina, llamadas "interacciones espín-red" (homogénea).
- b) las interacciones de los espines entre sí, llamadas "interacciones espín-espín" (homogénea).
- c) Interacción de intercambio (homogénea).
- d) Anisotropía Zeeman (no homogénea).
- e) Interacción dipolo electrón-dipolo núcleo (no homogénea).

El efecto de las interacciones espín-red puede ser controlado hasta cierto punto mediante la temperatura, por ejemplo bajándola de la ambiental.

Los efectos de las interacciones espín-espín y las del intercambio pueden reducirse hasta valores despreciables, mediante una dilución apropiada en medio diamagnético. Estrictamente hablando, la interacción de intercambio es un efecto negativo porque vuelve angostas las líneas, si la interacción ocurre entre paramagnetos semejantes. Pero en la realidad esto no siempre ocurre así, sobretodo cuando se trata de matrices complejas, por ejemplo las poliméricas.

La anisotropía Zeeman o efecto d) sólo puede reducirse usando frecuencias más bajas, ya que la señal se ensancha cuando los paramagnetos están orientados al azar, pero no afecta a las

mediciones efectuadas en cristales únicos.

Debido al desdoblamiento hiperfino anisotrópico, de los niveles de los electrones por los núcleos vecinos, el efecto e) puede ser eliminado, solamente en muestras líquidas.

Todas estas interacciones causan que el espectro de resonancia en lugar de estar constituido por líneas estrechas, conste de líneas con cierto ancho característico, de acuerdo con cada una de las interacciones presentes.

Con respecto a las interacciones espín-red y espín-espín electrónico, se sabe que el efecto de la anchura de línea de ambas se rige por la mecánica cuántica y surge del principio de incertidumbre de Heisenberg<sup>153</sup>.

El tiempo de relajación espín-red o longitudinal,  $T_1$ , se puede definir adoptando una convención para medir la anchura de línea y el estado:

$$T_1 \cdot \Delta W = 1$$

donde  $\Delta W$  es la anchura de la línea, siempre y cuando el proceso de ensanchamiento surja exclusivamente de la interacción espín-red.

Usando argumentos similares, un tiempo de relajación puede ser asignado a la interacción espín-espín, o transversal,  $T_2$ , y la anchura de la línea llega a ser, entonces:

$$\Delta \nu = 1/T_1 + 1/T_2$$

El tiempo de relajación  $s-s$ , frecuentemente se conoce como tiempo de relajación transversal.

Cuando existen interacciones fuertes, los tiempos de relajación son cortos, dando origen a líneas anchas. Las interacciones fuertes espín-red son comunes en iones paramagnéticos, donde el acoplamiento espín-órbita es relativamente grande, por ejemplo los iones lantánidos. En el caso de los radicales ocurre justamente lo contrario, y los tiempos de relajación espín-red son usualmente tan grandes que por lo general la línea se satura fácilmente. La saturación también conduce a ensanchamiento, pero puede eliminarse reduciendo la potencia alimentada en la cavidad y, si es necesario, incrementando la temperatura.

En esencia, estos dos procesos transforman la energía magnética en térmica, la que a su vez es transferida a la red vía los acoplamientos espín-espín y espín-red. En el caso de

los iones paramagnéticos, donde el acoplamiento espín-órbita es usualmente grande, el tiempo de relajación espín-red es del orden de  $1 \times 10^{-8}$  s a  $1 \times 10^{-13}$  s; mientras que en los radicales libres, donde el momento angular orbital está casi apagado, puede ser hasta de varios segundos.

También las líneas pueden ser muy angostas cuando existen electrones desapareados muy cercanos entre ellos, ya que tienen la posibilidad de intercambiar su orientación de espín, entre orbitales atómicos y moleculares. La interacción de intercambio es una consecuencia directa del Principio de Incertidumbre de Heisenberg, y sucede aun cuando hay enlace químico despreciable, entre las moléculas que tienen electrones desapareados.

Cuando el intercambio se efectúa entre paramagnetos similares, la línea de absorción se hace angosta en el centro y se ensancha en las alas de baja absorción. Esto casi invariablemente conduce a formas Lorentzianas, en lugar de las Gausianas producidas por los otros tipos de ensanchamiento.

3.3.2.2.3.- Valores "g". El tercer parámetro asociado con la línea de rpe, es la posición en la cual aparece. Como la frecuencia de las micro-ondas permanece constante durante estos experimentos, la única variable experimental es el campo magnético H. El factor "g" es una constante que depende fuertemente del estado del ion en la red. Si el electrón, no apareado está completamente libre y no interacciona con el momento angular de otro átomo, el valor  $g = 2.002319$ . En numerosos estudios sobre radicales libres se ha encontrado que el valor "g" es muy cercano al del electrón libre, indicándose con esto, que éste se mueve en un orbital no localizado. Sin embargo, en los grupos de transición y en las tierras raras, donde existe un fuerte amarre entre el electrón y el átomo, los valores de "g" encontrados difieren bastante del valor para el electrón libre. Se puede concluir entonces que, la medida del valor "g" en el espectro de rpe, proporciona la información necesaria para el conocer acerca del enlace químico alrededor del átomo en cuestión.

3.3.2.2.4.- *Interacción fina*. El desdoblamiento electrónico (estructura fina) ocurre si más de un electrón no apareado, está asociado al átomo. Si se considera que el átomo se

encuentra descrito por el número cuántico de espín  $S$ , entonces, en presencia de un campo magnético externo, habrá  $2S+1$  orientaciones posibles del momento magnético de espín, dadas por  $S, S-1, \dots -S$ .

3.3.2.2.5.- *Interacción hiperfina.* Además de estos tres parámetros, asociados a una sola línea de absorción, en los estudios de *rpe* existen dos efectos adicionales que causan que una línea de absorción se desdoble, proporcionando por consiguiente mayor información sobre los niveles energéticos del átomo en consideración.

Estos desdoblamientos provienen de los campos magnéticos internos, que existen dentro del material, y que actúan junto con el campo magnético externo  $H$ , sobre el electrón no apareado. Una de las fuentes principales del campo magnético interno, es el núcleo mismo del átomo. Un número bastante grande de núcleos poseen espines nucleares distintos de cero, y por consiguiente, momentos magnéticos netos.

Tal como sucede en el caso del espín electrónico, cuando un núcleo presenta un espín neto, esto es, distinto de cero como el  $^{14}\text{N}$  ( $I = 1$ ), y se coloca en la presencia de un campo magnético, se produce un desdoblamiento en  $2I + 1$  niveles de energía. Se dice entonces, que hay tantos niveles de energía, debido al *desdoblamiento hiperfino del núcleo*, como orientaciones permitidas del momento magnético nuclear.

3.3.2.2.6.- *Interacción superhiperfina.* El electrón desapareado de un núcleo metálico puede estar rodeado de núcleos vecinos distintos, con espines nucleares distintos de cero, tales como nitrógeno, flúor, yodo etc. En ese caso, el electrón interacciona magnéticamente con ellos dando lugar a la llamada *interacción superhiperfina*<sup>137, 155</sup>, es decir, se produce un desdoblamiento adicional de las líneas hiperfinas, para generar multipletes con un número de líneas igual a  $2nI_v+1$ , donde  $n$  es el número de átomos vecinos, equivalentes al mismo valor de  $I_v$  (espín nuclear del vecino).

Establecidos los parámetros más importantes en el fenómeno de *rpe*, la interpretación del espectro de absorción por lo general se realiza mediante los parámetros experimentales, en términos de un Hamiltoniano de espín, el cual describe el comportamiento del ion, en la simetría propuesta.

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

## CAPITULO 3

# PARTE EXPERIMENTAL

### *3.1.-Técnicas y Equipos utilizados.*

**Determinación de pH.**- Las determinaciones de pH, se realizaron con Potenciómetro Beckman (Fisher Accumet) digital modelo 420 acoplado a un electrodo combinado de plata/cloruro de plata del Depto. de Química del ININ.

**Análisis Elemental.**- Las determinaciones del contenido de C, H y N fueron realizadas en un microanalizador elemental, en los laboratorios Christopher Ingold de la Universidad de Londres Inglaterra; las determinaciones del contenido del metal, y para el caso de los complejos formados con el ligante HETA, también el contenido de cloro, se realizaron en el Departamento de Química Analítica del ININ. El contenido del metal y en su caso el contenido de cloro, se determinaron mediante la técnica de activación neutrónica. También se utilizó esta técnica para determinar las impurezas metálicas en los compuestos.

**Determinación de pesos moleculares.**- Los pesos moleculares se determinaron a 308.7 K, mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). Se uso un aparato Millipore Waters Associates acoplado a un Refractómetro Diferencial modelo 410 Millipore Waters y éste a un graficador programable también Waters. Se utilizaron dos columnas empacadas con Ultraestiragel, una con tamaños de poros de 500 Å y la otra fue una columna lineal de  $10^3$ - $10^6$  Å de tamaño de poros. Se utilizó N, N-dimetilformamida como eluente y los estándares fueron de poliestireno. La curva de calibración se obtuvo con siete estándares de los siguientes pesos moleculares:

456, 500, 940, 1800, 2630, 4000, y 9000 Daltons. 1 Dalton es igual a 1.008 átomos de hidrógeno. Las determinaciones se realizaron en el Departamento de polímeros del IIM de la UNAM.

**Espectros IR.**- Los espectros infrarrojos de los compuestos que se prepararon en nuestro laboratorio y que se utilizaron para obtener el ligante [16]-ANO-N<sub>4</sub>, se determinaron en un Espectrómetro infrarrojo Perkin Elmer 283B del Depto. de Química del ININ. Los espectros de este ligante y los de los compuestos de lantánidos sintetizados, se obtuvieron en un espectrométero infrarrojo Perkin Elmer 1600 con Transformadas de Fourier, en la región media, del Depto. de Q. Analítica de la Div. de Estudios de Posgrado de la Fac. de Química de la UNAM. En la gran mayoría de los casos, las muestras en forma de pastillas, fueron preparadas en matrices de KBr grado espectroscópico y sólo algunas de ellas, en matrices de CsI. También se obtuvieron espectros de varios de los compuestos preparados, y de las sales de lantánidos de que se partieron, para el caso de los complejos con el ligante [16]-ANO-N<sub>4</sub> en películas de nujol. Los espectros de los complejos formados con el ligante HETA y él mismo se analizaron en pastillas de KBr.

**Espectros Raman.**- La espectroscopía Raman se utilizó para corroborar la existencia de nitratos coordinados y la ausencia de nitratos iónicos en los compuestos dinucleares. Las muestras en polvo distribuidas uniformemente sobre una cinta adherible y transparente, se colocaron en un soporte metálico adecuado para este análisis, y se corrieron en un espectrómetro SPEX 1403 con un láser de argón de 5145 Å y potencia de 200 mW de la UAM-I.

**Espectros de resonancia de espín o paramagnética electrónica.**- Las muestras en polvo depositadas en tubos de cuarzo o microtubos de plástico a 300 K y 77 K (temperatura del nitrógeno líquido) o disueltas en DMSO y enfriadas a 77 K se determinaron en un espectrómetro RPE JEOL JES-RE3X acoplado a un generador de radiofrecuencias en banda-X y/o

banda Q del Depto. de Física Avanzada de la ESFM del IPN. Las muestras en polvo y en solución de DMSO colocadas en tubos de cuarzo de alta pureza, también se analizaron a 300 K y 4.2 K (temperatura del helio líquido) en un espectrómetro RPE marca Varian E-109 acoplado a un generador de radiofrecuencias en banda-X, del Lab. de Q. Inorg. del Estado Sólido del Depto. de Química de la Universidad de Florencia, Italia.

**Análisis térmicos.**- Los diagramas de análisis termogravimétricos (pérdidas de pesos), ATG y termodiferenciales (desprendimiento o absorción de calor), ATD de los compuestos estudiados, se obtuvieron principalmente en el equipo SETARAM tgdt.92 del Depto. de Química del ININ o en un instrumento General V4.1C Dupont 2100 del IIM de la UNAM. Las cantidades de muestras utilizadas fueron entre 3 y 10 mg, y en el caso del primer equipo, se utilizó como gas acarreador al argón y en el caso del segundo, se utilizó nitrógeno. La gran mayoría de las muestras se analizaron en un intervalo de temperatura de 20 a 1000° C y una velocidad de 10° C/ min, varias muestras se analizaron en un intervalo de temperatura menor.

**Medidas de conductividad** .- Las medidas de conductividad de las muestras en soluciones acuosas a 22°C y en corriente de nitrógeno, se realizaron en una celda doble de platino aluminizado  $k= 0.1/cm$  acoplado a un puente de conductividad Barnstead Sybron Corporation. Otras muestras en soluciones acuosas y de dimetilsulfóxido y dimetilformamida se midieron a 25°C en un Conductímetro de Hanna Instruments (HI8033) y a 20°C en un Medidor de Conductividad Jenway, programable, con celda de conductividad de  $k= 1.01$ . En todas las soluciones acuosas se utilizó agua desionizada de pureza nuclear por su contenido de iones menor que el del agua desionizada común.

**Medidas de susceptibilidad magnética a temperatura ambiental.**- Las medidas de susceptibilidad magnética se realizaron en una Balanza de Faraday para investigación del Depto. de Química de la UAM-I, y con una Balanza Johnson

Matthey del Depto. de Química Inorgánica de la Div. de Est. de Posgrado de la F.Q. de la UNAM. Los estándares para calibración de los equipos fueron:  $\text{Hg}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$  en el primer caso y Solución de  $\text{MnCl}_2$  en el segundo.

**Medidas de susceptibilidad magnética a temperatura variable hacia bajas temperaturas.** Estas medidas se realizaron en un sistema SQUID del IIM de la UNAM, que permite medir la susceptibilidad de la muestra hasta temperaturas cercanas al 0 K.

**Espectros de RMN.**- Estos se obtuvieron en un espectrómetro de RMN Bruker AM de 360 MHz del King's College de Londres y en un espectrómetro Varian Unity Plus 500 de 500 MHz del IQ de la UNAM. En el primer caso, se utilizó el TMS como referencia interna pero disuelto en cloroformo deuterado marca Aldrich, en el caso del ligante  $[\text{16}]\text{-ANO-N}_4$  y los complejos formados con este ligante; el ligante se disolvió en una mezcla de cloroformo deuterado (99.8% átomos) y dimetilsulfóxido deuterado (99.9 % átomos) (9:1); todos los complejos se disolvieron en dimetilsulfóxido deuterado marca Aldrich. En el caso del ligante HETA y sus complejos se usó como referencia externa dioxano; el ligante se disolvió con NaOD al 30%, marca Aldrich y sus complejos se disolvieron en agua deuterada (99.99 % átomos). Con el segundo espectrómetro, no se utilizó TMS ya que todos los compuestos de lantánidos formados con el ligante  $[\text{16}]\text{-ANO-N}_4$  analizados en este equipo, fueron disueltos en dimetilsulfóxido deuterado y su señal de 2.49 ppm se utilizó como referencia. También con este espectrómetro se obtuvieron espectros de algunos de los complejos formados con el ligante HETA, en este caso, se utilizó como referencia la señal del agua residual de  $\text{D}_2\text{O}$ .

**Espectros de luminiscencia.**- Los espectros de luminiscencia se obtuvieron a 22 K y 300 K empleando una longitud de onda de 394.8 nm, proveniente de una lámpara de Xenón acoplado a un monocromador Spex 1641B. Las emisiones fueron detectadas con un monocromador Spex 500 M, con un fotomultiplicador

Hamamatsu 928. En este mismo sistema de luminiscencia del Departamento de Estado Sólido, del IF de la UNAM, se obtuvieron los espectros de excitación y el sistema se adaptó para determinar tiempos de vida en los compuestos dinucleares de europio y terbio. Para la determinación de los tiempos de vida, las muestras se excitaron con un láser de nitrógeno.

*Determinación del grado de cristalinidad.* Con la finalidad de conocer sobre la naturaleza de los compuestos, se seleccionó una muestra en particular para analizarla por rayos X en polvo. El equipo de difracción de rayos X utilizado fue marca Siemens, modelo D 5000 del IIM de la UNAM.

### ***3.2.- Preparación de los compuestos de lantánidos con el ligante 1,5,9,13-tetraazaciclohexadecano.***

#### **3.2.1.- Reactivos**

##### **3.2.1.1.- Para la síntesis del ligante 1,5,9,13-tetraazaciclohexadecano:**

- N, N' bis(3-aminopropil)1,3-diamino propano grado técnico(90%) y grado reactivo(94%) Aldrich.
- Hidróxido de sodio grado reactivo(>97%) Baker o Aldrich.
- Eter anhidro grado reactivo Baker(99.8%), Merck(98%) y Aldrich (+99%).
- Cloruro de para- toluensulfonilo grado reactivo(>99%) Merck o Aldrich.
- H<sub>2</sub>O recién destilada.
- Metanol anhidro grado reactivo(>99%) Merck o Aldrich(99.8%).
- Cloroformo anhidro grado reactivo(>99%) Merck, Baker o Aldrich.
- Acetona grado reactivo(>99%) Aldrich o Merck.
- Hidruro de sodio disuelto en aceite mineral(parafina), (60%)(Merck) y (80%)Aldrich.

- para-tosilato del 1,3 propanodiol grado reactivo (98%) Aldrich.
- N,N,-dimetilformamida anhidra (DMF) grado reactivo (>99%) Aldrich o Merck.
- Alcohol etílico anhidro grado reactivo (>99%) Merck o Baker.
- Acido sulfúrico Aldrich o Baker (96%) Merck (98%).
- Sulfato de sodio anhidro grado reactivo Merck o Baker.

3.2.1.2.- Para la síntesis de los complejos con el ligante [16]-ANO-N<sub>4</sub>:

- 1,5,9,13-tetraazaciclohexadecano. Sintetizado de acuerdo al método de Smith y Col., en el laboratorio ya que no obtiene comercialmente. Tiempo de síntesis 45 días.

**Sales de nitratos de lantánidos de Alfa Products:**

- nitrato de neodimio pentahidratado,  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- nitrato de europio hexahidratado,  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- nitrato de gadolinio hexahidratado,  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- nitrato de terbio pentahidratado,  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- nitrato de erbio pentahidratado,  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- nitrato de lutecio pentahidratado,  $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

**Sales de nitratos de lantánidos de Aldrich:**

- nitrato de neodimio hexahidratado (99.9%),  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- nitrato de europio hexahidratado (99.99%),  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- nitrato de gadolinio hexahidratado (99.9%),  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- nitrato de terbio pentahidratado (99.9%),  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- nitrato de erbio pentahidratado (99.9%),  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

**y de Johnson Matthey :**

- nitrato de europio hexahidratado (99.9%),  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

**Sales de cloruros de lantánidos de Aldrich:**

- Cloruro de neodimio hexahidratado (99.9%),  $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- Cloruro de europio hexahidratado (99.99%),  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- Cloruro de gadolinio hexahidratado (99.9%),  $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

- Cloruro de terbio hexahidratado (99.9%),  $TbCl_3 \cdot 6H_2O$
- Cloruro de erbio hexahidratado (99.9%),  $ErCl_3 \cdot 6H_2O$
- Cloruro de lutecio hexahidratado (99.9%),  $LuCl_3 \cdot 6H_2O$
- Trimetilortoformiato anhidro (99.8%), TMOF,  $(CH_3O)_3CH$ , Aldrich.
- Trietilortoformiato anhidro (98%), TEOF,  $(CH_3CH_2O)_3CH$ , de Aldrich.
- Hidruro de calcio (4-40 mallas, > 95%),  $CaH_2$ , de Aldrich.
- Acetonitrilo (<0.2% de agua),  $CH_3CN$ , Merck.
- Acetonitrilo anhidro (<0.005% de agua, pureza de 99.8%),  $CH_3CN$ , Aldrich.
- n- hexano Baker (>95%), Merck y Aldrich.
- éter anhidro (> 99%) Baker, Merck y Aldrich.
- Pentóxido de fósforo (>98%)  $P_2O_5$ , Merck, Baker o Aldrich
- Sílica gel con indicador de humedad.

### **3.3.- Preparación de los compuestos de lantánidos con el ligante 1,5,9,13-N,N',N'',N'''-tetraazaciclohexadecano del ácido tetraacético.**

#### **3.3.1.- Reactivos**

##### 3.3.1.1.- Para la síntesis del ligante 1,5,9,13- N,N', N'',N'''- tetraazaciclohexadecano del ácido tetraacético (H<sub>4</sub>ETA).

El ligante H<sub>4</sub>ETA tampoco se puede obtener comercialmente, por lo que fue necesario sintetizarlo a partir del ligante [16]-ANO-N<sub>4</sub>.

- Ligante [16]-ANO-N<sub>4</sub> preparado en el laboratorio.
- Acido cloroacético grado reactivo de Aldrich.
- Hidróxido de sodio grado reactivo Baker o Aldrich
- Acido clorhídrico Merk o Baker.
- Pentóxido de fósforo (>98%)  $P_2O_5$ , Merck, Baker o Aldrich-
- Sílica gel con indicador de humedad

3.3.1.2.- Para la síntesis de los complejos con el ligante H<sub>4</sub>ETA

*Sales de cloruros de lantánidas de Aldrich:*

- Cloruro de neodimio hexahidratado (99.9%), NdCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O
- Cloruro de europio hexahidratado (99.99%), EuCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O
- Cloruro de gadolinio hexahidratado (99.9%), GdCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O
- Cloruro de terbio hexahidratado (99.9%), TbCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O
- Cloruro de erbio hexahidratado (99.9%), ErCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O
- Cloruro de lutecio hexahidratado (99.9%), LuCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O
- Ligante H<sub>4</sub>ETA.H<sub>2</sub>O sintetizado en el laboratorio.
- Pentóxido de fósforo (>98%) P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Merck, Baker o Aldrich.
- Sílica gel con indicador de humedad.
- Agua desionizada.

### 3.4.- Síntesis

3.4.1.- Síntesis del ligante 1,5,9,13 tetraazaciclohexadecano, ([16]-ANO-N<sub>4</sub>).

La síntesis del ligante involucra varias etapas, desde la tosilación de la poliamina lineal, el cierre del macrociclo hasta la liberación y purificación del macrociclo [16]-ANO-N<sub>4</sub>]. Esto se muestra en el esquema de la Figura 3.1 y a continuación se dan los pasos a seguir para la obtención del ligante.

1.- Síntesis del N, N', N'', N'''-tetra-p-toluensulfonilo-N, N'-bis(3-aminopropil)-1,3-propanodiamina. Compuesto 1<sup>156</sup>.

1.- 0.4 mol de NaOH se disuelven en 108 mL de agua y se le añaden enseguida 0.1 mol de la N, N'-bis(3-aminopropil)-1,3-propanodiamina.

2.- Se le añade a la disolución anterior, gota a gota una solución en éter (400 mL) de cloruro de p-toluen sulfonilo

(0.4 mol). Se agita la mezcla durante 1 hora a temperatura ambiental.

3.- Se obtiene un compuesto sólido compacto color blanco, el cual después de recristalizarlo 2 veces de grandes volúmenes de metanol (2 litros en cada caso) dio origen al compuesto *N, N', N'', N'''-tetra-p-toluensulfonilo-N,N'-bis(3-aminopropil)-1,3-propanodiamina*, **compuesto 1**, con un rendimiento de aproximadamente 70% y p.f. 126-127°C. El **compuesto 1** se caracterizó por IR y RMN.

2.- *Síntesis de la sal disódica del N, N', N'', N'''-tetra-p-toluensulfonilo-N,N'-bis(3-propilamina)-1,3-propanodiamina. Compuesto 2<sup>157</sup>.*

1.- Se disuelve el **compuesto 1** (0.1 mol) en DMF (1 L) y se le añaden pequeñas porciones de NaH (suspendido en aceite parafínico).

2.- La adición de NaH se termina hasta que no haya desprendimiento de hidrógeno. La mezcla se filtra para eliminar el NaH que no reaccionó y el residuo parafínico. El filtrado corresponde al compuesto *N, N', N'', N'''-tetra-p-toluensulfonilo-N,N'-bis(3-propilamina)-1,3-propanodiamina*, **compuesto 2**.

3.- *Síntesis del macrociclo 1,5,9,13-tetra-p-toluensulfonilo-1,5,9,13-tetraazaciclohexadecano. Compuesto 3<sup>157</sup>.*

1.- Se calienta el **compuesto 2** (solución filtrada) a 110°C. Se le añade gota a gota y con agitación, una solución de ditosilato de 1,3-propanodiol (0.1 mol) en DMF (500 mL). Terminada la adición se mantiene la mezcla de reacción con agitación y a temperatura del laboratorio durante 2 horas.

2.- Se reduce el volumen total de la solución (250 ml) a 30°C y al vacío aprox.  $1 \times 10^2$  Torr. A esta solución concentrada, añadirle 3 litros de agua y separar el sólido formado, en un embudo buchner con papel filtro Whatman # 42,

al vacío. Secar el sólido a 90°C durante 24 horas. El compuesto obtenido es el macrociclo tosilado: 1,5,9,13-tetra-*p*-toluensulfonilo-1,5,9,13-tetraazaciclohexadecano, compuesto 3.

4.- Síntesis del ligante 1,5,9,13-tetraazaciclohexadecano: [16]-ANO-N<sub>4</sub>. Compuesto 4<sup>157</sup>.

- 1.- Se disuelve el compuesto 3 (0.1mol) en 200 mL de ácido sulfúrico al 96 ó 98% y se calienta a 100°C. Se mantiene la solución a esta temperatura durante 56 horas.
- 2.- Terminado el tiempo de reacción, se enfría la solución en un baño de hielo y se le agregan 400 mL de etanol muy lentamente (la reacción es muy exotérmica); en seguida se agrega lentamente 1 L de éter. Se forma un sólido no homogéneo, el cual se separa por filtración en un embudo con vidrio sinterizado de tamaño de poro grande (145-175 micras).
- 3.- El sólido se lava alternadamente con etanol y éter 5 veces y se seca a 80°C durante 12 horas.
- 4.- El sólido de aspecto negruzco se disuelve en una mínima cantidad de agua y se le añade poco a poco hidróxido de sodio finamente molido (la reacción es muy exotérmica) hasta pH de 10.
- 5.- La disolución básica se extrae 6 veces con volúmenes iguales de cloroformo. Se guarda la solución madre y se juntan los extractos.
- 6.- Al extracto en cloroformo, se le añade sulfato de sodio anhidro y se filtra. El filtrado se concentra hasta sequedad en un rotavapor. Se obtiene un sólido amarillo luminiscente.
- 7.- Se lleva la solución madre a un pH de 12-13 y se extrae nuevamente con cloroformo 6 veces.
- 8.- Se repite el paso 6. Se obtiene un sólido blanco marfil.
- 9.- Se sublima el sólido del paso 6 y 8 a 60-70°C con vacío del orden del  $1 \times 10^{-4}$  Torr. Se obtiene un sólido blanco cristalino que funde entre 78-82°C y que es altamente higroscópico. El compuesto sólo disuelve en cloroformo y

agua a temperatura ambiental, y en acetonitrilo caliente. Con respecto al rendimiento, los autores de la síntesis reportada<sup>1</sup>, dan un rendimiento de aproximadamente el 60%, calculado a partir de la poliamina lineal tosilada. Sin embargo, nosotros encontramos después de múltiples intentos y siguiendo exactamente lo descrito en el artículo, e inclusive variando tiempos de reacción, temperatura, y pH, que ese rendimiento era del 15-20%.

El análisis elemental de C, H, y N del compuesto fue el siguiente: *encontrado (%)*: C: 63.24, H: 12.13, N: 24.76; *requerido (%)*: C: 63.16, H: 12.28, N: 24.56 y corresponde a la fórmula mínima,  $C_{12}H_{28}N_4$  del ligante requerido. Este compuesto fue también caracterizado por IR, análisis termogravimétrico y termodiferencial, y RMN de hidrógeno y carbono-13. Para saber su pureza en cuanto a la presencia de metales, también se analizó mediante la técnica de activación neutrónica y resonancia de espín electrónica. Para saber su respuesta ante la luz, se analizó mediante la técnica de la luminiscencia. Los resultados se dan en el *Capítulo 4*.

10.- En la *Figura 3.1* se da el esquema de la síntesis del ligante [16]-ANO- $N_4$ .

**NOTA:** Cuando el ligante [16]-ANO- $N_4$ , se utiliza para preparar complejos de lantánidos debe sublimarse (a pesar de que se obtenga del color señalado en el paso 8), ya que, como el medio acuoso del que se extrae tiene un pH de 12-13, el extracto puede resultar bastante básico y provocar la formación de hidróxido del metal. Cuando este ligante se utiliza en la preparación del ligante  $H_4ETA$ , entonces puede usarse sin sublimar, porque la reacción de formación del ligante se inicia a pH básico.

### 3.4.2.- Síntesis de los complejos de lantánidos con el ligante 1,5,9,13- tetra-azaciclohexadecano, [16]-ANO-N<sub>4</sub>.

La síntesis propuesta en este trabajo es el resultado de un estudio minucioso de varios factores que se describen a continuación:

#### a) Selección de la estequiometría ligante macrocíclico:sal:

Se partió de estequiometrías 1:1 y 2:1 (Ligante:Metal). En el primer caso sólo se obtuvieron compuestos insolubles en agua, por lo que se incrementó la cantidad de ligante, 10, 15 y 20%, y se encontró que este último porcentaje correspondiente a una estequiometría 1.2:1, era el adecuado para obtener compuestos que se denominarán a partir de aquí, complejos mononucleares (**M**), por su relación L:M = 1:1; un ligante:un metal. Un incremento del ligante del 50% (estequiometría 1.5:1), sólo provocó el incremento en el rendimiento de otro tipo de compuestos y que denominarán a partir de aquí, complejos dinucleares (**D**), por su relación L:M= 1:2, un ligante: dos metales, pero el rendimiento del mononuclear incrementó muy poco. Debido a que el ligante se obtiene en el laboratorio mediante un proceso sumamente laborioso y con bajo rendimiento, se optó por la relación 1.2:1.

La estequiometría 2:1 (Ligante:Metal), se seleccionó pensando en que se podrían obtener complejos empareados mononucleares (**E**), con relación L:M = 2:1; dos ligantes: un metal, de tal manera que con sólo los dos ligantes, se cumpliera al menos un número de coordinación de 8 tan común en los lantánidos<sup>68a</sup> y por consiguiente el compuesto fuera muy estable. Se logró obtener este tipo de compuestos pero el rendimiento fue muy bajo y los compuestos aislados eran sensibles al medio ambiental.

Se encontró también que a partir de las dos relaciones estequiométricas (1.2:1 y 2:1), y por precipitación espontánea, durante el tiempo de reacción se formaban compuestos mononucleares con relación 1:1, L:M de Nd, Eu y Gd; éstos se obtuvieron con rendimientos mayores a los

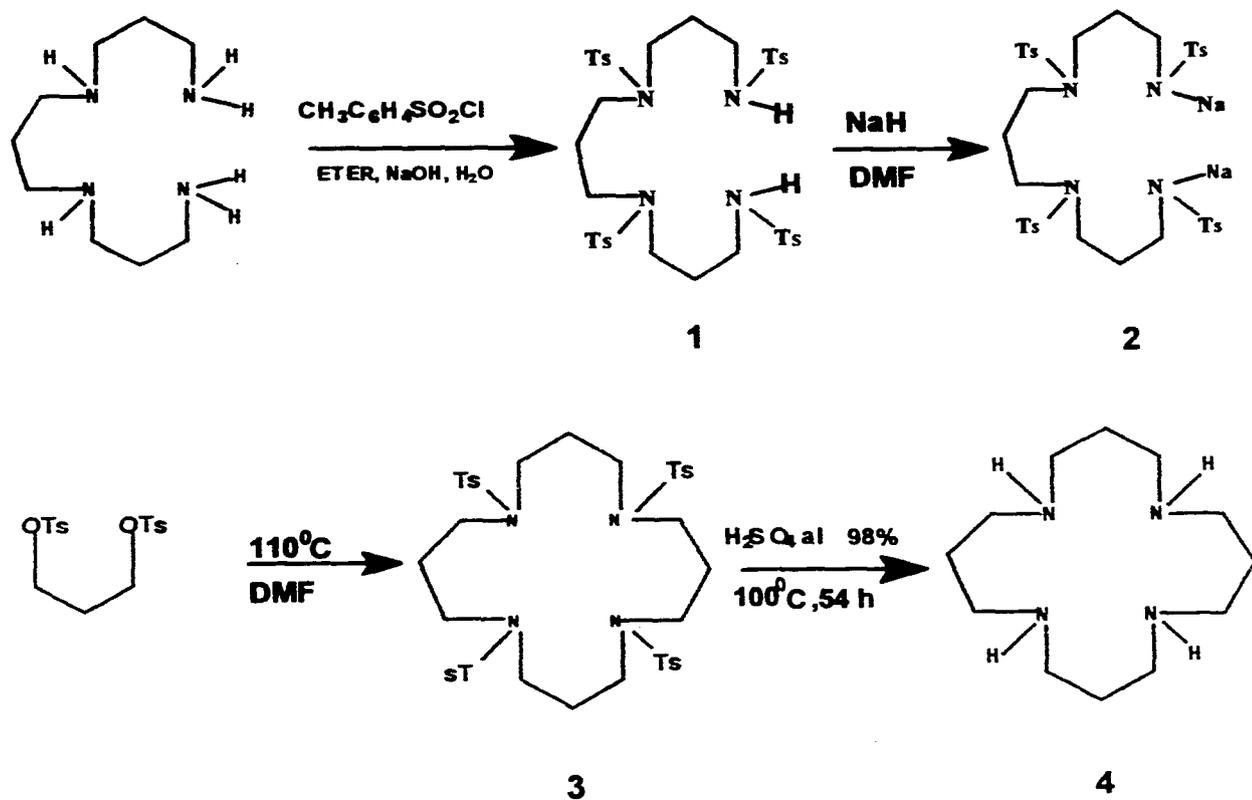


FIGURA 3.1 ESQUEMA DE LA SINTESIS DEL LIGANTE [16]-ANO-N<sub>4</sub>.

obtenidos mediante precipitación inducida, una vez finalizada la reacción. Es importante recalcar que, aun cuando los rendimientos de los complejos mononucleares, L:M = 1:1, obtenidos por precipitación inducida son bajos, su formación es 100% reproducible, en cambio los mononucleares formados espontáneamente durante la reacción, se obtienen con buenos rendimientos pero la reproducibilidad de su formación no siempre se logra, ya que se tiende a la formación de los dinucleares.

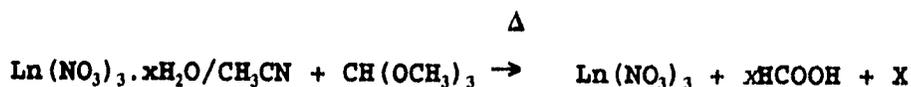
**b) Tiempo óptimo de deshidratación de las sales lantánidas y selección del deshidratante.**

Las sales lantánidas son sumamente higroscópicas y por lo general tienen de 5 a 6 moléculas de agua, ya que debido a su esfera de coordinación grande, el contraión del metal aunque sea altamente coordinante como los nitratos, no se completa con éstos y se estabiliza con moléculas de agua de coordinación y de hidratación. Se intentó secarlas por calentamiento pero resultó que no se perdía humedad con el calentamiento sino que las sales presentaban delicuescencia; por esta razón, se intentó deshidratar las sales con dos agentes deshidratantes orgánicos, líquidos y solubles en el disolvente utilizado (acetonitrilo), de los que se tenía conocimiento<sup>50</sup> que deshidrataban *in situ*; éstos fueron el trietilortoformiato (TEOF) y el trimetilortoformiato (TMOF). Se encontró en el primer caso, que los compuestos obtenidos eran muy coloridos (verde o rojo carmín intensos) y con muy bajo rendimiento. De este tipo de compuestos se analizó el del lutecio por análisis elemental, IR y RMN, y se encontró que el compuesto no era puro, parecía ser un compuesto dinuclear mezclado con algo más que no se logró identificar.

Sin embargo, con el segundo deshidratante, el TMOF, los compuestos obtenidos no presentaban esta coloración sino la aportada por el ion metálico (que es lo común en los complejos de lantánidos, cuando se parte de ligantes macrocíclicos incoloros) y los rendimientos mejoraron. Se optó entonces, por utilizar para deshidratar las sales *in*

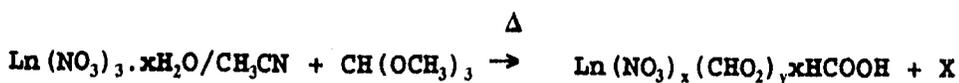
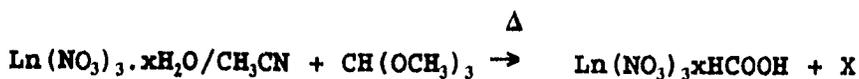
situ, el trimetilortoformiato (TMOF). Con respecto al tiempo de deshidratación, las soluciones de las sales se mantuvieron a reflujo con el deshidratante, desde 1 hora para los pentahidratados y 2 horas para los hexahidratados, hasta 5 y 6 horas, respectivamente. Estas últimas fueron las idóneas, ya que tiempos de reflujo más largos, sólo provocaron que la solución reaccionante se concentrara y la concentración de los productos de descomposición del TMOF se incrementaran. Mediante análisis termogravimétrico y diferencial de las sales de nitratos de lantánidos hidratadas, se comprobó que éstas contenían el número de moléculas de agua indicadas en el frasco de reactivo (5 ó 6 moléculas). Por lo que el tiempo óptimo de deshidratación por molécula de agua mediante el reflujo, resultó ser de una hora.

Por los argumentos que se darán en el *Capítulo 4* en cuanto a la presencia de ácidos fórmicos y formiatos en la composición de los compuestos obtenidos, es posible que durante el proceso de deshidratación de la sal con el TMOF se formen los productos que se indican en las reacciones siguientes:



donde **X** representa a los otros subproductos de la reacción.

o



No se previó que pudiera formarse en cantidad importante el ácido fórmico, y menos de una manera aleatoria, durante la deshidratación de la sal lantánida, en realidad lo que se esperaba era la formación de los productos típicos de descomposición del trimetil ortoformiato (empleado como

agente deshidratante líquido) estos son, metanol y formaldehido<sup>50</sup> básicamente, y eventualmente en cantidades despreciables ácido fórmico; Se ha probado<sup>50,160</sup> que estos subproductos no participan en la formación de complejos cuando la reacción se lleva al cabo con un macrociclo neutro. Con la finalidad de conocer si se formaban compuestos estables del tipo indicado en las dos últimas reacciones dadas arriba, durante el tiempo de la deshidratación y una vez terminado este tiempo, se paró la reacción y la solución se concentró, se le cambió la polaridad con éter y se refrigeró por un mes, se encontró que no había formación de algún sólido que pudiera aislarse, por esta razón proponemos que si existen como tales, entonces se encuentran como productos metaestables y que pueden funcionar como intermediarios para la formación del complejo al añadir el ligante.

Sin embargo, como se verá más adelante, la adición del macrociclo [16]-ANO-N<sub>4</sub> siempre dio origen a la formación de compuestos sólidos, durante la reacción, y después de la precipitación inducida por cambio en la polaridad de la solución. Se prueba así, que quien estabiliza el complejo es el ligante macrocíclico (pero los fórmicos, formiatos y nitratos contribuyen en la estabilidad del complejo, ya que ayudan a satisfacer la esfera de coordinación del ion lantánido) y sugiere que los complejos de lantánidos con este macrociclo podrían formarse empleando otra metodología que también tendría que desarrollarse.

### ***c) Selección de la sal para obtener los compuestos.***

Se partió de sales que tenían como contraión cloruros o nitratos de lantánidos. Con cloruros de lantánidos(III), se obtenían precipitados con bajo contenido de carbono, hidrógeno y nitrógeno poco solubles en agua o/y pequeñas cantidades de compuestos mononucleares, que se descomponían al secarlos entre 60-70°C a 21 mm de Hg. Con nitratos de lantánidos(III) se encontró que se obtenían mayores rendimientos de compuestos mononucleares y que inclusive los dinucleares no descomponían a la temperatura y vacío, antes mencionado.

*d) Tiempo óptimo de secado del ligante macrocíclico, previo a su uso.*

El último paso del proceso laborioso de obtención del ligante macrocíclico 1,5,9,13-tetraazaciclohexadecano ([16]-ano-N<sub>4</sub>), fue la sublimación lenta a 50-62°C y  $1 \times 10^{-4}$  torr. El compuesto es muy cristalino y altamente higroscópico, por esta razón es necesario secar el compuesto varias horas a una cierta temperatura y al vacío justamente antes de usarlo; las condiciones óptimas fueron 7 horas a 35-40°C y 21 mm de Hg.

*e) Tiempo óptimo de reacción entre la sal lantánida anhidra y el ligante macrocíclico.*

Este se varió desde 1 hora hasta 3 horas independientemente del ion lantánido; los compuestos obtenidos fueron sumamente higroscópicos, y además se descomponían al secarlos a 65°C al vacío. Se encontró finalmente que, para obtener compuestos estables y el mejor rendimiento posible, se requerían para neodimio, europio y gadolinio, 4 horas de reflujo de la mezcla de reacción, para terbio 10 horas, y para erbio y lutecio, 15 horas, independientemente de la estequiometría de la que se partiera.

*f) Selección del deshidratante para el disolvente.*

Inicialmente se partió de acetonitrilo recién destilado (con un contenido inicial de agua < 0.2 %) para disolver la sal y acetonitrilo anhidro (< 0.005% de contenido de agua) y en el mejor de los casos lo que se formaban eran los compuestos dinucleares. También se intentó eliminar el residuo de agua mediante mallas moleculares (varios días de contacto CH<sub>3</sub>CN/MM<sub>3cca</sub>) tanto el acetonitrilo usado para la disolución de la sal, como éste usado para el ligante; los resultados no fueron mejores. Finalmente, se encontró que, empleando acetonitrilo anhidro (< 0.005% de contenido de agua) para disolver la sal, y este mismo pero con la adición previa de CaH<sub>2</sub> para disolver el ligante, el rendimiento de los compuestos mononucleares incrementaba un poco más y en

consecuencia disminuía el de los dinucleares.

Bajo estas condiciones, se trabajó en las síntesis posteriores.

**g) Condiciones ambientales óptimas del medio de reacción.**

Siempre se trabajó dentro de una caja de guantes convencional, que no reunía las características y sofisticaciones de cajas más modernas, por esta razón siempre se mantuvieron dentro de la caja, recipientes con silica gel y/o cloruro de calcio para evitar vestigios de humedad en el ambiente dentro de la caja; se burbujeó nitrógeno todo el tiempo al medio de reacción, y la pureza de este gas fue del 99.995%, pero en todos los casos el gas se pasó por un purificador de gas que contenía una cama de drierita y otra de un cierto tipo de malla molecular; con la primera cama se eliminaba la probabilidad de cierta humedad en el gas, y con la segunda la presencia de oxígeno en el mismo. Como se verá más adelante, se forma en el medio ácido fórmico que es muy reductor, y por lo tanto se oxida, su oxidación da origen como se probó, a una coloración rojiza, que se infirió podía ocasionar problemas en la síntesis de los compuestos deseados, por eso se intentó eliminar al máximo cualquier presencia de oxidantes externos en el medio.

Los compuestos dinucleares (**D**) se formaron en condiciones anhidras esto es, cuando en el medio de reacción el contenido de agua era del orden de unas cuantas milésimas de por ciento. Los compuestos mononucleares (**M**) se formaron en condiciones muy anhidras, esto es, cuando el contenido de agua en el medio de reacción era muy inferior a esas milésimas de por ciento de agua (lo que se lograba con la adición de  $\text{CaH}_2$  al acetonitrilo anhidro (contenido de agua  $< 0.005\%$ .) donde se disolvía el ligante anhidro). Los compuestos empareados mononucleares (**E**) se formaron en condiciones ultraanhidras, esto es, cuando en el medio de reacción además de que el contenido de agua era como en el caso de los (**M**), es decir casi nulo, en el ambiente de la caja de guantes el contenido de humedad, prácticamente también lo era.

#### *h) Adición del ligante con y sin agitación.*

Después de algunas pruebas se encontró, que la forma de adición de la solución que contenía el ligante al medio de reacción, influía en el rendimiento de formación de los compuestos mononucleares. Un goteo suave de la solución en el seno de la reacción, incrementaba el rendimiento en al menos hasta el 20%, sobre todo en los compuestos mononucleares obtenidos a partir de relaciones estequiométricas ligante:metal 1.2:1; un goteo rápido favorecía la formación de compuestos dinucleares. La agitación continua durante el tiempo de reacción, no influyó en la formación de los compuestos, ni en su rendimiento.

#### *i) Tiempo óptimo de secado de los compuestos.*

Los compuestos pueden secarse bien sin calentamiento con un vacío de 21 mm de Hg en  $P_2O_5$ , durante 24 horas o durante 9 horas con calentamiento entre 60-70°C en las condiciones ya dichas.

Con base en todo lo anterior, la técnica propuesta para la obtención de los compuestos de lantánidos con el ligante [16]-ANO- $N_4$  se detallan a continuación, y para mayor claridad se indican las estequiometrías de la cual se partieron.

#### 3.4.2.1 Estequiometría 1.2:1 (ligante:sal)

1.- En un matraz redondo de 250 mL, se disuelven 1.029 mmoles del nitrato de lantánido hidratado correspondiente, en 120 m

L de acetonitrilo anhidro (*también puede usarse acetonitrilo con un contenido inicial de agua < 0.2%, siempre y cuando, antes de usarlo se le añada  $CaH_2$  y se filtre*) y se le añade 30 mL de trimetilortoformiato (TMOF). Se le burbujea nitrógeno (99.995%) anhidro (El nitrógeno de esta pureza se pasa por un sistema purificador de gases que contiene drierita y malla molecular) y la mezcla de reacción se refluye a 70-80°C, durante 6 horas en el caso de europio y gadolinio, durante

5 h ó 6 h en el caso de neodimio, dependiendo de sí la sal de neodimio es hexahidratada o pentahidratada, y 5 h en el caso de terbio, erbio y lutecio.

2.- Después del tiempo de reflujo indicado, a la mezcla de reacción, se le añaden rápidamente y sin dejar de refluir, 1.235 mmoles del ligante macrocíclico [16]-ANO-N<sub>4</sub> anhidro\*, disuelto en acetonitrilo anhidro\*\* caliente.

3.- Una vez que se añade el ligante al medio de reacción, éste, se continúa refluendo durante 5 h en el caso de neodimio, europio y gadolinio, 10 h en el caso del terbio y 15 h en el caso de erbio y lutecio. Debe mantenerse siempre la corriente de nitrógeno en el medio de reacción. En todos los casos conforme pasa el tiempo se va formando un precipitado en el medio de reacción.

4.- Terminado el tiempo de reacción se espera a que el medio de reacción se enfríe.

5.- Para separar la solución del precipitado, se filtra en un embudo con vidrio sinterizado de tamaño de poro de 4-8 micras.

6.- El precipitado se lava exhaustivamente primero con éter anhidro y después con n-hexano anhidro, y enseguida se lleva a secado en una estufa al vacío (21 mm de Hg) a 70°C en medio de pentóxido de fósforo de 12 a 24 h. De acuerdo a los análisis elementales, los compuestos obtenidos por precipitación espontánea, en esta parte del proceso, cuando no se logran condiciones muy anhidras, tienen una estequiometría  $LIGANTE : METAL = 1:2$ . Estos compuestos, de acuerdo a sus análisis elementales de **C, H, N, y metal (%)**, son los siguientes: **Nd<sub>2</sub>(16-ANO-N<sub>4</sub>)(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(CHO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, enc.: 20.28, 3.52, 13.68, req. : 19.67, 3.54, 13.11; **(2a) Eu<sub>2</sub>(16-ANO-N<sub>4</sub>)(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(CHO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>2CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>CN**, enc.: 22.42, 4.12, 12.27, 29.35; req.: 21.55, 3.72, 12.56, 30.29; **(3) Gd<sub>2</sub>(16-ANO-N<sub>4</sub>)(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(CHO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**, enc.: 19.54, 3.93, 11.54, 34.41; req.: 19.44, 3.48, 12.09, 33.93; **(4a) Tb<sub>2</sub>(16-ANO-N<sub>4</sub>)(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(CHO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>CN**, enc.: 21.36, 3.56, 12.65, 33.40; req.: 21.02, 3.63, 12.98, 32.72; **Er<sub>2</sub>(16-ANO-**

$N_4(NO_3)_5(CHO_2)3CH_2O_2$ , enc.: 17.36, 3.20, 9.90, 32.10, req. 18.20, 3.34, 11.94, 31.68;  $Lu_2(16-ANO-N_4)(NO_3)_4(CHO_2)_2CH_2O_2$  enc.: 19.42, 3.26, 11.12 35.44; 18.72, 3.35, 11.64, 36.36;  $Lu_2(16-ANO-N_4)(NO_3)_4(CHO_2)_2CH_2O_2CH_3CN$ , enc. 19.42, 3.26, 11.12; req.: 20.35, 3.52, 12.56, 34.87.

Los rendimientos de estos compuestos fueron del mismo orden, entre 50-65%.

También por precipitación espontánea, y en condiciones muy anhidras se encontró compuestos con estequiometría 1:1 y sólo, para el caso de europio y gadolinio.

Estos compuestos, de acuerdo a sus análisis elementales de **C, H, N, y metal (%)**, son los siguientes: (8a)  $Eu[16]-ANO-N_4(NO_3)_34CH_2O_2$ , enc.: 24.36, 3.49, 13.13, 21.5, req.: 25.61, 4.84, 13.06, 20.30; (9)  $Gd[16]-ANO-N_4(NO_3)_34CH_2O_2$ , enc.: 23.35, 3.86, 12.80, 21.81, req.: 25.43, 4.80, 12.97, 20.8. Los rendimientos de estos compuestos fueron del mismo orden, entre 30-40%. Pero desafortunadamente no se reprodujeron.

7.- El volumen total del filtrado, se reduce a un 50 % en un rotavapor a 60°C como máximo.

8.-Al concentrado se le añade, éter anhidro gota a gota hasta que la solución adquiere un aspecto turbio (cambio de la polaridad en la solución). Se lleva a refrigeración de 1 a 3 días para provocar la precipitación del compuesto (precipitación inducida por cambio de polaridad y el enfriamiento).

9.- Este precipitado, cuando ya está a temperatura ambiental, se separa en un embudo de filtración rápida y papel Whatman # 42; se lava exhaustivamente con éter y n-hexano respectivamente y se quita el exceso de solvente con vacío. Inmediatamente, se llevan a una estufa al vacío (21 mm de Hg) a 70°C y en medio de  $P_2O_5$ , se secan de 12 a 24 h.

De acuerdo a los análisis elementales, los compuestos obtenidos en esta última parte del proceso, por precipitación inducida, cuando se logran condiciones ultra anhidras, tienen una estequiometría **LIGANTE : METAL = 1:1**. Estos compuestos, de acuerdo a sus análisis elementales de **C, H, N, y metal**

(%), son los siguientes: **Nd**[16]-ANO- $N_4(NO_3)_3CH_2O_2CH_3CN$ , enc.: 27.62, 4.46, 17.02, req.: 27.90, 5.15, 17.35; **Eu**[16]-ANO- $N_4(NO_3)_2CHO_2CH_3CN$ , enc.: 32.25, 5.01, 19.31, 24.5, req.: 32.33, 5.59, 17.74, 24.0; **(9a) Gd**[16]-ANO- $N_4(NO_3)_3CH_2O_2CH_3CN$ , enc.: 30.40, 4.83, 18.57, req.: 30.80, 5.31, 18.91; **(10) Tb**[16]-ANO- $N_4(NO_3)_3CH_2O_2CH_3CN$ , enc.: 26.30, 4.17, 15.63, req.: 27.14, 4.96, 14.89; **(11) Er**[16]-ANO- $N_4(NO_3)_2CHO_2$ , enc. 27.00, 4.70, 15.37, 29.68, req.: 27.65, 5.18, 14.88, 29.62; **(11a) Er**[16]-ANO- $N_4(NO_3)_3$ , enc. 24.70, 3.41, 15.88, 27.69, req. 24.88, 4.82, 15.62, 26.65, **(12) Lu**[16]-ANO- $N_4(NO_3)_3CH_2O_2CH_3CN$ , enc.: 29.41, 4.41, 18.47; req.: 30.09, 5.18, 18.47.

Los rendimientos de estos compuestos fueron del mismo orden, entre 15-20% y a pesar de estos rendimientos bajos, fueron reproducibles.

Cuando se obtuvieron los compuestos con estequiometría 1:1, en el paso 6, no se formaron compuestos por precipitación inducida.

10.- Todo el proceso de obtención de los compuestos, se realiza dentro de una caja de guantes y en atmósfera de nitrógeno.

\* El ligante macrocíclico [16]-ANO- $N_4$ , se seca a 40°C a 21 mm de Hg durante 7 horas, antes de usarlo.

\*\* Al reactivo del frasco con un contenido de < 0.005% de agua, se le añade  $CaH_2$  y se filtra inmediatamente en papel Whatman del # 3, y con este se disuelve el ligante macrocíclico.

### 3.4.2.2.- Estequiometría 2:1 (ligante:sal)

1.- Se colocan 0.686 mmoles del nitrato de lantánido en un matraz redondo y se le añade 80 mL de acetonitrilo anhidro (< 0.005 % de agua) y 20 mL de TMOF. Se refluje la mezcla en atmósfera de nitrógeno durante el tiempo requerido como se indica en el paso 1 de 3.4.2.1.

2.- Finalizado el tiempo de la deshidratación se le añade al medio de reacción, una solución compuesta por 1.372 mmoles del ligante [16]-ANO-N<sub>4</sub> previamente secado y 20 mL de acetonitrilo anhidro (tratados de igual manera, que en el caso de la estequiometría 1.2:1) y la mezcla obtenida se refluje como se indica en el paso 2 de 3.4.2.1.

3.- Durante el proceso de reacción entre la sal deshidratada y el ligante, también se forma un precipitado el cual se trata como se indica en el inciso 4-6 de 3.4.2.1 .

De acuerdo a los análisis elementales, los compuestos obtenidos, por precipitación espontánea, cuando no se logran condiciones muy anhidras, en esta parte del proceso, tienen una estequiometría *LIGANTE : METAL* = 1:2. Estos compuestos, de acuerdo a sus análisis elementales de **C**, **H**, **N**, y **metal** (%), son los siguientes: (1) Nd<sub>2</sub>(16-ANO-N<sub>4</sub>)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CHO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CN, encontrado: 23.12(C), 4.00(H), 11.67(N), 32.16(Nd), requerido: 23.23(C), 3.90(H), 12.75(N), 32.82(Nd); (2) Eu<sub>2</sub>(16-ANO-N<sub>4</sub>)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CHO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, enc.: 22.07, 3.76, 11.85, 35.25, req.: 21.11, 3.66, 11.49, 35.61; (4) Tb<sub>2</sub>(16-ANO-N<sub>4</sub>)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CHO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; (5) Er<sub>2</sub>(16-ANO-N<sub>4</sub>)(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(CHO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, enc.: 19.26, 3.11, 10.26, 36.35; req.: 19.06, 3.41, 11.83, 35.32; (6) Lu<sub>2</sub>(16-ANO-N<sub>4</sub>)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CHO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, enc. 20.80, 3.74, 10.94, 39.82; req.: 20.03, 3.47, 10.90, 38.91.

Los rendimientos obtenidos de estos compuestos, fueron del mismo orden entre 50-60%. La reproducibilidad de estos compuestos fue mejor que en el caso de los compuestos obtenidos a partir de la estequiometría 1.2:1.

También por precipitación espontánea, y en condiciones muy anhidras se encontró compuestos con estequiometría 1:1, para los de neodimio, europio y gadolinio.

Estos compuestos, de acuerdo a sus análisis elementales de **C, H, N, y metal (%)**, son los siguientes: (7)  $Nd[16]-ANO-N_4(NO_3)_3CH_2O_2$ , enc.: 27.03, 3.97, 13.76, 21.59, req.: 25.85, 4.88, 14.08, 20.72; (8)  $Eu[16]-ANO-N_4(NO_3)_3CH_2O_2$ , enc.: 25.96, 3.97, 12.95, 22.01, req.: 25.57, 4.83, 13.92, 21.59; (9)  $Gd[16]-ANO-N_4(NO_3)_4CH_2O_2$ , enc.: 25.44, 3.70, 12.72, 22.23, req.: 25.42, 4.77, 12.97, 20.82.

Los rendimientos fueron del mismo orden, entre 60-70%. Pero no fueron reproducibles.

4.- La solución filtrada se procesa como se indica en los puntos 7-9 de 3.4.2.1 y el sólido obtenido como se indica en el inciso 9 de la misma sección.

De acuerdo a los análisis elementales, los compuestos obtenidos en esta última parte del proceso, por precipitación inducida, y en condiciones ultra anhidras tienen una estequiometría **LIGANTE : METAL = 2:1**. Estos compuestos, de acuerdo a sus análisis elementales de **C, H, N, y metal (%)**, son los siguientes: (13)  $Nd([16]-ANO-N_4)_2(NO_3)_3CH_2O_26CH_3CN$ , enc.: 41.08, 7.72, 22.97, req.: 41.17, 7.10, 22.06;

(14)  $Eu([16]-ANO-N_4)_2(NO_3)_3CH_2O_26CH_3CN$ , enc.: 41.48, 7.62, 22.08, req.: 40.88, 7.05, 21.90; (15)  $Gd([16]-ANO-N_4)_2(NO_3)_3CH_2O_25CH_3CN$ , enc.: 40.09, 8.23, 21.94, req.: 39.99, 7.00, 21.32; (16)  $Tb([16]-ANO-N_4)_2(NO_3)_2CHO_23CH_3CN$ , enc.: 39.13, 6.98, 21.32, req.: 39.17, 6.92, 20.77; (17)  $Er([16]-ANO-N_4)_2(NO_3)_2CHO_24CH_3CN$ , enc.: 41.62, 6.66, 20.84, req.: 41.41, 7.27, 20.48; (18)  $Lu([16]-ANO-N_4)_2(NO_3)_2CHO_26CH_3CN$ , enc.: 43.03, 7.03, 21.34, req.: 42.44, 7.22, 21.40.

Los rendimientos fueron del mismo orden, entre 15-20%.

5.- Todo el proceso de preparación de los compuestos de lantánidos se realizan dentro de una caja de guantes y en atmósfera de nitrógeno.

**NOTA:** Los compuestos indicados arriba, se numeraron del ion lantánido más ligero al más pesado ( de Nd a Lu) y en sentido ascendente para las tres series. Los compuestos que se numeraron fueron sólo aquellos que se discutirán en el Capítulo 4.

En la *Tabla 3.1* se reúnen algunas de las propiedades físicas de los compuestos dinucleares (D), en la *Tabla 3.2* la de mononucleares (M) y en la *Tabla 3.3* la de los compuestos empareados mononucleares (E). Se incluyen en cada *Tabla* los compuestos que se estudiaron más profundamente.

Por su naturaleza amorfa, los compuestos no cristalizaron por ninguna de las vías en solución (cristalización por difusión, eliminación lenta de disolvente a 40°C en soluciones concentradas con alto vacío, etc.), ni en sólido (calentamiento suave y continuo con vacío de 31 mm de Hg).

Tabla 3.1.- Propiedades de los complejos poliméricos macrocíclicos dinucleares de lantánidos formados con el ligante [16]-ANO-N<sub>4</sub>.

<u>Ln<sup>3+</sup></u>	<i>f<sup>3</sup></i>	<i>f<sup>6</sup></i>	<i>f<sup>7</sup></i>	<i>f<sup>8</sup></i>	<i>f<sup>11</sup></i>	<i>f<sup>14</sup></i>
<u>Propiedades</u>	(1)	(2)	(3)	(4a)	(5)	(6)
	Nd <sub>2</sub> (16-ANO-N <sub>4</sub> ) (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (CHO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> CN	Eu <sub>2</sub> (16-ANO-N <sub>4</sub> ) (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (CHO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> (16-ANO-N <sub>4</sub> ) (NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (CHO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Tb <sub>2</sub> (16-ANO-N <sub>4</sub> ) (NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (CHO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> CN	Er <sub>2</sub> (16-ANO-N <sub>4</sub> ) (NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (CHO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Lu <sub>2</sub> (16-ANO-N <sub>4</sub> ) (NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (CHO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Aspecto físico	polvo amorfo	polvo amorfo	polvo amorfo	polvo amorfo	polvo amorfo	polvo amorfo
Color	azul claro	amarillo claro	amarillo claro	amarillo	rosado	amarillo claro
Punto de fusión (°C)	230 descomp.	>180 descomp.	>250 descomp.	>250 descomp.	>250 descomp.	>260 descomp.
Solubilidad	DMSO, DMF H <sub>2</sub> O	DMSO, DMF H <sub>2</sub> O	DMSO, DMF H <sub>2</sub> O	DMSO, DMF H <sub>2</sub> O	DMSO, DMF H <sub>2</sub> O	DMSO, DMF H <sub>2</sub> O

Tabla 3.2.-Propiedades de los complejos poliméricos macrocíclicos mononucleares de lantánidos formados con el ligante [16]-ANO-N<sub>4</sub>.

<u>Ln<sup>3+</sup></u>	<i>f<sup>3</sup></i>	<i>f<sup>6</sup></i>	<i>f<sup>7</sup></i>	<i>f<sup>8</sup></i>	<i>f<sup>11</sup></i>	<i>f<sup>14</sup></i>
<u>Propiedades</u>	(7) Nd[16]-ANO-N <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	(8) Eu[16]-ANO-N <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	(9) Gd[16]-ANO-N <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	(10) Tb[16]-ANO-N <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> CN	(11) Er[16]-ANO-N <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHO <sub>2</sub>	(12) Lu[16]-ANO-N <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 3CH <sub>3</sub> CN
Aspecto físico	polvo amorfo	polvo amorfo	polvo amorfo	polvo amorfo	polvo amorfo	polvo amorfo
Color	azul tenue	blanco marfil	blanco	blanco marfil	rosa claro	blanco
Punto de Fusión (°C)	>230 descomp.	>180 descomp.	>200 descomp.	> 200 descomp.	>230 descomp.	218
Solubilidad	DMSO, DMF, H <sub>2</sub> O	DMSO, DMF, H <sub>2</sub> O	DMSO, DMF, H <sub>2</sub> O	DMSO, DMF, H <sub>2</sub> O, MeOH <sub>lig.</sub>	DMSO, DMF, H <sub>2</sub> O, MeOH lig. y acetona <sub>lig.</sub>	DMSO, DMF, H <sub>2</sub> O, MeOH lig.

Tabla 3.3.- Propiedades de los complejos poliméricos macrocíclicos mononucleares de lantánidos tipo emparedado, formados con el ligante [16]-ano-N<sub>4</sub>.

<u>Ln<sup>3+</sup></u>	<u>f<sup>2</sup></u>	<u>f<sup>6</sup></u>	<u>f<sup>7</sup></u>	<u>f<sup>8</sup></u>	<u>f<sup>11</sup></u>	<u>f<sup>14</sup></u>
<u>Propiedades</u>	(13)	(14)	(15)	(16)	(17)	(18)
	Nd ([16]-ANO-N <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 5CH <sub>3</sub> CN	Eu ([16]-ANO-N <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 6CH <sub>3</sub> CN	Gd ([16]-ANO-N <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 5CH <sub>3</sub> CN	Tb ([16]-ANO-N <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHO <sub>2</sub> 3CH <sub>3</sub> CN	Er ([16]-ANO-N <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 6CH <sub>3</sub> CN	Lu ([16]-ANO-N <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 7CH <sub>3</sub> CN
Color	blanco con matiz azul	blanco amarillento	blanco	blanco	rosado tenue	blanco marfil
Aspecto físico	semi amorfo	semi amorfo	semi amorfo	semi amorfo	semi amorfo	amorfo
Punto de fusión (°C)	170	170	180	180	180	
Solubilidad	DMSO, DMF, H <sub>2</sub> O parcialmente soluble en metanol	DMSO, DMF, H <sub>2</sub> O parcialmente soluble en metanol	DMSO, DMF, H <sub>2</sub> O parcialmente soluble en metanol	DMSO, DMF, H <sub>2</sub> O parcialmente soluble en metanol	DMSO, DMF, H <sub>2</sub> O parcialmente soluble en metanol	DMSO, DMF, H <sub>2</sub> O parcialmente soluble en metanol

3.4.3.- Síntesis del ligante 1,5,9,13- N,N', N'',N'''-

tetraazaciclohexadecano del ácido tetraacético (H<sub>4</sub>ETA)<sup>158</sup>.

- 1.- Se disuelven 38.6 mmoles de ácido cloroacético en 10 mL de agua desionizada. La solución se enfría a 0°C. Disolución A.
- 2.- Se disuelven 82.8 mmoles de NaOH en 40 mL de agua desionizada y se enfría la disolución a 0°C. Disolución B.
- 3.- La disolución B se añade a la disolución A. Esta mezcla es la Disolución C.
- 4.- Por otro lado, se disuelven 9.2 mmoles del ligante [16]-ano-N<sub>4</sub> en 10 mL de agua. Esta es la disolución D.
- 5.- A la Disolución C se le añade la Disolución D y se agita suavemente. Esta mezcla se mantiene en reposo durante toda la noche.
- 6.- Al día siguiente la disolución se calienta durante durante 2 horas a 60°C.
- 7.- Se deja enfriar la disolución a temperatura ambiental y se acidifica con HCl al 37% hasta que alcanza un pH = 2.
- 8.- Se evapora la disolución con calentamiento suave hasta que el volumen se reduce a aproximadamente el 50% del volumen inicial y se guarda en refrigeración toda la noche.
- 9.- El sólido obtenido con aspecto cristalino, se coloca en un embudo buchner con papel filtro Whatman # 42 ó 5 y se lava exhaustivamente con agua desionizada al vacío de  $1 \times 10^{-2}$  Torr.
- 10.- A este sólido se le añade poco a poco, una disolución de NaOH a pH de 12 hasta disolución total, el pH que alcanza la solución en ese momento es de 10. Disolución E.
- 11.- A la Disolución E se le añade poco a poco una disolución de HCl a pH de 2 hasta que empieza a precipitar el ligante. La disolución se deja en reposo cuatro horas para que continúe precipitando y se obtiene un sólido con aspecto de polvo ligeramente color marfil. Este, se filtra otra vez y se lava exhaustivamente con agua desionizada como se indica en el paso 9. El compuesto se redisuelve con una disolución como la indicada en el paso 10 y se vuelve a precipitar con una solución de HCl a pH de 3.
- 11.- El sólido obtenido se filtra y lava exhaustivamente como

ya se indicó, y se seca durante 12 horas a 100°C en condiciones normales, y a 80°C durante 7 horas a 21 mm de Hg. Este compuesto es un polvo blanco muy fino. Se obtiene con un rendimiento del 90% y es 7% más alto que el reportado en la literatura<sup>158</sup>. El compuesto funde con descomposición entre 242-244°C, y no disuelve en agua ni solventes orgánicos, sólo disuelve en soluciones acuosas básicas entre un pH=9-10.

12.- El compuesto fue caracterizado por IR, análisis elemental, punto de fusión, análisis termogravimétrico y termodiferencial, y RMN de hidrógeno y carbono-13.

Su caracterización por análisis elemental de C, H, N, fue: encontrado (%) C: 46.22, H: 8.34, N: 10.71 y requerido C: 46.68, H: 8.23, N: 10.89, y rinde la fórmula mínima  $H_4ETA \cdot 3H_2O$ , aunque el ligante puede quedar con una, dos o cuatro aguas de hidratación dependiendo del tiempo de secado.

#### 3.4.4.- Síntesis de los complejos de lantánidos con el

*ligante 1,5,9,13- N,N', N'',N'''- tetraazaciclohexadecano del ácido tetraacético. ( $H_4ETA$ ).*

Inicialmente, la síntesis de estos complejos se había planeado como se reporta en la literatura<sup>81,159</sup>, para la obtención de complejos de lantánidos con los ligantes DOTA y TETA, ya que la única diferencia entre ellos y el ligante HETA (16 miembros) es el tamaño del macrociclo (12 y 14 miembros respectivamente). Sin embargo, en la ruta de síntesis propuesta<sup>81,159</sup>, no se detalla sobre los aspectos de la síntesis, por lo que no se obtuvieron los compuestos esperados. Por esta razón, se empezó a buscar la ruta de síntesis más adecuada hasta que se llegó a la que aquí se propone. Cuando esto ya se había logrado, se encontró en un libro sobre diferentes aspectos de los compuestos de lantánidos<sup>1</sup>, un capítulo escrito por el mismo autor<sup>81,159</sup> de los trabajos reportados con DOTA y TETA, y comenta en ese libro, algo sobre algunos detalles de la manera de sintetizar esos complejos, comentarios que omitió en su artículo original.

Estos detalles son muy similares a los que se encontraron en este trabajo, en nuestra búsqueda de la mejor ruta de síntesis.

Para la preparación de los complejos se jugó con diferentes molaridades y tiempos de reacción, se encontró que las molaridades más adecuadas o convenientes para la preparación de los compuestos eran las de 0.05 M ó 0.1 M para la sal lantánida y entre 0.055 - 0.065 M ó 0.11- 0.13 M respectivamente para el ligante. Así, por ejemplo, para el complejo de neodimio se requiere 0.055 M del ligante, para los complejos de europio, gadolinio y terbio de 0.06 M, y para los complejos de erbio y lutecio se requiere de 0.065 M. Las reacciones se llevan al cabo en medio acuoso. Se requiere disolver el ligante en un medio básico, antes de iniciar las reacciones, ya que no es soluble en agua.

Es de gran importancia, mantener la temperatura entre 75-80°C, ya que por debajo de ésta la reacción no ocurre en un 100% y es demasiado difícil separar los reactivos del producto, y por encima de 80°C la formación de hidróxido es inminente. Es determinante que la solución de cloruro de lantánido en agua, esté al menos a 70°C cuando se añada la solución del ligante, también caliente a 80°C. Si ambas soluciones se mezclan a temperatura ambiental y luego se calientan hasta 80°C, invariablemente lo que se obtiene es el hidróxido. En soluciones orgánicas, los hidróxidos formados se redisuelven con la agitación, el tiempo y la temperatura; en soluciones acuosas difícilmente ocurre esto.

El tiempo de reacción, para cada ion metálico, también debe de conservarse. Se encontró que si al final del tiempo de reacción, el pH de la solución era de 7.2-7.7, en la solución no se formaba hidróxido, ni quedaba ligante libre. Si el pH estaba por debajo de éste al modificar el pH hacia el ácido, se precipitaba el ligante y si estaba por encima de 7.7 al aumentar ligeramente el pH se formaba el hidróxido. Si la mezcla de reacción tenía un pH de 7.2 a 7.7, y en el medio quedaba algo de ligante libre, éste se separaba fácilmente del medio de reacción, acidificándolo un poco a pH de ~ 5.7. Si en el medio de reacción existía una cierta cantidad de hidróxido, este se lograba separar en un embudo

con vidrio sinterizado de  $4\mu$  de poro. El contenido de hidróxido bajaba mucho más el rendimiento del complejo que el contenido de ligante libre.

La técnica propuesta para sintetizar complejos de lantánidos con el ligante  $H_4ETA$  es la siguiente:

1.- Al ligante  $H_4ETA$  suspendido en una mínima cantidad de agua, se le añade gota a gota, una disolución de 0.1 mL de NaOH a pH de 12 hasta que la disolución alcanza un pH entre 9.7- 10.5, dentro de este intervalo de pH, todo el ligante se disuelve completamente, pero desde pH de 9 se nota que el ligante empieza a disolver. *Disolución A.*

2.- La cantidad adecuada de la sal lantánida se disuelve en la cantidad apropiada de agua. *Disolución B.*

2.- Al mismo tiempo pero separadamente se calienta la disolución del ligante a  $80^\circ C$  (*Disolución A*) y la solución acuosa de la sal de cloruros de lantánidos (*Disolución B*) a la misma temperatura.

3.- A la *Disolución B* caliente a  $80^\circ C$ , se le añade con goteo moderado la *Disolución A*. La mezcla de reacción se mantiene entre  $78-82^\circ C$ , (promoviendo con un refrigerante algo de reflujo) durante, 12 horas en el caso de cloruros de neodimio, 16 horas en el caso de cloruros de europio y gadolinio, 17 horas en el caso de cloruros de terbio, 20 horas en el caso de cloruros de erbio y 23 horas en el del lutecio.

4.- Terminado el tiempo de reacción se deja enfriar la solución y se filtra al vacío en un embudo con vidrio sinterizado de tamaño de poro pequeño de  $4-8\mu$ .

5.- El filtrado se concentra en un rotavapor entre  $50-60^\circ C$  y con vacío de  $1 \times 10^{-3}$  torr. Cuando se ha concentrado a un 25% del volumen original( ésto toma aproximadamente 30 minutos) se deja enfriar, y si no hay formación de precipitado, ésto es, si la solución no presenta aspecto turbio, se considera que el compuesto es puro y entonces se concentra hasta sequedad a la temperatura de  $40-50^\circ C$  y el mismo vacío, (esto se logra en menos de 1 hora). El sólido se mantiene entre  $30-40^\circ C$  durante 1 hora ; finalmente se mantiene la temperatura a  $20^\circ C$

durante 1 hora con un vacío de  $1 \times 10^{-3}$  Torr. Todo el proceso de este paso debe ser lo más rápido que se pueda, ya que si el proceso de calentamiento es muy prolongado y al vacío, el compuesto puede descomponerse con la formación del hidróxido correspondiente.

6.- El compuesto ya sólido, se seca a  $70^{\circ}\text{C}$  en la estufa al vacío de 21 mm de Hg durante 12 horas.

7.- Se recupera y se caracteriza. El rendimiento es del orden del 90% para los seis compuestos. En todos los casos se obtuvieron hojuelas con brillo cristalino nacarado, pero su cristalinidad no fue lo suficiente como para que cristalizaran. Para cristalizar los compuestos se utilizó principalmente, el método de difusión líquida pero no se tuvo éxito.

Todos los compuestos conservaron el color del metal del cual se partía, aunque un poco menos coloridos, en los casos de los compuestos del neodimio ( azul claro) y del erbio (rosado claro), y blancos transparentes y brillantes en el caso del gadolinio, blanco marfil brillante en el caso del europio, terbio y lutecio. Los compuestos obtenidos fueron muy solubles en agua.

Estos compuestos, de acuerdo a sus análisis elementales de **C, H, N, Cl** y **metal**, son los siguientes:

$\text{Nd}(\text{HETA})\text{Na}_2\text{NaCl}_4\text{H}_2\text{O}$ , enc.: (C) 29.64, (H) 5.86, (N) 6.78, (Cl) 17.77, (Nd) 17.68, req.: 29.41, 5.43, 6.86, 8.68, 17.66;  
 $\text{Eu}(\text{HETA})\text{Na}_3\text{NaCl}_5\text{H}_2\text{O}$ , enc.: 26.06, 4.91, 5.82, 10.20, 17.88, req. : 26.66, 5.15, 6.22, 11.81, 16.87;  $\text{Gd}(\text{HETA})\text{Na}_2\text{NaCl}_2\text{H}_2\text{O}$ , enc. : 29.34, 5.48, 6.70, 8.51, 20.64, req.: 30.27, 5.08, 7.06, 8.93, 19.81;  $\text{Tb}(\text{HETA})\text{Na}_2\text{NaCl}_4\text{H}_2\text{O}$ ; enc.: 29.41, 5.44, 6.62, 8.13, 18.06, req.: 28.89, 5.33, 6.74, 8.53, 19.12;  $\text{Er}(\text{HETA})\text{Na}_2\text{NaCl}_3\text{H}_2\text{O}$ , 29.24, 5.96, 6.75, 8.18, 20.57, req.: 29.23, 5.15, 6.82, 8.63, 20.36;  $\text{Lu}(\text{HETA})\text{Na}_2\text{NaCl}_4\text{H}_2\text{O}$ , enc.: 29.29, 5.72, 6.72, 7.45, 20.56, req.: 28.35, 5.23, 6.61, 8.37, 20.65.

### **3.5.- Cálculos**

#### **3.5.1.- Conductancia Molar**

Los cálculos de las conductancias molares, se realizaron empleando la fórmula reportada en la literatura<sup>161,162</sup>. Esta se muestra a continuación.

$$\Lambda_M = 1000 (K)/C$$

donde K= conductividad ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) o (S/cm)

C = molaridad ( mol. $\text{dm}^{-3}$ )

Ejemplo:

Para el polímero del compuesto dinuclear de neodimio (1d)  $\text{Nd}_2(16\text{-ANO-N}_4)(\text{NO}_3)_3(\text{CHO}_2)_3\text{CH}_3\text{CN}$ , el cálculo se realizó de la manera siguiente:

$$n = 0.04408\text{g}/6048\text{g/mol} = 7.28836 \times 10^{-6} \text{ moles}$$

$$C = 7.28836 \times 10^{-6} \text{ moles} \times 1000\text{ml}/5\text{ml} = 1.45767 \times 10^{-3} \text{ moles/dm}^3 \text{ (M)}$$

$$K = (0.000805 \text{ S/cm} - 0.0000083 \text{ S/cm}) = 0.0007967 \text{ S/cm} = 0.0007967 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

donde el término a restar es la conductividad del disolvente en este caso, el DMSO.

$$\Lambda_M = 1000 [(0.0007967 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) / 1.45767 \times 10^{-3} \text{ mol.} (1000\text{cm}^{-3})] = 547 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}.$$

### 3.5.2.- Momentos Magnéticos Efectivos

Estos, se calcularon usando la fórmula propuesta en la literatura<sup>161,137</sup> para calcular el momento magnético efectivo de cualquier substancia, a partir de la susceptibilidad molar corregida por diamagnetismo y considerando que obedece la Ley de Curie, esto es, en ausencia de interacciones magnéticas entre los centros paramagnéticos. el uso de esta aproximación es válida, ya que, aunque los centros paramagnéticos no están completamente aislados, en nuestros compuestos, la corrección de la temperatura, mediante la constante de Weiss,  $\theta$ , para centros paramagnéticos con interacciones magnéticas (Ley de Curie -Weiss), no afecta de manera substancial los momentos magnéticos de estos compuestos, porque sus interacciones magnéticas cuando las hay, son débiles y  $\theta$  sería muy pequeña. Desde luego, que lo ideal es calcular

esos momentos magnéticos a temperatura variable, con los datos de  $\theta$ , cuando se tiene evidencias preliminares o incluso sospechas de interacción magnética importante en el compuesto.

Para el polímero del compuesto mononuclear de neodimio (1m)  $Nd(16-ANO-N_4)(NO_3)_3CH_2O_2$ , el cálculo se realizó, considerando el elemento unidad o monomérica, de la manera siguiente:

### 3.5.2.1- Susceptibilidad magnética( $\chi$ ) usando la balanza de Faraday.

i) Cálculo del factor de calibración.

$$\chi = \beta \cdot \Delta_{std} / m \quad ; \quad \beta = m \chi_{std} / \Delta_{std}$$

$\chi_{std} = 16.44 \times 10^{-6} \text{cm}^3/\text{g}$  (susceptibilidad magnética del estándar:  $Hg[Co(SCN)_4]$ )

$m$  = masa reducida de la muestra estándar.

$\beta$  = factor de calibración del compuesto usado como estándar. Este factor se determina cada vez que se usa la Balanza de Faraday.

$$m = mm_{sc} - mr_{sc} = 9.29\text{mg} - 2.46\text{mg} = 6.86 \text{ mg}$$

$$\Delta_{std} = \Delta_i - \delta_i = 0.15 - (-0.09) = 0.24\text{mg}$$

donde:

$$\Delta_i = mm_{cc} - mm_{sc} = 9.44 - 9.29 = 0.15\text{mg}$$

$$\delta_i = mr_{cc} - mr_{sc} = 2.37 - 2.46 = -0.09\text{mg}$$

$mm_{cc}$  = masa de la muestra estándar con campo

$mm_{sc}$  = masa de la muestra estándar sin campo

$mr_{cc}$  = masa del recipiente con campo

$mr_{sc}$  = masa del recipiente sin campo

$$\beta = 6.86 \text{ mg} \times 16.44 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g} / 0.24 \text{ mg} = 4.67855 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}$$

ii) Cálculos de la susceptibilidad magnética, para la muestra problema:

$$\chi_{mp} = \beta \cdot \Delta_{mp} / m$$

$m$  = masa reducida de la muestra problema

$$m = mm_{sc} - mr_{sc} = 7.82\text{mg} - 2.46\text{mg} = 5.36\text{mg}$$

$$\Delta_{mp} = \Delta_i - \delta_i = 0.01\text{mg} - (-0.09\text{mg}) = 0.10 \text{ mg}$$

$$\Delta_i = m_{mcc} - m_{msc} = 7.83\text{mg} - 7.82 = 0.01$$

$$\delta_i = m_{rcc} - m_{rsc} = -0.09 \text{ mg}$$

$m_{mcc}$  = masa de la muestra problema con campo

$m_{msc}$  = masa de la muestra problema sin campo

$m_{rcc}$  = masa del recipiente con campo

$m_{rsc}$  = masa del recipiente sin campo

$$\chi_{mp} = 4.67855 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g} \times 0.10\text{mg} / 5.36 \text{ mg} = 8.728 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$$

iii) Susceptibilidad magnética molar ( $\chi_M$ )

$$\chi_M = \chi_{mp} \cdot PM = 8.728 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g} \times 696.24 \text{ g/mol} = 6.0768 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

PM = peso molecular de la unidad monomérica de la muestra problema.

iv) Susceptibilidad magnética molar corregida por diamagnetismo ( $\chi_{McpD}$ )

La materia es diamagnética por naturaleza, como consecuencia de las corrientes diamagnéticas que generan, el movimiento de los electrones de los enlaces. Por esta razón, la susceptibilidad magnética molar que es la experimental, debe corregirse por diamagnetismo, utilizando las Constantes de Pascal<sup>153</sup> dadas para ligantes, iones y átomos que formen parte del compuesto problema.  $\chi_{McpD} = \chi_M - CPpCD$

CPpCD = Constantes de Pascal para corrección Diamagnética. Dado que el signo de estas constantes es negativa ( con excepción de los grupos -C≡N que tienen signo positivo) la corrección diamagnética se suma y así en este compuesto la  $\chi_{McpD}$  es:

$$\chi_{McpD} = \chi_M + CPpCD = 6.0768 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} + 3.1568 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 6.393 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

v) Momento magnético efectivo, expresado en magnetones de Bohr ( $\mu_B$ ). Debido a que la susceptibilidad magnética es una propiedad macroscópica, es común describir las propiedades magnéticas de complejos metálicos, mediante la cantidad microscópica llamada momento magnético efectivo y que se

define como sigue:

$$\mu_{ef} = 2.828 (\chi_{Mcp1} T)^{1/2}$$

donde el 2.828 es el cociente de:

$$(3\kappa / N \beta^2)^{1/2}$$

y

$\kappa$  = constante de Boltzmann

$N$  = número de Avogadro

$\beta$  = magnetón de Bohr del electrón

$$\beta = eh/2m_e c$$

$$\mu_{ef} = 2.828 (6.393 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \times 294)^{1/2} = 3.88 \text{ MB}$$

También se utilizó la balanza Johnson Matthey en las medidas de susceptibilidad, y se empleó como estándar de calibración una solución de  $\text{MnCl}_2$  en un tubo sellado. Sólo se describen a continuación, los parámetros que intervienen para los cálculos de las susceptibilidades, porque el procedimiento del cálculo es muy similar al descrito anteriormente.

$$\chi_g = C \cdot l (R - R_0) / 10^9 \text{ m}$$

$$C = C_{\text{tubo}} / R - R_0$$

$C_{\text{tubo}} = 1039.2$ , dato proporcionado por el fabricante para el cálculo del factor de calibración

$R \approx 1040$  medida del estándar en la balanza

$R_0 = -29$ , dato proporcionado por el fabricante para cálculo del factor de calibración.

$l$  = longitud del contenido de muestra en el tubo. Se recomienda entre 1.6-1.8 cm.

$m = \text{ptcm} - \text{ptsm} = \text{masa de la muestra}$

$\text{ptcm} = \text{peso del tubo con la muestra.}$

$\text{ptsm} = \text{peso del tubo sin muestra.}$

$R_0 = -40$ , medida del tubo para la muestra en la balanza

$R = \text{medida de la muestra problema}$

$\chi_g = \text{susceptibilidad magnética.}$

Los pasos que se siguen, para llegar a los momentos magnéticos efectivos, son los mismos que se usan empleado la balanza de Faraday o de Gouy.

## CAPITULO 4

# RESULTADOS Y DISCUSION

### 4.1.- Ligante [16]-ANO-N<sub>4</sub>

El ligante macrocíclico 1,5,9,13 -tetraazaciclohexadecano, [16]-ANO-N<sub>4</sub>, se muestra en la Fig. 4.1. En la Fig. 4.2 se da su espectro IR en la región media, y se asignan en él, las bandas vibracionales más importantes del compuesto.

En la Fig. 4.3 se da su diagrama termogravimétrico y termodiferencial. El diagrama termogravimétrico muestra que el compuesto se descompone lentamente y en un sólo paso entre 150 y 350°C. El diagrama diferencial presenta dos picos endotérmicos, el primero a 110°C sólo indica rompimiento de enlace ya que no se observa pérdida de peso en el termograma; el segundo que es ancho entre 150 y 350°C, indica rompimiento de enlace y descomposición del compuesto ya que hay pérdida de peso como se ve en el termograma. La descomposición del compuesto es total.

En la Fig. 4.4 se da su espectro de RMN de <sup>1</sup>H. El ligante [16]-ANO-N<sub>4</sub> es prácticamente insoluble en <sup>2</sup>H<sub>6</sub>-DMSO, por lo que se disolvió en CDCl<sub>3</sub> y se le añadió una cantidad pequeña de <sup>2</sup>H<sub>6</sub>-DMSO. Esto último, con la finalidad de promover un ambiente químico similar al de los complejos. El espectro mostró un multiplete centrado a 1.55 ppm que integró para 8H y que correspondían a los H<sub>β</sub> de 4CH<sub>2</sub>- del macrociclo; otro multiplete centrado a 2.52 ppm y un pequeño singulete a 2.5 ppm integraron en conjunto para los 16H que corresponden a los H<sub>α</sub> de 8CH<sub>2</sub>- del macrociclo y los 4H de los 4NH del mismo. A 8.25 ppm aparece la señal de hidrógenos metínicos residuales del CDCl<sub>3</sub>. En la Fig. 4.5 se muestra el espectro RMN de <sup>13</sup>C. Este espectro mostró a 28.78 ppm los carbonos en posición beta, C<sub>β</sub> y a 47.48 ppm los carbonos en posición

alfa,  $C_{\alpha}$ , del macrociclo. La señal múltiple que se ve entre 38.92 y 40.31 ppm corresponde a los carbonos del  $^2H_6$ -DMSO y la que aparece entre 78.52 y 79.26 ppm corresponde a los carbonos del  $CDCl_3$ . La multiplicidad en las señales de los dos disolventes deuterados es el resultado del acoplamiento del espín nuclear ( $I=1/2$ ) del  $^{13}C$  con el espín nuclear ( $I= 1$ ) del deuterio.

Estos resultados aunados a los del análisis elemental, nos indicó que el ligante preparado era el [16]-ANO- $N_4$ .

## 4.2.- Reactividad del ligante [16]-ANO- $N_4$ frente a las sales de lantánidos.

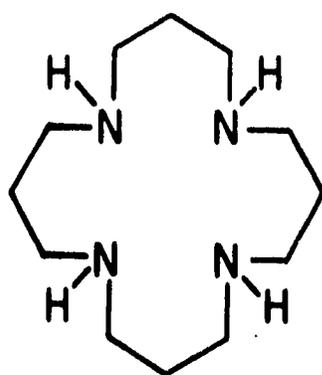
En el esquema de la Figura 4.6, se reúnen los productos formados como consecuencia de la reactividad del ligante [16]-ANO- $N_4$ , frente a las sales de nitratos de lantánidos, bajo las condiciones establecidas.

Puede deducirse del esquema que la reactividad de los iones lantánidos en estado de oxidación 3+:  $Nd^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  y  $Lu^{3+}$ , frente al ligante [16]-ANO- $N_4$  fue muy versátil, ya que se puede dirigir la reacción hacia la formación de tres tipos de compuestos o series de compuestos, como ya se introdujo en la parte experimental, y que se discuten a continuación:

1.- Compuestos obtenidos **a partir de la estequiometría 1.2:1 (L: Sal)**.

Se encontró que a partir de la estequiometría 1.2:1 (Ligante:Sal), y en condiciones anhidras, se forman durante el tiempo de reacción y por precipitación espontánea, los compuestos con relación estequiométrica: 1:2 (L:Metal) y que se han denominado *complejos macrocíclicos dinucleares de lantánidos (D)*, Tabla 4.1.

También a partir de la estequiometría ya señalada y en condiciones muy anhidras y por precipitación inducida, se forman compuestos con relación estequiométrica 1:1 (L:Metal) y que se han denominado *complejos macrocíclicos mononucleares*



[16]-ano-N<sub>4</sub>

Fig. 4.1.- Representación esquemática del ligante  
1,5,9,13-tetraazaciclohexadecano

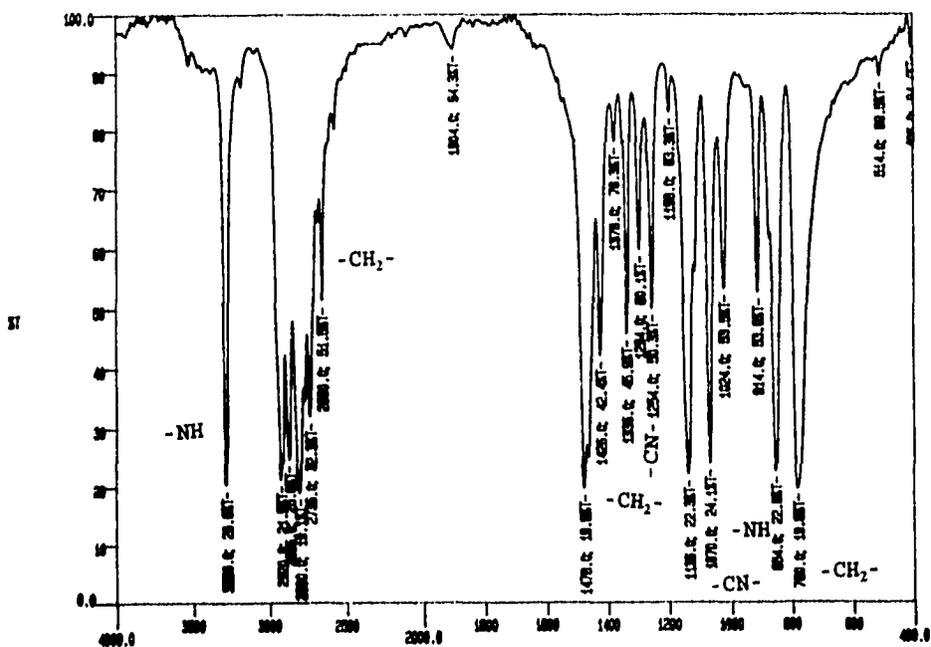


Fig. 4.2.- Espectro infrarrojo en la región media del IR del ligante 1,5,9,13-tetraazacyclohexadecano en KBr.

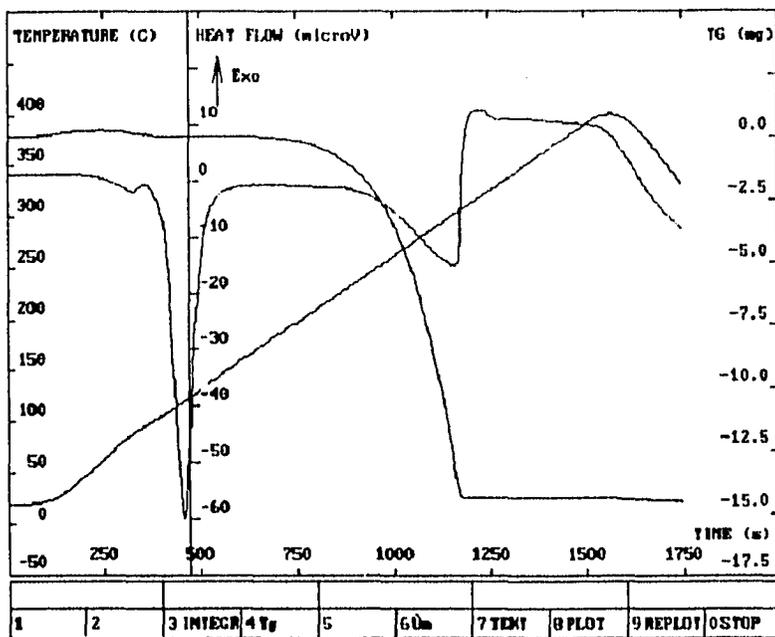


Fig. 4.3.- Diagrama termogravimétrico y diferencial del ligante 1,5,9,13-tetraazacyclohexadecano.

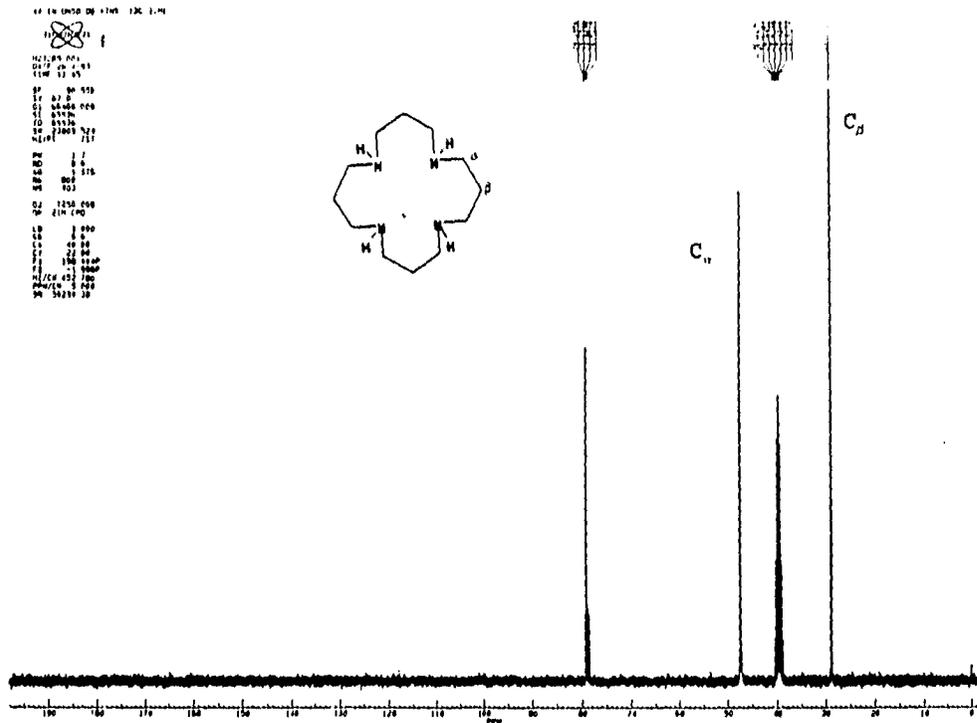


Fig. 4.5 Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del ligante 1,5,9,13-tetraazaciclohexadecano en  $\text{CDCl}_3$ / $^2\text{H}_2\text{O}$ -DMSO.

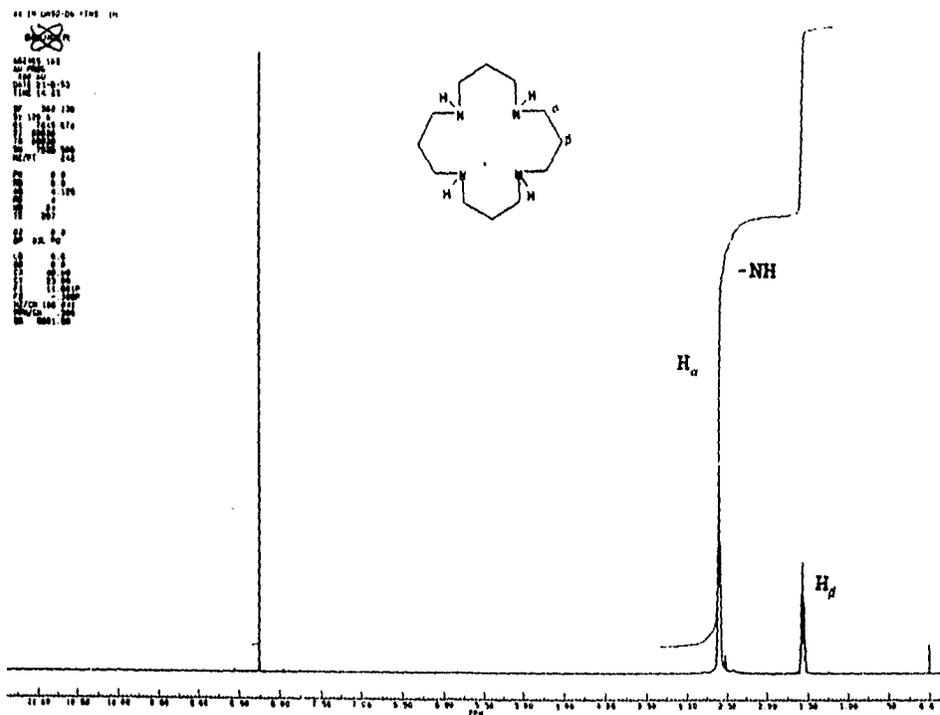


Fig. 4.4 Espectro de RMN $^1\text{H}$  del ligante 1,5,9,13-tetraazaciclohexadecano en  $\text{CDCl}_3$ / $^2\text{H}_2\text{O}$ -DMSO.

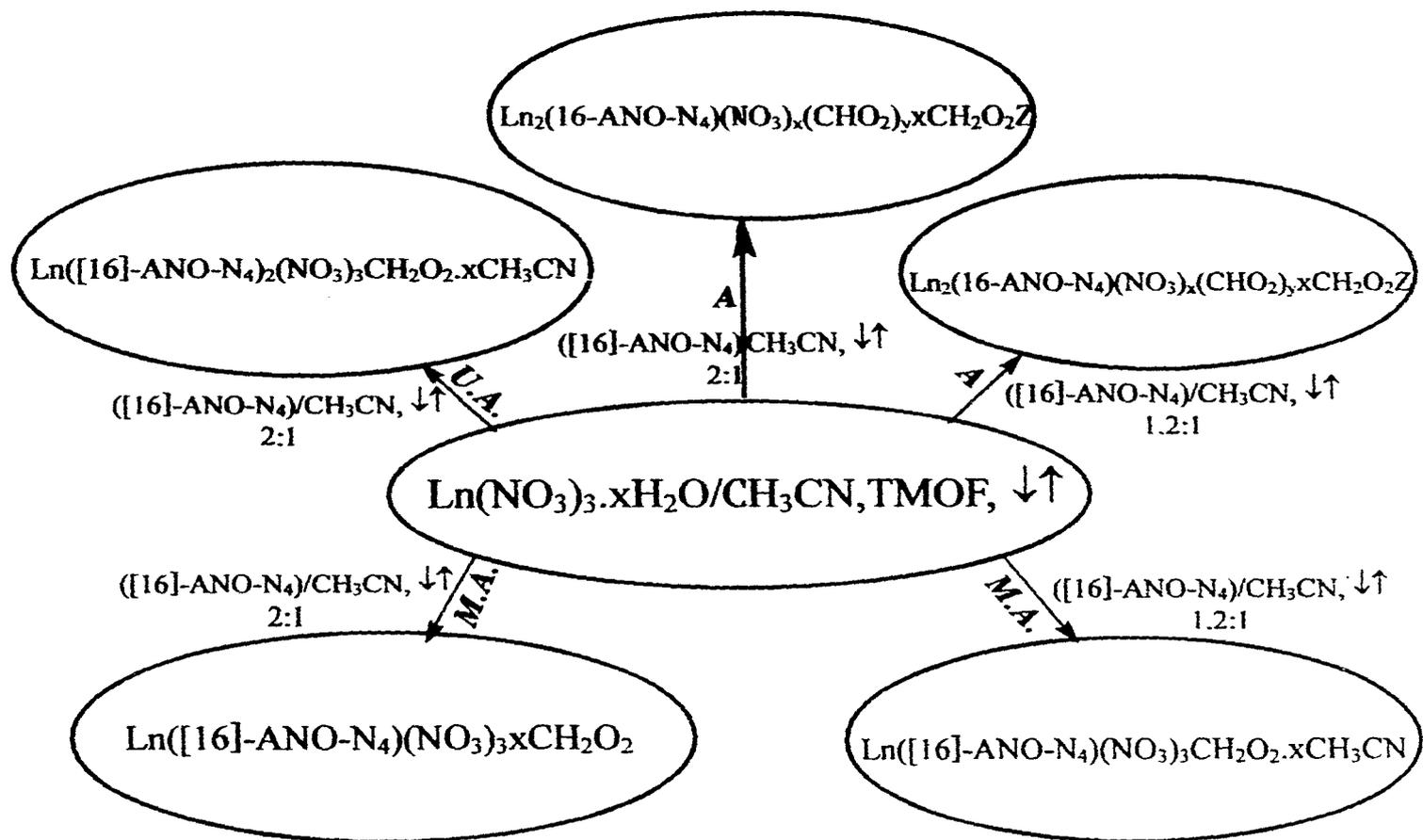


Fig. 4.6.- Reactividad de nitratos de lantánidos frente al ligante tetraazamacrocíclico, [16]-ANO- N<sub>4</sub>. U.A.= medio ultraanhidro; M.A.= medio muy anhidro; A = medio anhidro.

de lantánidos (**M**), Tabla 4.2.

2.- Compuestos obtenidos a partir de la estequiometría 2:1 (L: Sal).

A partir de la estequiometría 2:1 (Ligante:Sal) y en condiciones anhidras durante el tiempo de reacción y por precipitación espontánea, también se forman complejos macrocíclicos dinucleares de lantánidos, (**D**), Tabla 4.1.

También a partir de esa estequiometría y en condiciones ultraanhidras por precipitación inducida se forman compuestos con relación estequiométrica 2:1 (L:Metal) y que se han denominado complejos macrocíclicos mononucleares de lantánidos tipo emparedado, (**E**), Tabla 4.3.

A partir de la estequiometría 2:1 y 1.2:1 y condiciones muy anhidras, durante el tiempo de reacción, se forman compuestos estables con relación estequiométrica 1:1 (L:M), éstos también se identificarán con la letra **M**. La formación de éstos, sólo se logró con el neodimio (7), gadolinio (9) y europio (8), Tabla 4.2.

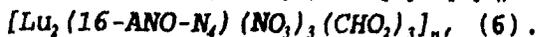
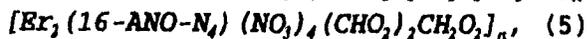
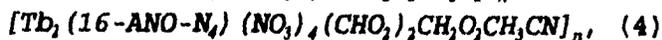
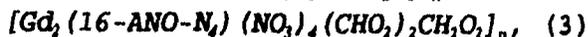
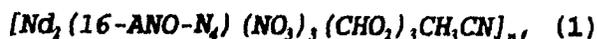
En las tablas de análisis elementales, que se muestran en las próximas páginas, se ve la presencia de ácidos fórmicos y/o formiatos en los compuestos **M**, **E** y **D**. La presencia de ácidos fórmicos y o formiatos en los compuestos, como ya se mencionó no se esperaba, porque nos basamos en el hecho de que en compuestos de lantánidos con ligantes criptandos, donde se emplea como deshidratante TMOF, no se enlazan al ion metálico central los productos de descomposición del TMOF (estos productos son: formaldehído, metanol<sup>50</sup> y eventualmente ácido fórmico<sup>165</sup> en cantidades despreciables) ésto es, no forman parte del complejo. La razón de la existencia de las especies antes mencionadas en los compuestos obtenidos en este trabajo, puede ser consecuencia de los siguientes factores: 1) los tiempos de reacción, 2) que el ligante con el cual se trabajó, sólo tiene cuatro nitrógenos como donadores y además es muy básico y 3) la propiedad que tienen los lantánidos de ser muy oxófilos; o el efecto combinado de éstos.

La formación de ácido fórmico y de una manera aleatoria no se esperaba durante la deshidratación de la sal lantánida con

el TMOF, en realidad lo que se esperaba era la formación de los productos de descomposición del trimetil ortoformiato (empleado como agente deshidratante líquido) estos son, metanol y formaldehído<sup>50</sup> básicamente, y que como se ha probado<sup>50,164</sup> no participan en la formación de complejos cuando la reacción se lleva al cabo con un macrociclo. El ácido fórmico necesariamente tiene que formarse, mediante un ataque nucleofílico de los OH del medio al grupo aldehído<sup>165,166</sup> (carbonilos). Este ácido fórmico se forma en suficiente cantidad como para coordinarse al metal en el caso de los compuestos mononucleares, y además cuando se añade el ligante tetraaza que es por naturaleza básico, se ioniza el ácido fórmico, para favorecer la formación de compuestos dinucleares. Esas especies lantánidas -nitrato - fórmicas sólo existen en solución, y posiblemente funcionen como intermediarios en la formación del complejo con el ligante macrocíclico, éste finalmente, y debido a sus características de base dura reacciona con el metal lantánido que es un ácido duro<sup>13,11</sup> para formar complejo estables.

A continuación se dan los resultados y discusión, de las tres series de compuestos obtenidos: los complejos macrocíclicos dinucleares, **D**, (del compuesto 1 al 6) macrocíclicos mononucleares, **M**, (del compuesto 7 al 12) y macrocíclicos mononucleares tipo emparejado, **E**, (del compuesto 13 al 18)

### 4. 3.- Complejos poliméricos macrocíclicos dinucleares de lantánidos



#### 4.3.1.- Análisis elemental.

Del análisis elemental de carbono, nitrógeno, hidrógeno y metal en las muestras, se encontró en cada caso, una fórmula mínima que correspondía a una relación estequiométrica *ligante macrocíclico: metal = 1:2*, estos resultados se dieron en la parte experimental y en la *Tabla 4.1*, se han reunido los resultados de seis de los compuestos que se estudiaron más ampliamente.

Con base en este análisis elemental se encontró que había por un lado una diferencia de nitrógenos de más del 1% entre el valor encontrado y requerido en los compuestos de neodimio (1) y de erbio (6) que además no correlacionaba con la relación  $\text{NO}_3/\text{formiato}$ , ya que en el primer compuesto es de 3:3 y en el de erbio 4:3 (*Tabla 4.1*). Esto inicialmente se asoció con la formación aleatoria del ácido fórmico como ya se mencionó en la parte experimental y se discutió al inicio de este capítulo. Esa diferencia en el contenido de nitrógeno en los compuestos y sus características físicas (*Tabla 3.1* parte experimental) nos indujo a pensar en la posibilidad de que los compuestos fueran poliméricos, por esta razón se determinaron los pesos moleculares de algunos de los compuestos y estos se dan en la sección siguiente:

#### ***4.3.2.- Determinación de pesos moleculares.***

Como ya se comentó en el *Capítulo 3*, los compuestos no cristalizaron y por esta razón, se trató de determinar sus pesos moleculares por varias técnicas. La primera fue mediante la determinación de la presión de vapor (por osmometría), este no funcionó porque la disolución del compuesto en DMF y el calentamiento de las soluciones a 92°C provocó la destrucción de los compuestos, la segunda fue mediante espectrometría de masas, en este caso, se obtuvo un ion molecular tal, que no nos permitió saber con certeza sobre el peso molecular de los compuestos, por el contrario los espectros resultaron sumamente complejos. El tercer método utilizado fue el de cromatografía de permeación en gel; este afortunadamente funcionó. Sólo a tres compuestos dinucleares (Nd, Eu y Tb) se les determinaron sus pesos

moleculares y estos son 6048 g/mol, 5580 g/mol, 6175 g/mol. Los pesos moleculares obtenidos son grandes e indican que los compuestos son poliméricos. En la *Figura 4.7* se muestra el cromatograma GPC del compuesto polimérico de neodimio. Se observa en él dos picos; éstos se han asignado a un rompimiento parcial del polímero en el momento de la disolución en DMF. De tal manera que el primer pico (el menos intenso) corresponde al polímero (en el estado sólido) y el segundo pico (el más intenso) al que proviene del rompimiento parcial del polímero por efecto de disolvente. Los argumentos que se darán a lo largo de la discusión de los resultados que se presentan en los próximas secciones, apoyan lo antes dicho.

De acuerdo a los análisis elementales de C, H, N, y metal ya discutidos, se obtuvieron las fórmulas mínimas y se encuentra, que éstas se repiten 7 veces en cada polímero en particular. Proponemos que los otros compuestos dinucleares de gadolinio, erbio y lutecio, también son polímeros con un grado de polimerización semejante a las de los anteriores tres, porque presentan características casi idénticas, como se discutirá a lo largo de esta sección.

Debido a los resultados anteriores, los compuestos se denominaron complejos poliméricos macrocíclicos dinucleares de lantánidos, D.



**Fig. 4.7.- Cromatograma de permeación en gel del polímero de neodimio, compuesto (1). El tiempo de permeación (minutos) va de izquierda a derecha y de menor a mayor tiempo.**

Tabla 4.1.- Análisis elemental de los complejos poliméricos macrocíclicos dinucleares de lantánidos formados con el ligante [16]-ANO-N<sub>4</sub> y del ligante mismo.

FORMULA MINIMA C <sub>12</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> [16]-ANO-N <sub>4</sub>	Requerido(%)				Encontrado(%)			
	C	H	N	Ln	C	H	N	Ln
	63.16	12.28	24.56		63.24	12.13	24.76	
<b>Nd<sub>2</sub>C<sub>17</sub>H<sub>34</sub>N<sub>8</sub>O<sub>15</sub></b> (1) Nd <sub>2</sub> (16-ANO-N <sub>4</sub> ) (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (CHO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> CN	23.23	3.90	12.75	Nd 32.82	23.12	4.00	11.67	Nd 32.16
<b>Eu<sub>2</sub>C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>N<sub>7</sub>O<sub>15</sub></b> (2) Eu <sub>2</sub> (16-ANO-N <sub>4</sub> ) (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (CHO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	21.11	3.66	11.49	Eu 35.61	22.07	3.76	11.85	Eu 35.25
<b>Gd<sub>2</sub>C<sub>15</sub>H<sub>32</sub>N<sub>8</sub>O<sub>18</sub></b> (3) Gd <sub>2</sub> (16-ANO-N <sub>4</sub> ) (NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (CHO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	19.44	3.48	12.09	Gd 33.93	19.54	3.93	11.54	Gd 34.41
<b>Tb<sub>2</sub>C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>N<sub>9</sub>O<sub>18</sub></b> (4a) Tb <sub>2</sub> (16-ANO-N <sub>4</sub> ) (NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (CHO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> CN	21.02	3.63	12.98	Tb 32.72	21.36	3.56	12.65	Tb 33.40
<b>Er<sub>2</sub>C<sub>15</sub>H<sub>32</sub>N<sub>8</sub>O<sub>18</sub></b> (5) Er <sub>2</sub> (16-ANO-N <sub>4</sub> ) (NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (CHO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	19.06	3.41	11.83	Er 35.32	19.26	3.11	10.26	Er 36.35
<b>Lu<sub>2</sub>C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>N<sub>7</sub>O<sub>15</sub></b> (6) Lu <sub>2</sub> (16-ANO-N <sub>4</sub> ) (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (CHO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	20.03	3.47	10.90	Lu 38.91	20.80	3.74	10.94	Lu 39.82

### 4.3.3.- Espectroscopía infrarroja y Raman.

Los espectros de infrarrojo de los compuestos poliméricos macrocíclicos dinucleares de lantánidos, **D**, son semejantes entre sí por lo que se discutirán todos en esta sección, pero sólo se mostrarán aquí los del compuesto de gadolinio,  $Gd_2(16-ANO-N_4)(NO_3)_4(CHO_2)_2CH_2O_2$ , (3). En las Figuras 4.8 y 4.9 se muestran los espectros IR en KBr y nujol del compuesto (3).

En la Tabla 4.2 se dan las bandas infrarrojo en la región media, características del ligante macrocíclico libre y de los compuestos **D**. Las bandas fueron asignadas después de analizar los espectros obtenidos en nujol y KBr.

Entre 3448-3396  $cm^{-1}$  todos los complejos mostraron bandas anchas, en la región correspondiente a las frecuencias de alargamiento de las vibraciones N-H. El ensanchamiento de esa banda con respecto a la banda de NH del ligante libre, puede asignarse a la formación de puentes hidrógeno entre los NH y los oxígenos de los grupos carboxílicos y/o nitratos, presentes en los compuestos, los cuales, de acuerdo al arreglo molecular propuesto y que se discute más adelante, están muy cercanos a los NH. En el caso de los que tienen ácidos fórmicos, el OH de éste también contribuye al ensanchamiento de la banda en esa región.

Entre 2954 y 2938  $cm^{-1}$ , aparecen las bandas de alargamiento antisimétrico correspondientes a los metilenos del ligante macrocíclico, pero están desplazados entre 24 y 34  $cm^{-1}$  a energías más altas con respecto al ligante libre, excepto el compuesto de gadolinio que se deslaza 18  $cm^{-1}$  a energías más bajas. En compuestos de lantánidos con ligantes macrocíclicos, se ha encontrado desplazamientos hacia altas y bajas energías de los grupos funcionales unidos a ellos, éstos se han asociado con el arreglo estructural adquirido por el ligante macrocíclico al formar el complejo con el ion lantánido<sup>49b</sup>. Lo más común es el desplazamiento hacia bajas energías como fue el caso del compuesto de gadolinio.

Alrededor de 1234, 1150, 1090  $cm^{-1}$  en todos los compuestos, aparecen bandas que corresponden a las vibraciones de alargamiento de los C-N-C, la primera desplazada

aproximadamente 30  $\text{cm}^{-1}$  hacia frecuencias más bajas, con respecto a la correspondiente del ligante libre, y las dos últimas están desplazadas 20  $\text{cm}^{-1}$ . Estos desplazamientos fueron considerados como evidencias de que el macrociclo está coordinado a los iones lantánidos, con base en los desplazamientos informados en la literatura científica<sup>91,146,167-169</sup>, para complejos de lantánidos formados con éteres corona o algún otro coronando.

También, puede verse que hay bandas fuertes en la región de los carbonilos, estas son las de 1700-1580  $\text{cm}^{-1}$  características<sup>49b, 170-174</sup> de las vibraciones de alargamiento antisimétricos ( $\text{COO}^{-1}$ ) y las de 1420-1300 $\text{cm}^{-1}$  características de alargamiento simétricas ( $\text{COO}^{-1}$ ). La separación ( $\Delta$ ) de las bandas simétricas y asimétricas del  $\text{CO}_2$  que se utiliza<sup>174</sup> para predecir la naturaleza del tipo de enlace de los grupos carboxilatos, no se pudo establecer con precisión en este trabajo, ya que en esa región de estiramiento simétrico de los carbonilos (1420-1300 $\text{cm}^{-1}$ ), también aparecen otras bandas asociadas con los grupos nitratos, y de metilenos de deformación simétrica del ligante macrocíclico coordinado. Se observó en los compuestos poliméricos con iones lantánidos más ligeros, es decir los de neodimio y de europio, una sola banda a 1644  $\text{cm}^{-1}$  asignadas a  $\text{COO}^{-1}$  en KBr, que se desdoblan ligeramente en nujol. En los formados con iones más pesados de gadolinio (Fig. 4.8 y 4.9) y erbio, excepto terbio y lutecio, se observaron dos bandas bien definidas entre 1650-1580  $\text{cm}^{-1}$  que fueron asignadas a  $\text{COO}^{-1}$  y  $\text{COOH}$ . Es importante mencionar aquí la diferencia observada en el IR, entre los fórmicos y/o formiatos en los compuestos D. Esto, ya había sido observada por otros autores, en compuestos de lantánidos donde existen carboxilatos y carboxílicos coordinados al ion lantánido en la molécula<sup>175</sup>. Se observaron también bandas debido a la vibración de deformación de los C-H de los grupos fórmicos y/o formiatos entre 654-684  $\text{cm}^{-1}$ . Esto aunado a la naturaleza polimérica del compuesto contribuye a que las bandas asignadas a los formiatos y/o fórmicos sean anchas. Estos complejos poliméricos macrocíclicos dinucleares de lantánidos, presentan cinco zonas diferentes asociadas a nitratos coordinados<sup>176-178</sup> éstas son: bandas en la región de

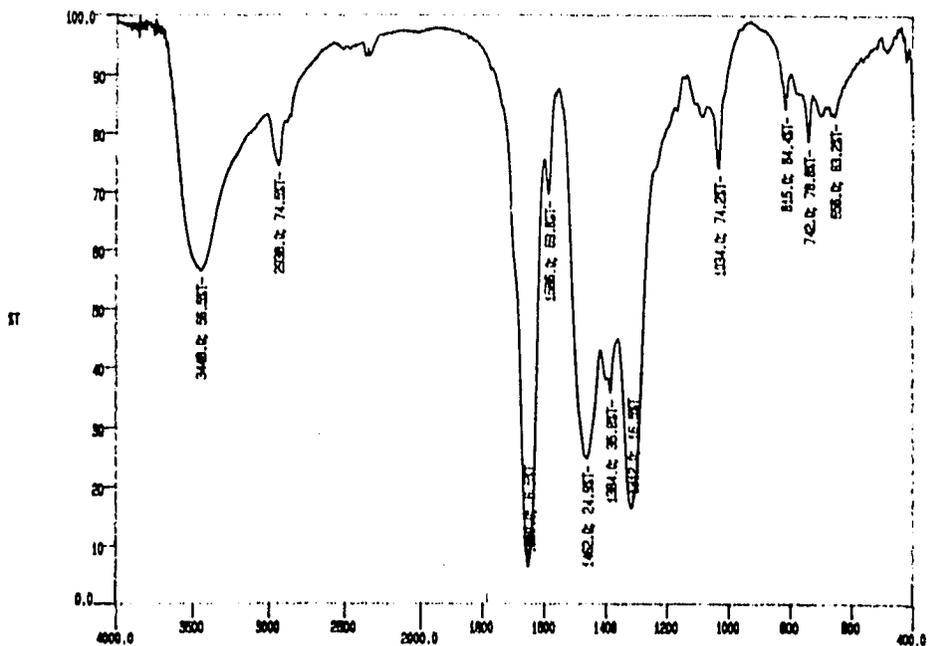
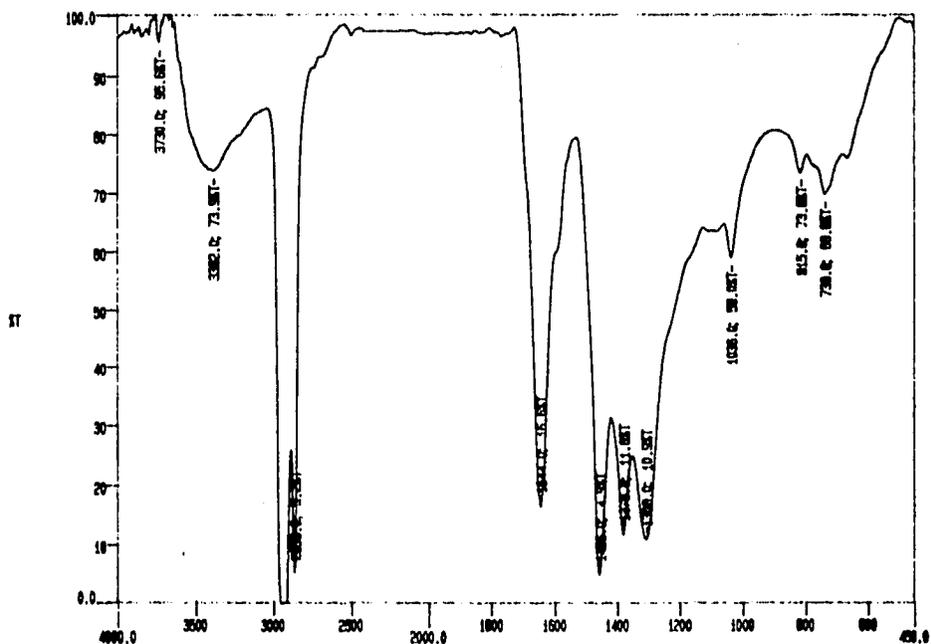


Fig. 4.8.- Espectro infrarrojo en la región media del IR del compuesto polimérico macrocíclico dinuclear de gadolinio en KBr. (3)



CM-1

Fig. 4.9.- Espectro infrarrojo en la región media del IR del compuesto polimérico macrocíclico dinuclear de gadolinio en Nujol. (3)

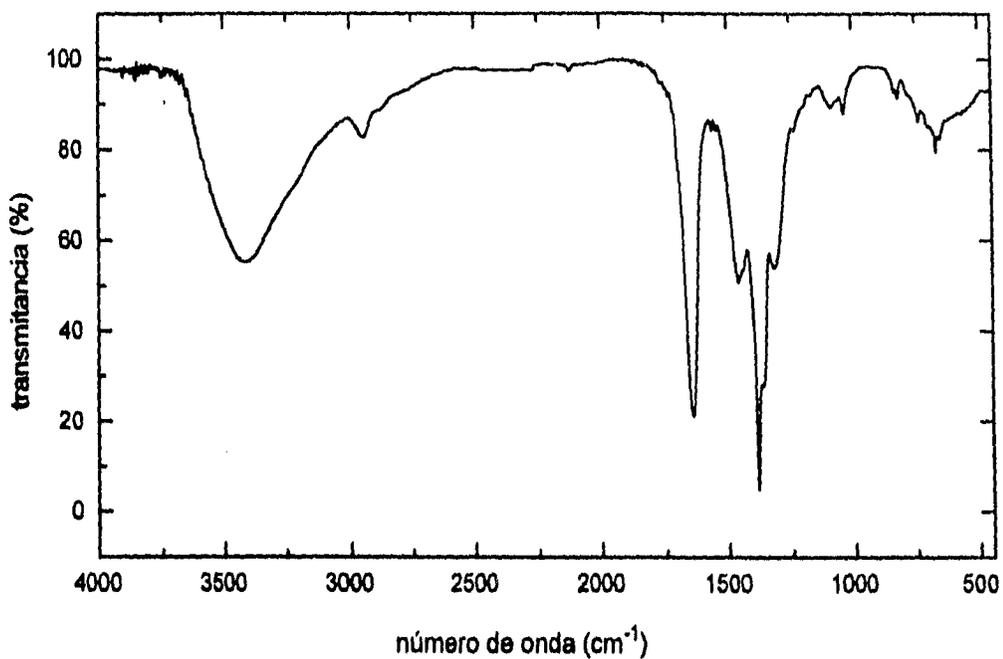


Fig. 4.10.- Espectro infrarrojo en la región media del IR del compuesto polimérico macrocíclico dinuclear de neodimio muy diluída en KBr (1)

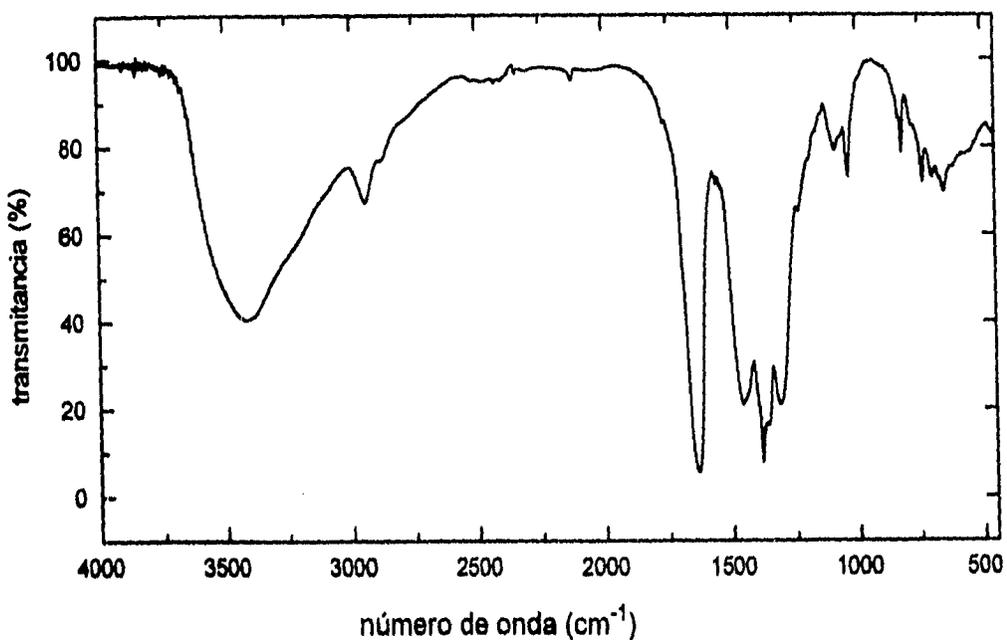


Fig. 4.11.- Espectro infrarrojo en la región media del IR del compuesto polimérico macrocíclico dinuclear de neodimio muy concentrada en KBr (1)

1464-1434  $\text{cm}^{-1}$ ; las de 1304-1316  $\text{cm}^{-1}$ , las de 1034-1040, 815-818  $\text{cm}^{-1}$  y finalmente la de 722-744  $\text{cm}^{-1}$ . En el caso de los compuestos con iones lantánidos como terbio (4a), erbio (5), y lutecio (6) con cuatro nitratos : aparecen en sus espectros IR dos bandas, una definida y fuerte o medianamente fuerte entre 1690-1705, y otra muy débil pero definida entre 1760-1780  $\text{cm}^{-1}$ . La diferencia entre esas dos frecuencias es de 60-80  $\text{cm}^{-1}$ ; entonces, en base a la literatura científica<sup>49b,176-178</sup> podemos asignar tentativamente este valor a nitratos coordinados, formando puentes entre los dos iones metálicos<sup>179</sup>. En el compuesto de gadolinio se esperaría ese desdoblamiento de la señal alrededor de la región de 1700-1800  $\text{cm}^{-1}$ , sin embargo no se nota con claridad. Esto no excluye la posibilidad de tener puentes entre los grupos formiatos.

Se obtuvieron algunos espectros Raman de los compuestos pero debido a que los compuestos presentaron el fenómeno de luminiscencia en el intervalo frecuencial Raman, sólo se pudo interpretar el del complejo de neodimio. Se observó una banda a 1037  $\text{cm}^{-1}$  típica de nitrato coordinado<sup>180</sup> y que sirvió para confirmar que los nitratos identificados como coordinados en el IR, en nujol, estaban realmente coordinados en los compuestos.

Se encontró que en los espectros obtenidos en KBr aparecía una banda a 1384  $\text{cm}^{-1}$  como esta banda no se encuentra en los espectros obtenidos en nujol, se propone que se origina por el intercambio aniónico entre el bromuro del KBr y los nitratos inicialmente coordinados del compuesto<sup>174</sup>. El intercambio aniónico es un proceso común<sup>174</sup> en compuestos que contienen ligantes nitratos y formiatos en matrices de KBr ya que los bromuros sustituyen a estos ligantes coordinados, dejándolos libres en forma aniónica.

Además, en un experimento adicional, se encontró que si se incrementaba la concentración de la muestra en la solución sólida en KBr, disminuía la intensidad de la banda a 1384  $\text{cm}^{-1}$ , típica de nitrato iónico y que por lo tanto el proceso de intercambio aniónico disminuía al incrementarse la concentración del soluto. Sólo para mostrar la evidencia del intercambio aniónico se dan los espectros IR en KBr del

compuesto de neodimio en las Figuras 4.10 y 4.11, de la muestra muy diluída y muy concentrada respectivamente.

El intercambio aniónico fue un impedimento para poder distinguir con claridad entre dos compuestos con el mismo tipo de metal, pero uno con 4 nitratos y el otro con 3 nitratos, ya que la diferencia entre ellos podría ser consecuencia del intercambio, y no necesariamente debido a un nitrato más o a uno menos por unidad monomérica.

Finalmente, los compuestos de neodimio y terbio, además de mostrar las bandas anteriores, mostraron bandas muy débiles a 2396 y 2362  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, debido al acetonitrilo<sup>43b</sup> presente en ellos.

Por otro lado, puede observarse en los espectros de los compuestos de neodimio 1, (Fig. 4.12) y de europio 2 (Fig. 4.13), en la matriz de nujol, el desdoblamiento de la banda alrededor de 1640  $\text{cm}^{-1}$  que era intensa y poca aguda en KBr, lo más importante de este desdoblamiento es la banda a 1634  $\text{cm}^{-1}$  de alargamiento N-O ( $A^1$ ,  $\nu_1$ ) que de acuerdo a la literatura científica<sup>181-183</sup> corresponde a nitrato puente o coordinado bidentadamente (simetría  $C_{2v}$ ,  $A^1$ ,  $\nu_1$ ).

Con respecto a los espectros infrarrojo de las sales estos mostraron las vibraciones típicas de nitratos iónicos<sup>183</sup> y coordinados en KBr y nitratos coordinados<sup>183</sup> en nujol. En las dos matrices se observa una banda entre 1630-1636  $\text{cm}^{-1}$  fuerte que en la revisión hecha sobre nitratos iónicos y coordinados se encontró como ya se mencionó, correspondía a nitratos coordinados como puente o bidentadamente<sup>181,182</sup>.

Los resultados arriba discutidos sugieren que en los compuestos, D, la unidad elemental o monomérica que dio origen al polímero es un compuesto de coordinación, y el polímero formado no pierde esta característica.

#### **4.3.4.- Análisis térmicos**

Los diagramas termogravimétricos y diferenciales de los complejos macrocíclicos poliméricos dinucleares muestran pérdida de peso con el incremento de la temperatura. En esta sección sólo se mostrará el diagrama del compuesto de neodimio 1 (Fig. 4.14), y se discutirán todos. En todos los

Tabla 4.2.- Principales bandas en el IR en la región normal de los complejos poliméricos macrocíclicos dinucleares de lantánidos ( $\text{cm}^{-1}$ ) en nujol.

	$\nu\text{-NH-}$	$\nu\text{-CH}_2\text{-}$	$\nu\text{-C-N-C}$	$\nu\text{-CN}$	$\nu(\nu_1+\nu_2)\text{-NO}_2$	$\nu(\nu_1-\nu_2)\text{-NO}_2$	$\nu\text{-COO}^-$	$\nu\text{-COOH}$	$\nu(A_1)\text{NO}_2$
[16]-ANO-N <sub>4</sub>	$\nu$ ,3490,3280, $\nu$ ,1545, $\nu$ ,914 <sub>g</sub> , 854 <sub>g</sub>	$\nu$ ,2920, 2866, 2800, 2736, $\nu$ ,1478, 1464, 1416 <sub>g</sub> , 1336 <sub>g</sub> , $\nu$ ,779 <sub>g</sub>	$\nu$ ,1294, 1254 <sub>g</sub> , 1136, 1070, 1024 <sub>g</sub>						
(1)	3432 <sub>g</sub>	2944 <sub>g</sub>		2396 <sub>g,sp.</sub>			1644 <sub>g</sub> , 1634 <sub>g</sub>		1462 <sub>g</sub>
(2)	3396 <sub>g</sub>	2954 <sub>g</sub>			1766 <sub>g</sub>	1698 <sub>g</sub>	1644 <sub>g</sub> , 1634 <sub>g</sub>		1434 <sub>g</sub>
(3)	3448 <sub>g</sub>	2938 <sub>g</sub>			1770 <sub>g</sub>	1700 <sub>g</sub>	1650 <sub>g</sub> , 1644 <sub>g</sub>	1586 <sub>g</sub>	1462 <sub>g</sub>
(4)	3402 <sub>g</sub>	2946 <sub>g</sub>		2362 <sub>g,sp.</sub>	1750 <sub>g</sub>	1690 <sub>g</sub>	1644 <sub>g</sub>	1586 <sub>g</sub>	1462 <sub>g</sub>
(5)	3412 <sub>g</sub>	2948 <sub>g</sub>			1766 <sub>g</sub>	1705 <sub>g</sub>	1648 <sub>g</sub>	1586 <sub>g</sub>	1450 <sub>g</sub>
(6)	3422 <sub>g</sub>	2950 <sub>g</sub>			1766 <sub>g</sub>	1698 <sub>g</sub>	1644 <sub>g</sub> , 1634 <sub>g</sub>		1464 <sub>g</sub>

continuación de la Tabla 4.2

	$v_1(B_2)$ NO <sub>2</sub>	$v_1$ -C-N-C	$v_1$ -C-N-C-	$v_1$ -C-N-C	$v_2(A_1)$ NO <sub>2</sub>	$v_2(A_1)$ NO <sub>2</sub>	$v_2(B_1)$ NO <sub>2</sub>	$v_2$ -C-H
(1)	1306 <sub>mf</sub>	1234 <sub>asmd</sub>	1150 <sub>md</sub> 1190 <sub>f</sub>	1082 <sub>md</sub>	1034 <sub>md</sub>	818 <sub>f</sub>	738 <sub>md</sub> 722 <sub>f</sub>	668 <sub>f</sub> 654 <sub>f</sub>
(2)	1304 <sub>f</sub>	1238 <sub>f</sub>	1150 <sub>f</sub> 1190 <sub>f</sub>	1112 <sub>md</sub> 1064 <sub>md</sub> 1090 <sub>md</sub>	1032 <sub>mf</sub>	818 <sub>f</sub>	742 <sub>md</sub> 722 <sub>f</sub>	668 <sub>md</sub> 654 <sub>f</sub>
(3)	1308 <sub>f</sub>	1238 <sub>f</sub>	1150 <sub>f</sub> 1190 <sub>md</sub>	1113 <sub>f</sub> 1088 <sub>f</sub>	1036 <sub>mf</sub>	815 <sub>f</sub>	738 <sub>md</sub> 722 <sub>f</sub>	656 <sub>f</sub>
(4)	1316 <sub>md</sub>	1234 <sub>md</sub>	1140 <sub>f</sub>	1110 <sub>md</sub>	1036 <sub>md</sub>	818 <sub>f</sub>	744 <sub>md</sub>	656 <sub>f</sub> 668 <sub>f</sub>
(5)	1310 <sub>md</sub>	1234 <sub>md</sub>	1140 <sub>f</sub>	1088 <sub>md</sub>	1040 <sub>md</sub>		744 <sub>md</sub>	660 <sub>md</sub>
(6)	1306 <sub>f</sub>	1234 <sub>f</sub>	1150 <sub>md</sub> 1190 <sub>(mdmf)</sub>	1088 <sub>md</sub>	1034 <sub>md</sub>	816 <sub>f</sub>	742 <sub>md</sub>	668 <sub>md</sub> 684 <sub>f</sub>

s = estiramiento o elongación ; b = deformación ; r = banboleo  
d = débil ; m = medio ; f = fuerte ; md = medio débil  
as = asimétrica ; mf = medio fuerte ; vd = muy débil  
vf = muy fuerte ; apr. = aproximadamente

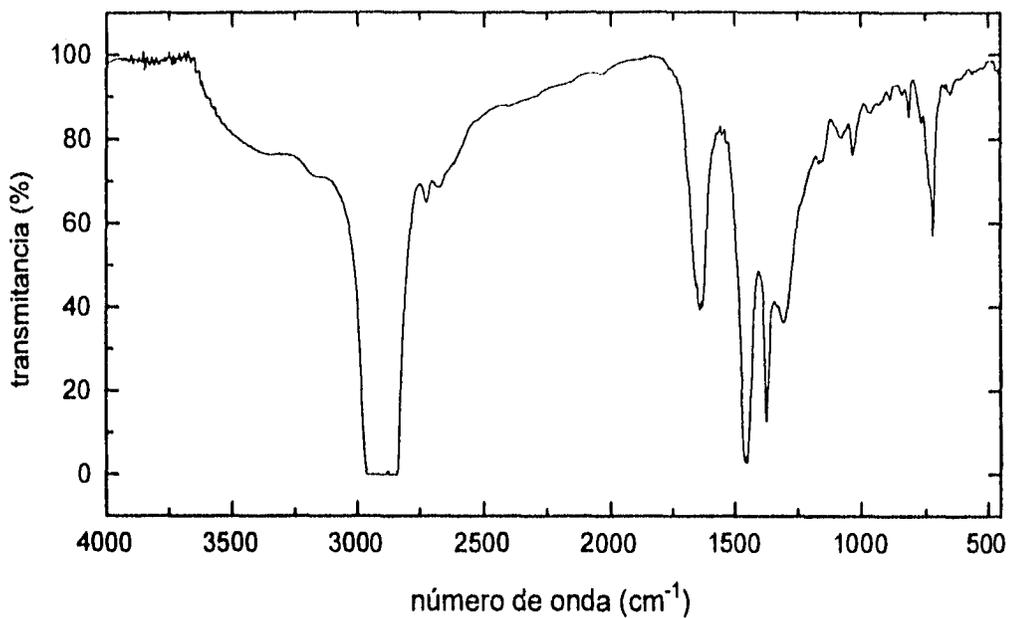


Fig. 4.12 Espectro infrarrojo en la región media del IR, del compuesto polimérico macrocíclico dinuclear de neodimio en Nujol (1)

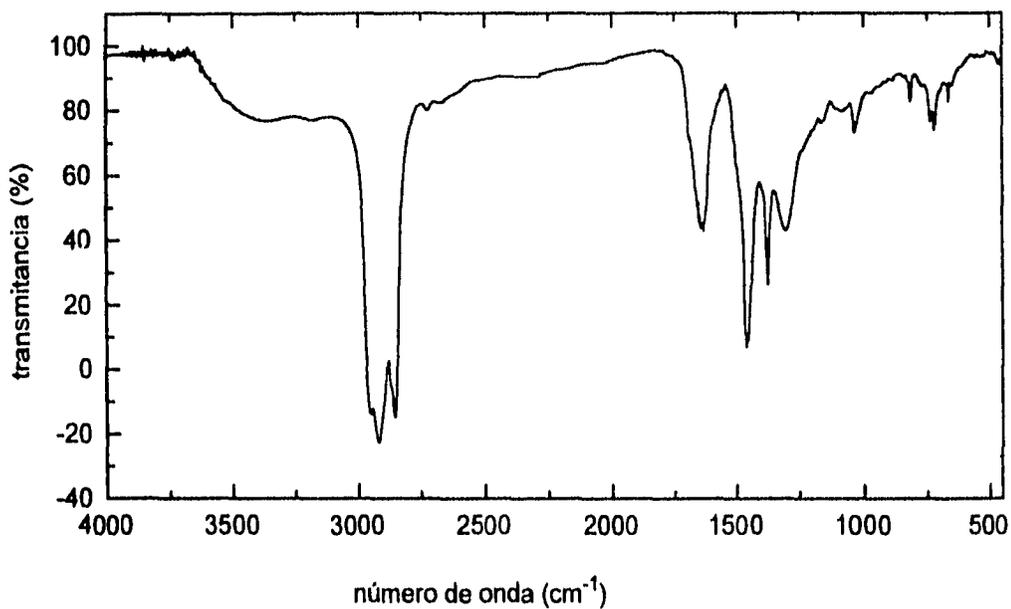


Fig. 4.13.- Espectro infrarrojo en la región media del IR, del compuesto polimérico macrocíclico dinuclear de europio en Nujol (2)

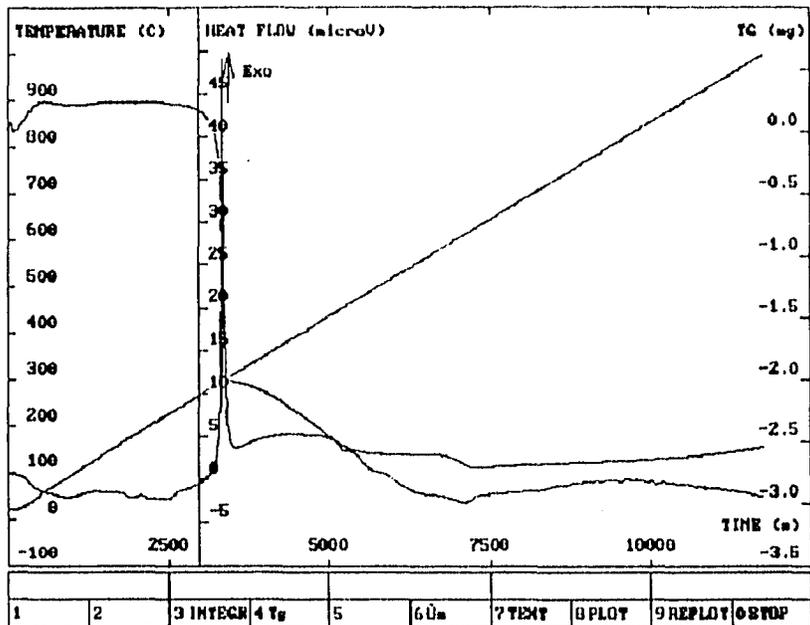


Fig. 4.14.- Diagrama termogravimétrico y diferencial del compuesto polimérico macrocíclico dinuclear de neodimio. (I)

casos se confrontó el porcentaje de pérdida de peso en cada etapa, con uno calculado, a partir de la fórmula mínima o del peso molecular y de acuerdo a los componentes del polímero. En la Tabla 4.3 se describen los productos de descomposición de seis de los complejos y del ligante [16]-ano-N<sub>4</sub>. El ligante macrocíclico [16]-ano-N<sub>4</sub> descompone casi en su totalidad entre 150 y 320°C y sólo queda un residuo de aprox. 2%.

En lo general el esquema de degradación en estos compuestos dinucleares es similar, lo que varía es la temperatura y la manera como se pierden los nitratos, formiatos y/o fórmicos. Por esta razón, no se discutirá uno por uno sino solamente aquellos que contienen al ion lantánido más ligero, 1, el intermedio, 4, y el más pesado, 6. Como los resultados de los porcentaje calculados, empleando el peso fórmula mínimo del compuesto o el peso molecular del polímero son iguales, se optó por utilizar las formulaciones mínimas para todos los cálculos.

*Compuesto polimérico dinuclear de neodimio: [Nd<sub>2</sub>(16-ANO-N<sub>4</sub>)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CHO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN]<sub>7</sub>.* En la Fig. 4.14, se observa entre 154 y 305 °C una pérdida en peso (41.25%) que empieza lentamente a 154°C y que se acelera a 250°C hasta 305°C y que corresponde a la pérdida de un acetonitrilo, el ligante macrocíclico y dos formiatos en el orden. En el diagrama diferencial se observan unos pequeños pozos endotérmicos que sugieren rompimiento de enlace y enseguida un pico exotérmico muy intenso centrado a 300°C que indica formación de nuevos enlaces<sup>171</sup>. Entre 305 y 626°C la pérdida en peso (12.91%) corresponde a un nitrato y otro formiato y se observa un pico exotérmico ancho.

Arriba de esta última temperatura y hasta 1000°C, hubo ciertos cambios en el termograma y en el diagrama diferencial, que no podían ser asignados a pérdidas reales en peso, pero tampoco tenían la forma de meseta como ocurre normalmente cuando ya no hay pérdida en peso. Estos cambios de fase son posiblemente provocados por reacciones intrínsecas de formación de nuevo enlace, que se refleja así en el diagrama térmico y en el residuo que fue Nd<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. El porcentaje en peso encontrado del residuo a 1000°C,

concuera muy bien con el que se propone a partir del peso fórmula del compuesto como puede verse en la Tabla 4.3. Este residuo no fue soluble en agua, ni en ácido nítrico, lo que indicó que no era ni una sal simple de neodimio ni un óxido del metal. En una gran variedad de compuestos de lantánidos formados con ligantes macrocíclicos, como los éteres corona y criptandos se ha encontrado<sup>49b,173</sup>, que el producto de degradación al que los complejos macrocíclicos lantánidos llegan, no son óxidos, ni siquiera en sus compuestos monometálicos<sup>49b,173</sup>, sino especies del tipo  $NdO-NO_2$ . Por lo que no es raro que en estos complejos también se observen residuos de degradación térmica poco comunes, si consideramos además que el compuesto es polimérico. La simplicidad del diagrama termogravimétrico y diferencial Fig. 4.14 y la excelente concordancia entre las pérdidas en peso encontradas y las calculadas, sugieren la presencia de un único tipo de compuesto. Sin embargo, es difícil delimitar intervalos de temperatura pequeños con precisión, debido a la naturaleza polimérica del mismo.

Compuesto polimérico dinuclear de terbio:  $[Tb_2(16-ANO-N_4)(NO_3)_4(CHO_2)_2CH_2O_2CH_3CN]_7$ . El termograma de este compuesto mostró una pérdida en peso antes de 185 °C que corresponde a un acetonitrilo, entre 185 y 285°C hay una pérdida que corresponde al ligante macrocíclico y dos formiatos. Entre 285 y 600°C, se pierden dos nitratos y un ácido fórmico. El peso del residuo corresponde a  $Tb_2(NO_3)_2$ . Es conveniente mencionar que a esta temperatura, el compuesto no había descompuesto enteramente, pero a pesar de ésto y como lo demuestran los diagramas térmicos de los otros compuestos ni a 1000°C, se llega a la formación del óxido,  $Ln_2O_3$ .

Compuesto polimérico dinuclear de lutecio:  $[Lu_2(16-ANO-N_4)(NO_3)_3(CHO_2)_3]_7$ . En el diagrama térmico de este compuesto se observaron 3 picos exotérmicos centrados a 280, 310 y 365 °C de mayor a menor intensidad al incrementarse la temperatura respectivamente. Entre 157 y 292°C la pérdida en peso corresponde a la pérdida de un ligante y un formiato con un pico exotérmico centrado a 280°C; entre 292 y 820°C se pierden dos nitratos, uno de ellos entre 300 y 350°C con un pico exotérmico a 310°C y el otro empieza su descomposición a

Tabla 4.3.- Descomposición térmica de los complejos poliméricos macrocíclicos dinucleares de lantánidos formados con el ligante [16]-ANO-N<sub>4</sub>.

Nd <sub>2</sub> (16-ANO-N <sub>4</sub> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CHO) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN (1)	Eu <sub>2</sub> (16-ANO-N <sub>4</sub> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CHO) <sub>2</sub> (2)	Gd <sub>2</sub> (16-ANO-N <sub>4</sub> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CHO) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (3)	Tb <sub>2</sub> (16-ANO-N <sub>4</sub> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CHO) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN (4a)	Er <sub>2</sub> (16-ANO-N <sub>4</sub> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CHO) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (5)	Lu <sub>2</sub> (16-ANO-N <sub>4</sub> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CHO) <sub>2</sub> (6)	[16]-ANO-N <sub>4</sub>
<i>Pérdida de componentes</i> 154-305°C (16-ANO-N <sub>4</sub> ) + CH <sub>2</sub> CN + 2[CHO]  305-626°C [NO <sub>3</sub> ] + CHO <sub>2</sub>  626-1000°C cambios sin pérdida apreciable de peso	<i>Pérdida de componentes</i> 252-405°C (16-ANO-N <sub>4</sub> ) + CHO <sub>2</sub>  405-597°C 1CHO <sub>2</sub> + 1NO <sub>3</sub>  597-1000°C cambios sin pérdida apreciable de peso	<i>Pérdida de componentes</i> 80-247°C CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>  247-400°C (16-ANO-N <sub>4</sub> ) + 4[NO <sub>3</sub> ]	<i>Pérdida de componentes</i> 80-273°C CH <sub>2</sub> CN  273-285°C (16-ANO-N <sub>4</sub> ) + 2[CHO]  285-596°C 1[NO <sub>3</sub> ] + CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<i>Pérdida de componentes</i> 150-356°C (16-ANO-N <sub>4</sub> ) + 2[NO <sub>3</sub> ]  356-688°C 2[NO <sub>3</sub> ]	<i>Pérdida de componentes</i> 157-292°C (16-ANO-N <sub>4</sub> ) + [CHO]  292-820°C 2[NO <sub>3</sub> ]	<i>Pérdida de componentes</i> 150-320°C (16-ANO-N <sub>4</sub> )
<i>residuo encontrado:</i> 45.83%	56.00	49.07	48.15	50.28	55.04	1.88
<i>residuo calculado</i> 46.86%	55.43	48.51	45.52	49.68	55.84	
<i>posible fórmula del residuo</i> -Nd <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Eu <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> )(NO <sub>2</sub> )(CO <sub>2</sub> )	Gd <sub>2</sub> (CO <sub>2</sub> )	Tb <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Er <sub>2</sub> (CO <sub>2</sub> )	Lu <sub>2</sub> (CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	

355°C, con un pequeñísimo pico exotérmico a 365°C. De 450°C a la mitad de la última etapa de degradación hubo cambios que se asignaron a reacciones lentas adicionales, asociadas con la reducción de 1 nitrato a nitro<sup>184</sup> o nitrito y la oxidación de formiato a carbonatos. Se ha informado<sup>184</sup> sobre el efecto reductor de los fórmicos y formiatos sobre nitratos dando origen a nitros del tipo NO<sub>x</sub>. El residuo encontrado, y que corresponde a la fórmula  $Lu_2(CO_3)_2NO_2$ , refleja de algún modo esto.

Con respecto a los compuestos con la misma fórmula mínima el de  $Gd_2(16-ANO-N_4)(NO_3)_4(CHO_2)_2CH_2O_2$  y el de  $Er_2(16-ANO-N_4)(NO_3)_4(CHO_2)_2CH_2O_2$ , ambos presentan ácidos fórmicos y en el residuo final de la degradación no hay ni nitratos ni nitros o nitritos, tal parece que el efecto reductor del ácido fórmico acelera la pérdida de los nitratos especialmente en el compuesto de gadolinio y los residuos son carbonatos del metal (Tabla 4.3).

En general, puede verse que todos los compuestos dinucleares, pierden el ligante macrocíclico entre 250- 350°C.

Sin embargo, los nitratos, fórmicos y formiatos no presentan un patrón de degradación característico en estos compuestos. En los compuestos que contienen ácidos fórmicos ocurre lo siguiente: El compuesto de  $Gd_2(16-ANO-N_4)(NO_3)_4(CHO_2)_2CH_2O_2$ , pierde el ácido fórmico abajo de 247°C, en el de  $Tb_2(16-ANO-N_4)(NO_3)_4(CHO_2)_2CH_2O_2CH_3CN$  se pierde arriba de 287°C y en el de  $Er_2(16-ANO-N_4)(NO_3)_4(CHO_2)_2CH_2O_2$  no se observó su pérdida incluso a 687°C, pero sí como va reaccionando lentamente con los nitratos hasta la reducción total de éstos. Como ya se dijo el ácido fórmico puede reducir los nitratos a nitritos o nitro, entre otros productos con la oxidación de él a carbonatos, en el proceso de degradación térmica de estos compuestos influye ese carácter reductor del ácido fórmico y en menor medida los formiatos.

El residuo del compuesto  $Eu_2(16-ANO-N_4)(NO_3)_3(CHO_2)_3$  era de aspecto homogéneo y se estudió por IR. Se observaron bandas anchas centradas a 3428 cm<sup>-1</sup>, 1639, 1502, 1400 cm<sup>-1</sup>. La primera corresponde al agua de humedad del KBr que es difícil de evitar que esté presente. Las tres últimas envuelven al grupo carbonato y nitrato coordinados 1639 cm<sup>-1</sup> y 1502 cm<sup>-1</sup> y 1400 y

al  $-O-N=O$  (nitro)<sup>168</sup> (en la banda centrada a  $1639\text{ cm}^{-1}$ ) respectivamente. Se intentó disolver el residuo en agua pero resultó insoluble.

En ninguno de los seis compuestos dinucleares, se obtuvieron los óxidos metálicos, ya que ninguno de sus residuos fueron solubles en ácido nítrico concentrado ya fuera frío o caliente. Un balance de cargas, si consideramos que los residuos realmente son compuestos, sugiere en todos los casos un estado de oxidación distinto a los comunes (+3 y en matrices de haluros alcalinos el +2) de hecho menores, que pudieron haber sido promovidos por los formiatos y fórmicos, a temperatura superiores a los  $400^{\circ}\text{C}$ . Debido a que los residuos no fueron solubles ni en solventes orgánicos, ácido nítrico, ni agua, se piensa que después de  $600^{\circ}\text{C}$  se forme algún tipo de enlace metal-metal debido al efecto reductor de los fórmicos y formiatos *in situ*.

#### *Comportamiento térmico de las sales hidratadas de lantánidos.*

En los diagramas de estas sales se observó la pérdida de agua de humedad antes de los  $100^{\circ}\text{C}$  y las de coordinación arriba de  $150^{\circ}\text{C}$  hasta  $300^{\circ}\text{C}$ . Las cinco sales con seis moléculas de agua (Nd, Eu, Gd, Tb y Lu) y la de erbio con cinco moléculas de agua, mostraron pérdida de moléculas de agua coordinadas y de dos nitratos, y se notó la pérdida por descomposición de uno de estos nitratos y de dos o tres moléculas de agua en la región arriba de  $500^{\circ}\text{C}$ . Todos los residuos fueron hidróxidos de lantánidos trivalentes,  $\text{Ln}(\text{OH})_3$ , con excepción del de los compuestos de gadolinio y terbio que fueron  $\text{Tb}(\text{OH})_2$ ; en estos compuestos, se observaron arriba de  $500^{\circ}\text{C}$  cambios exotérmicos indefinidos. La temperatura máxima de descomposición térmica fue directamente proporcional al tamaño del ion, el de la sal de neodimio fue de  $720^{\circ}\text{C}$ , europio  $660^{\circ}\text{C}$ , gadolinio  $640^{\circ}\text{C}$ , terbio  $610^{\circ}\text{C}$ , erbio  $580^{\circ}\text{C}$  y lutecio  $550^{\circ}\text{C}$ . Estos resultados están a favor de que en los compuestos poliméricos los nitratos están coordinados. Las temperaturas a las que se observaron pérdidas en peso de los ligantes de los complejos poliméricos dinucleares de lantánidos, indican que estos estaban coordinados a los centros metálicos y es consistente con los resultados dados

en las secciones anteriores. La simplicidad de los diagramas termogravimétricos y diferenciales y la excelente concordancia entre las pérdidas en peso encontradas y las calculadas, sugieren la presencia de un único tipo de especie en cada uno de los seis compuestos discutidos. Sin embargo, es difícil delimitar intervalos de temperatura pequeños con precisión, debido a la naturaleza polimérica de los compuestos.

#### **4.3.5.- Estudio del comportamiento químico en solución de los compuestos poliméricos dinucleares.**

Las medidas de conductividad fueron realizadas en H<sub>2</sub>O, DMSO y en DMF, a la temperatura ambiental. Se midió la conductividad del ácido fórmico en DMSO y se encontró que la conductancia molar que presentaba era despreciable (0.96 ohm<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup>mol<sup>-1</sup>). Por esta razón no fue necesario corregir estos resultados en DMSO, en los casos donde están presentes los ácidos fórmicos.

Las mediciones de conductividad a diferentes concentraciones, se realizaron para los complejos de Nd, Eu and Tb y para una sólo concentración para los de gadolinio erbio y lutecio.

A manera de ejemplo, se muestra en la Fig. 4.15, un gráfico de las conductancias molares del complejo de terbio en función de las concentraciones del polímero. Se puede observar en esta gráfica, que el comportamiento en solución de este compuesto no sigue una dependencia lineal simple, por el contrario, es claro que a medida que la concentración del polímero disminuye, la conductancia molar incrementa de manera importante. Este comportamiento es similar al observado para electrólitos débiles como el ácido acético (en agua)<sup>185c</sup>.

Por esta razón, para poder interpretar los resultados de conductancia molar<sup>161,162</sup>, se calcularon las conductancias molares tomando en cuenta los pesos moleculares de cada uno de los compuestos y se dividieron entre 7, cada uno, (con la finalidad de tener la contribución de la conductancia por unidad elemental). Ya que siete, resultó ser el número de

veces que se repetía la unidad elemental o monomérica en el polímero.

Los datos de conductancia molar a concentración variable se dan en la Tabla 4.4.

Es importante mencionar que el gráfico de las conductancias molares en función de la concentración, usando la unidad monomérica, muestra el mismo patrón de comportamiento que se encontró para los polímeros. Fig. 4.16.

Buscando en la literatura científica, nos encontramos con estudios muy completos, informados por Bünzli et al<sup>63,185a,b</sup>, sobre la especiación en soluciones de nitratos de lantánidos anhidros, en dimetilsulfóxido, a diferentes concentraciones. Ellos encontraron, que la formación de las especies i.e  $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_y(\text{DMSO})_x]^{2+}$ ,  $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_2(\text{DMSO})_x]^{1+}$ ,  $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{DMSO})_3]$  dependía de la relación,  $R = \text{DMSO}/[\text{Ln}^{3+}]$ . Como se discutirá más adelante, esta relación refleja el reemplazo de los nitratos coordinados en la esfera interna del ion lantánido por las moléculas de DMSO. En general para los diferentes compuestos, cuando  $R$  era pequeño el compuesto tendía a comportarse en solución como especie neutra, mientras que cuando  $R$  era grande, lo que se encontraba en solución eran especies ionizadas de la especie original. Esto fue comprobado por mediciones espectroscópicas y de conductividades a diferentes concentraciones de las sales de nitratos de lantánidos en el DMSO. Por ejemplo, se encontró que cuando la concentración de la sal de nitrato de lantánido anhidra era 0.0001 M, la solución mostraba el valor de conductividad más alta, y que cuando era de 0.05 M, exhibía el valor más bajo. Adicionalmente, Bünzli y Vuckovic<sup>185b</sup> encontraron que en soluciones de 0.01 M de nitrato de neodimio en DMSO, las conductancias molares eran de 208 y 242  $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  cuando  $R = 0$  y  $R = 4.5$ , respectivamente. Ellos asignaron estos valores a electrólitos 2:1 en DMSO.

Los valores de conductancias molares, para nuestros complejos en DMSO a varias concentraciones, mostraron el mismo comportamiento que Bünzli et al<sup>63,185a,b</sup> habían encontrado.

Por ejemplo, (Tabla 4.4) se encontró que en el caso del complejo de terbio a una concentración de 0.0000191 M en el DMSO, la solución presentaba el valor de conductancia molar

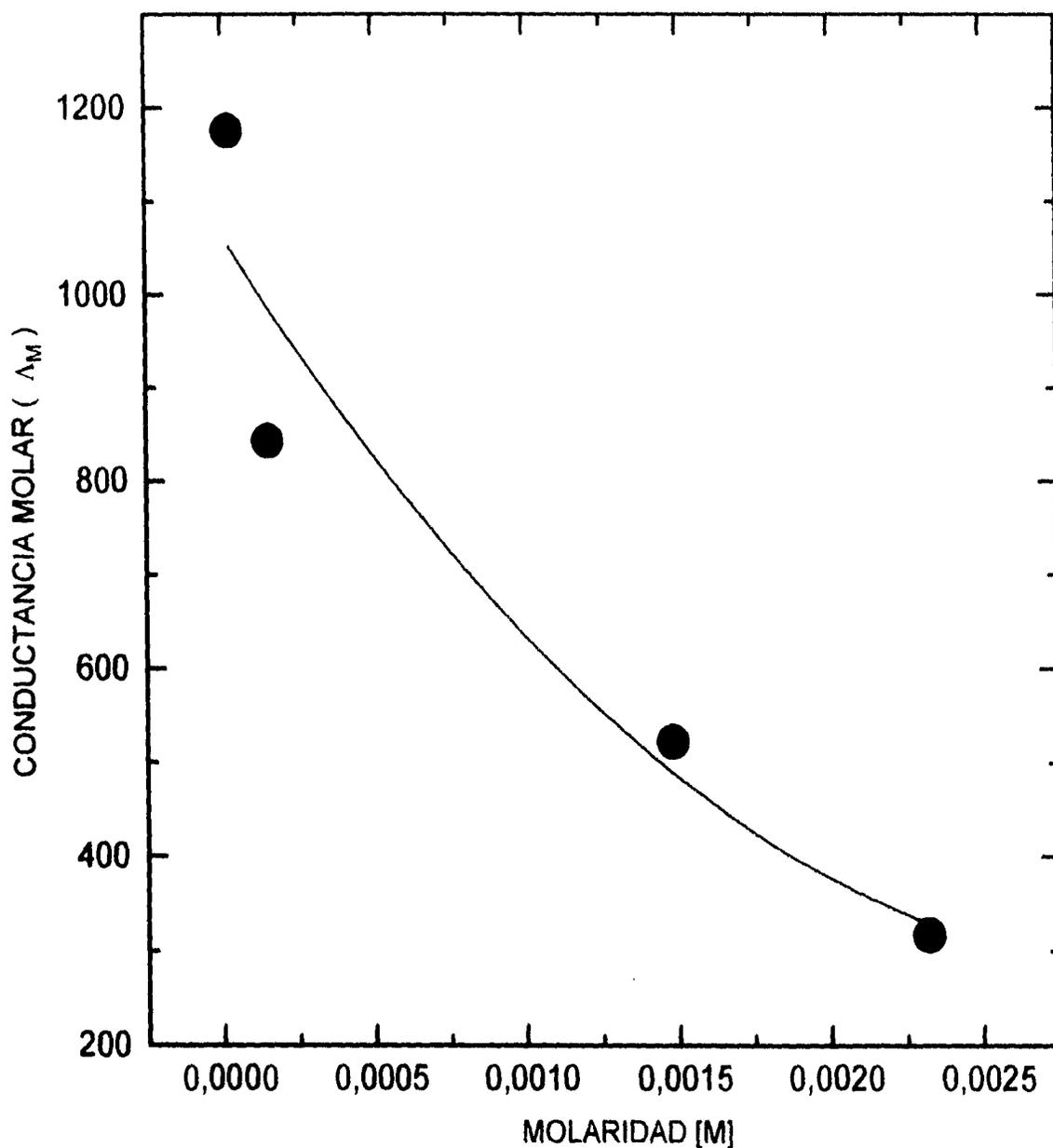


Figura 4.15.- Comportamiento conductimétrico del polímero  $[\text{Tb}_2(16)\text{-ANO-N}_4(\text{NO}_3)_4(\text{CHO}_2)_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{CH}_3\text{CN}]_7$  en DMSO a diferentes molaridades , a 297 K.

Tabla 4.4.- Conductancias molares de los complejos poliméricos macrocíclicos dinucleares de lantánidos en DMSO a diferentes concentraciones.\*

COMPUESTOS POLIMERICOS MACROCICLICOS DINUCLEARES DE LANTANIDOS	MOLARIDAD, M	$\Lambda_M, \text{ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$
$[\text{Nd}_2(16\text{-ANO-N}_4)(\text{NO}_3)_3(\text{CHO}_2)_3\text{CH}_3\text{CN}]_7$ (1)	$1.49 \times 10^{-5}$	190
	$1.61 \times 10^{-4}$	121
	$1.46 \times 10^{-3}$	78
$[\text{Eu}_2(16\text{-ANO-N}_4)(\text{NO}_3)_3(\text{CHO}_2)_3]_7$ (2)	$1.83 \times 10^{-5}$	119
	$1.64 \times 10^{-4}$	97
	$1.70 \times 10^{-3}$	62
$[\text{Tb}_2(16\text{-ANO-N}_4)(\text{NO}_3)_4(\text{CHO}_2)_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{CH}_3\text{CN}]_7$ (4a)	$1.91 \times 10^{-5}$	168
	$1.48 \times 10^{-4}$	121
	$1.48 \times 10^{-3}$	75
	$2.32 \times 10^{-3}$	45

\* A temperatura ambiental

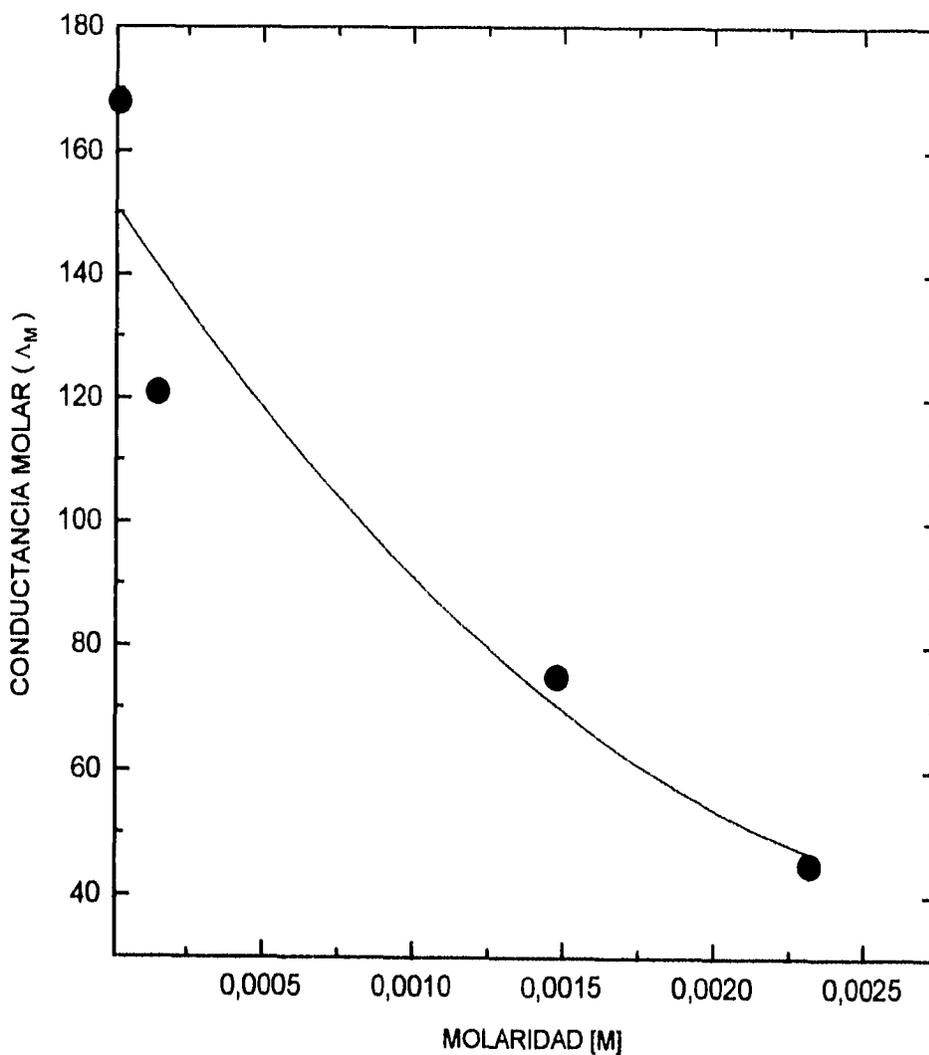


Fig. 4.16.- Comportamiento de la conductancia molar del polímero  $[Tb_2(16-ANO-N_4)(NO_3)_4(CHO_2)_2CH_2O_2CH_3CN]_n$ , en DMSO a diferentes concentraciones a 297 K, a partir de la fórmula empírica  $Tb_2(16-ANO-N_4)(NO_3)_4(CHO_2)_2CH_2O_2CH_3CN$  de su unidad elemental.

más alto, por el contrario, la solución más concentrada, 0.00232 M, mostraba el valor de conductancia molar más bajo. Este resultado mostró que, en la solución más diluida las especies estaban más ionizadas, mientras que en la más concentrada por ejemplo de 0.00148 M, las especies estaban parcialmente solvolizadas y por esta razón, las soluciones se comportaban como electrólitos de 1:1-2:1<sup>186</sup>. Este comportamiento electrolítico puede ser interpretado como la existencia de un equilibrio entre las especies  $\{[Tb_2(16-ANO-N_4)(NO_3)_2(CHO_2)_3]^{+}\}$  y  $\{[Tb_2(16-ANO-N_4)(NO_3)(CHO_2)_3]^{2+}\}$ . Además, ya que la ionización del ácido fórmico en DMSO mostró una conductancia molar muy baja,  $0.96 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ , no fue necesario corregir estos resultados en los casos donde el ácido fórmico estaba presente en los compuestos. La solución de 0.00232 M se comportó como un electrólito 1:1. Esto indicó que a concentraciones más altas, como por ejemplo, la que se usó para los estudios de  $r_{mn}$  de  $^1H$  y  $^{13}C$   $r_{mn}$ ,  $\sim 0.01$  M, las especies en DMSO tienen que ser neutras<sup>187</sup>.

Esta tendencia en el comportamiento electrolítico en solución del polímero de terbio, también la presentaban los de neodimio y europio, y muy posiblemente los de gadolinio, erbio y lutecio. Así que puede generalizarse que, en los compuestos estudiados a concentraciones de 0.001 M las especies en equilibrio predominantes son  $\{[Ln_2(16-ANO-N_4)(NO_3)_2(CHO_2)_3]^{+}\}$  y  $\{[Ln_2(16-ANO-N_4)(NO_3)(CHO_2)_3]^{2+}\}$ . Es importante mencionar aquí, que cuando ocurre una desmetalación del ligante macrocíclico, este inmediatamente se separa como un sobrenadante en la solución. Ya que las soluciones preparadas para este estudio se conservaron translúcidas aún seis meses después de su preparación, es indicativo de que en estos compuestos los macrociclos permanecieron unidos a los centros metálicos.

En la *Tabla 4.5*, se dan las conductancias molares de los compuestos de gadolinio, erbio y lutecio, además de los ya mencionados, asumiendo que también en estos casos el número de unidades monoméricas es siete. Se dan los resultados

\* Se pesó en una balanza de alta precisión, la cantidad de compuesto que diera esa molaridad.

obtenidos para una concentración del orden de  $1.4-1.6 \times 10^{-4}$  M en DMSO, de  $7.8 - 8.6 \times 10^{-4}$  en DMF y de  $1.4-1.5 \times 10^{-4}$  M en  $H_2O$ .

Con base en los resultados antes discutidos, podemos concluir que las especies de lantánidos poliméricas en soluciones concentradas son las mismas que las del sólido, y que además son neutras, conservándose el polímero de siete unidades monoméricas.

#### **4.3.6.- Espectroscopía de RMN de $^1H$ y $^{13}C$ .**

##### 4.3.6.1.-Caracterización de los complejos poliméricos dinucleares.

Los espectros de rmn de los compuestos poliméricos dinucleares de lantánidos, fueron integrados a partir de la unidad elemental (fórmula mínima) de estos compuestos.

En la *Tabla 4.6*, se han reunido los desplazamientos químicos (ppm) observados en los espectros de resonancia magnética nuclear de hidrógeno de los compuestos obtenidos. En los compuestos (1), (3) y (4a), debido al ensanchamiento de las señales sólo se dan los intervalos correspondientes.

En todos los compuestos y debido a que las muestras se corrieron en  $^2H_6$ -DMSO, siempre aparece un singulete semiancho centrado a 2.49 ppm (2.47-2.50 ppm) que corresponde a hidrógenos del  $^2H_6$ -dimetilsulfóxido, esta señal se utilizó como referencia en las mediciones de los compuestos (1), (2) y (6); alrededor de 3.3 ppm también está presente la señal del agua absorbida en el  $^2H_6$ -DMSO (su posición puede variar dependiendo de la concentración del soluto<sup>188</sup> y la temperatura).

En la *Tabla 4.7* se dan los desplazamientos químicos de los carbonos- beta, alfa, y de los formiatos y/o fórmicos de los compuestos (1), (4a), (6). Los compuestos (1) y (6) se obtuvieron a 125.7 MHz, y el (4a) a 90.6 MHz. En los tres compuestos las señales que aparecen entre 39 y 41 ppm no corresponden a carbonos del compuesto, sino a los carbonos del  $^2H_6$ -DMSO. En el compuesto 4a, las señales que se observan

Tabla 4.5. Comportamiento conductimétrico de los complejos poliméricos macrocíclicos dinucleares de lantánidos formados con el ligante [16]-ANO-N<sub>4</sub> en varios disolventes.

COMPLEJOS POLIMERICOS MACROCICLICOS DE LANTANIDOS	CONDUCTANCIA MOLAR, $\Lambda_M$ , $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$	CONDUCTANCIA MOLAR, $\Lambda_M$ , $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$	CONDUCTANCIA MOLAR, $\Lambda_M$ , $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$
UNIDAD ELEMENTAL (FORMULA MINIMA)	DIMETILSULFOXIDO DMSO*	DIMETILFORMAMIDA DMF**	AGUA H <sub>2</sub> O***
(1) Nd <sub>2</sub> (16- ANO- N <sub>4</sub> ) (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (CHO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> CN	121	80	361
(2) Eu <sub>2</sub> (16- ANO- N <sub>4</sub> ) (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (CHO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	97	76	331
(3) Gd <sub>2</sub> (16- ANO- N <sub>4</sub> ) (NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (CHO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	118		407
(4a) Tb <sub>2</sub> (16- ANO- N <sub>4</sub> ) (NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (CHO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> CN	121	80	377
(5) Er <sub>2</sub> (16- ANO- N <sub>4</sub> ) (NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (CHO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	95		-
(6) Lu <sub>2</sub> (16- ANO- N <sub>4</sub> ) (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (CHO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	111		410

entre 78.1 y 79.4 ppm corresponden al  $\text{CDCl}_3$ , en el que se diluyó el TMS.

Las posiciones de las resonancias protónicas y de C-13 de los complejos se compararon con las correspondientes del ligante [16]-ANO- $\text{N}_4$ .

*Compuesto polimérico dinuclear de neodimio.* -  $[\text{Nd}_2(\text{16-ANO-N}_4)(\text{NO}_3)_3(\text{CHO}_2)_3\text{CH}_3\text{CN}]_7$ , (1).

El espectro de resonancia magnética nuclear de hidrógeno de este compuesto se da en la *Figura 4.17* y en la *Tabla 4.6*, sus resonancias protónicas. Como se puede ver en la *Figura* las señales son muy anchas.

Se ha reportado en la literatura<sup>49b,171</sup> que en complejos de neodimio formados con ligantes del tipo criptando, donde la relación L:M es 1:1, o 2:1, que el efecto del paramagnetismo del  $\text{Nd}^{3+}$  sobre los protones del ligante, no provoca ensanchamiento de la señal de rmn y además, el desplazamiento de las señales es mínima. Por esta razón, se propone que el ensanchamiento de las señales protónicas es debido a la interacción de los iones metálicos paramagnéticos a través de los ligantes puentes, que pueden ser nitratos, formiatos y el ligante macrocíclico que comparten los dos centros metálicos en las unidades monoméricas del polímero.

En la *Figura 4.18* se muestra el espectro de rmn de  $^{13}\text{C}$ , puede verse que las señales son poco intensas pero definidas y en la *Tabla 4.7* se dan las asignaciones. A 19.3 ppm se logró apreciar la señal del carbono del metilo del acetonitrilo, pero la del CN que normalmente aparecen alrededor de 115 ppm no se aprecia con claridad. Puede verse que los carbonos-beta y alfa del macrociclo no son líneas, de hecho son grupos de ellas con un máximo. Esto es indicativo de que los carbonos del macrociclo no son del todo equivalentes y sugiere una asimetría estructural en el compuesto.

*Compuesto polimérico dinuclear de europio.*  $[\text{Eu}_2(\text{16-ANO-N}_4)(\text{NO}_3)_3(\text{CHO}_2)_3]_7$  (2).

En la *Fig. 4.19*, se da el espectro del complejo dinuclear de europio y aunque es relativamente complejo muestra varias señales bien definidas. En la región de los  $\text{CH}_2$ -beta

(asignada para el macrociclo) se encuentra para el complejo, dos grupos de señales ligeramente mezcladas que integraron para 10 protones, 2H posiblemente del NH y los 8H de los -CH<sub>2</sub>-beta del macrociclo. En la región de los -CH<sub>2</sub>-alfa y NH del macrociclo, la señal integra aproximadamente para 16H y los 2H restantes de los NH del macrociclo; no se puede dar con exactitud la integración, porque la señal del agua absorbida en el <sup>2</sup>H<sub>6</sub>-DMSO ya mencionado al inicio de esta sección. Puede verse claramente que los protones no son equivalentes lo cual indica asimetría en el compuesto.

En la región de los metinos, la señal integra para los 3H de los formiatos.

La complejidad de las señales en el compuesto podría asociarse con la naturaleza polimérica. En la Fig. 4.20, se dan las expansiones de las resonancias protónicas para este compuesto.

Generalmente en los compuestos de Eu<sup>3+</sup> se ha observado<sup>142,83-89, 131-132, 134,135,148</sup> en los espectros de *rmn*, desplazamientos paramagnéticos que son originados principalmente por mecanismos de pseudocontacto, y estos sólo se presentan cuando existe anisotropía de espín neta. El hecho de que en este compuesto haya desplazamiento pobre en la señal de los NH por ejemplo, quizá, podría asociarse a que en el polímero esa anisotropía neta se modifica, más que a interacción débil ion metálico-ligante.

*Compuesto polimérico dinuclear de gadolinio.*

**[Gd<sub>2</sub>(16-ANO-N<sub>4</sub>)(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(CHO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, (3).**

En la Fig. 4.21 se muestra el espectro *rmn* de <sup>1</sup>H del polímero dinuclear de gadolinio, es tan ancho que es difícil integrarlo. El ensanchamiento de las señales puede ser favorecido por dos efectos, uno es la interacción entre los centros metálicos como ya se discutió en el compuesto (1) y el otro es la isotropía de espín del ion Gd<sup>3+</sup>, que como ya ha sido reportado<sup>142</sup> provoca ensanchamiento de las señales por la interacción de contacto<sup>83-86</sup>.

*Compuesto polimérico dinuclear de terbio.* **[Tb<sub>2</sub>(16-ANO-N<sub>4</sub>)(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(CHO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>CN]<sub>n</sub>, (4a).**

En la Figura 4.22, se muestra el espectro del compuesto

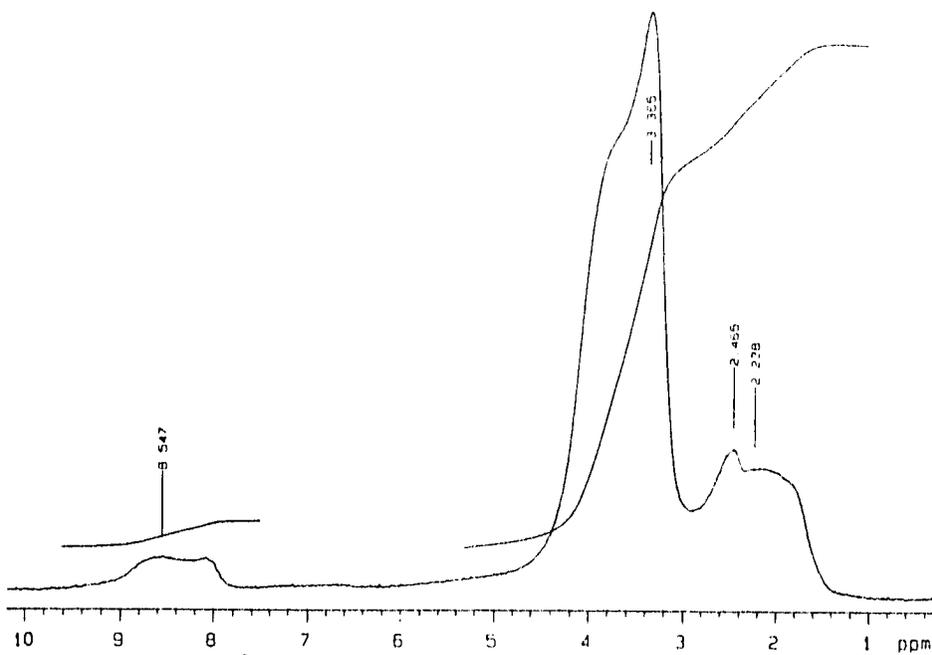


Fig. 4.17.- Espectro de RMN<sup>1</sup>H del compuesto polimérico macrocíclico dinuclear de neodimio en <sup>2</sup>H<sub>6</sub>-DMSO a 300 K. (I)

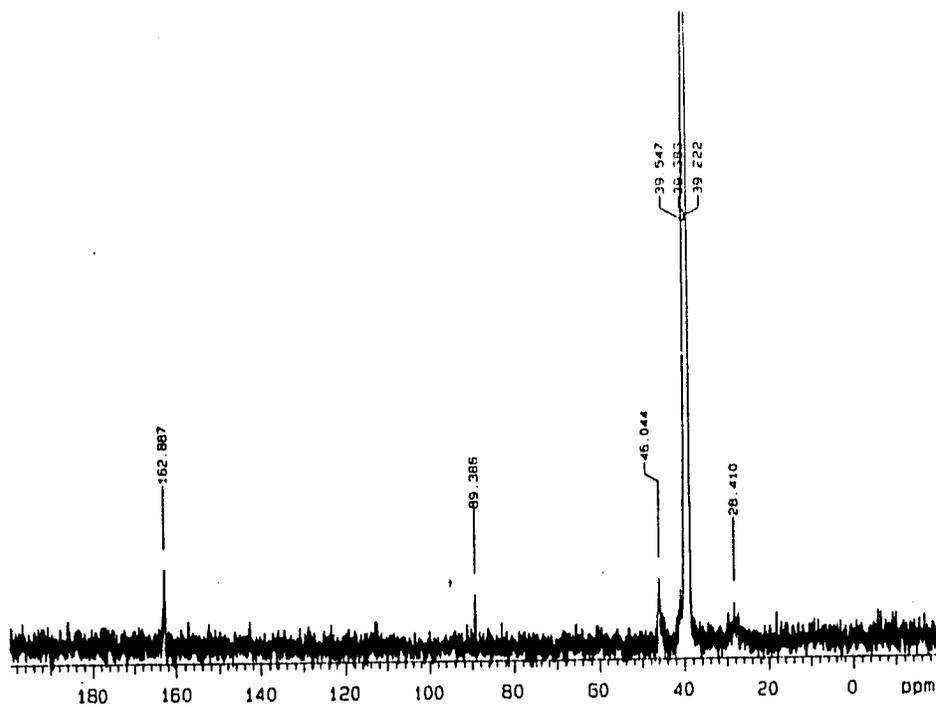


Fig. 4.18.- Espectro de RMN de <sup>13</sup>C del compuesto polimérico macrocíclico dinuclear de neodimio en <sup>2</sup>H<sub>6</sub>-DMSO a 300 K. (I)

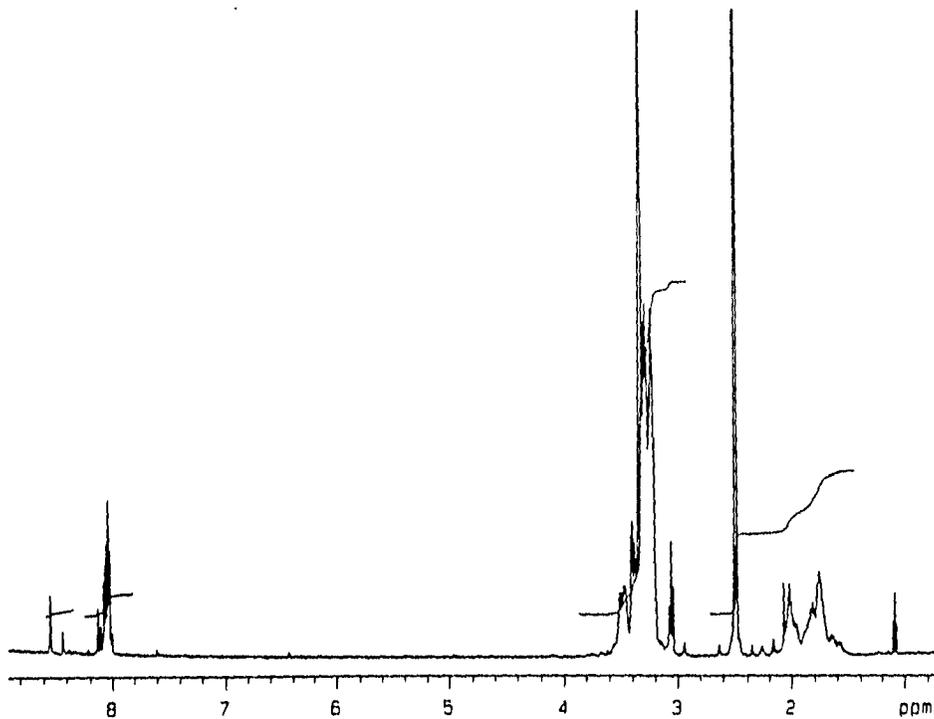


Fig. 4.19.- Espectro de RMN de  $^1H$  del compuesto polimérico macrocíclico dinuclear de europio en  $^2H_6$ -DMSO a 300 K. (2)

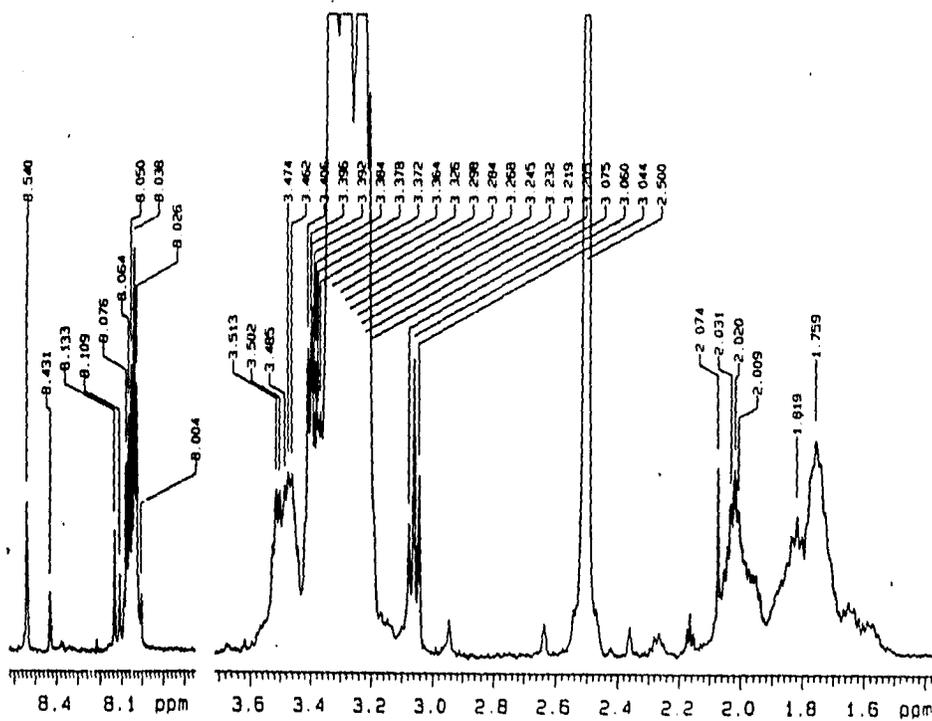


Fig. 4.20.- Expansión del espectro de RMN' en la región de 1 a 4 ppm, del compuesto polimérico macrocíclico dinuclear de europio en  $^2H_6$ -DMSO a 300 K. (2)

Tabla 4.6.- Resonancias magnéticas protónicas (en ppm) de los complejos poliméricos macrocíclicos dinucleares de lantánidos formados con el ligante [16]-ANO-N<sub>4</sub> en <sup>2</sup>H<sub>6</sub>-DMSO a 300 K.

COMPUESTOS	-CH <sub>2</sub> - beta	-CH <sub>2</sub> - alfa	- NH	-CH-formiato
(1)*	1.4- 3.0 <sup>***</sup>	3.0 -4.8	En el intervalo de los protones, alfa y beta del macrociclo.	7.9 - 9
(2)*	1.5-2.05 centrado a 1.76, 2.02 y 2.07	2.9-3.6 picos centrados a 3.06; 3.24, 3.39, 3.47 y 3.51	2.05- 2.2 picos centrados a 2.07 3.22	8.0-8.2 centrado a 8.03
(3)**	0.25- 2.15 ppm	2.15- 2.80	En el intervalo de los protones, alfa y beta del macrociclo.	7.3- 8.8 (CHOO y HCOOH)
(4a)**	1.20-2.85 centrado a 1.67 y 1.97	2.85 y 4.0 centrado a 3.30 y 3.97	En el intervalo de los protones, alfa y beta del macrociclo.	8.23 8.63 (HCOOH)
(6)*	1.4-2.3 1.72, 1.8, 2.0, 2.05	2.9-3.8 centrado a 3.04, 3.16, 3.3 y 3.47	3.22	8.0

\* a 500 MHz, \*\* a 360.1 MHz, \*\*\* En esta región se localiza los metílicos del acetonitrilo.

Tabla 4.7.- Resonancias magnéticas de C-13 (en ppm) de los complejos poliméricos macrocíclicos dinucleares de lantánidos formados con el ligante [16]-ANO-N<sub>4</sub> en <sup>2</sup>H<sub>6</sub>-DMSO a 300 K.

COMPUESTO	Carbono- beta	Carbono-alfa	CH <sub>3</sub> CN	Carbono-formiato
(1) Nd <sub>2</sub> (16-ANO-N <sub>4</sub> ) (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (CHO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> CN <sup>*</sup>	28.41	46.04	19.3 (CH <sub>3</sub> )	162.89
(4a) Tb <sub>2</sub> (16-ANO-N <sub>4</sub> ) (NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (CHO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> CN <sup>**</sup>	25.0 25.73	43.30 46.04 51.57	18.58 (CH <sub>3</sub> ) 118 (CN)	153 163 (HCOOH)
(6) Lu <sub>2</sub> (16-ANO-N <sub>4</sub> ) (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (CHO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> <sup>*</sup>	28.45 30.08	46.12 46.40		162.86 162.95

\* a 125.7 MHz

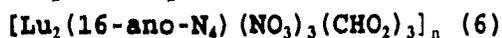
\*\* 90.6 MHz



dinuclear de terbio y el que aparece a 1.04 ppm se asignó H<sub>3</sub>C del acetonitrilo. En la región de los metilenos-beta. se observa un multiplete cuya integración corresponde a 8H asignados a CH<sub>2</sub>-beta, y 2 NH. A 2.49 ppm se observa la señal del protón del DMSO. Entre 2.85 y 4.00 ppm la integración es consistente con 2H de 2NH y 16H de los -CH<sub>2</sub>-alfa. Entre 7.65 y 9 ppm se observa una señal que corresponde a un CH del O=CHOH y a los CH de los 2 O=CHO<sup>1</sup>.

El espectro de <sup>13</sup>C del complejo dinuclear de terbio a 300 K muestra señales complejas entre 20 y 30 ppm, que fueron asignadas a carbonos-beta no equivalentes y entre 42 y 55 ppm a carbonos-alfa también no equivalentes (Fig.4.23) después de ser comparados con el del ligante macrocíclico libre (Fig. 4.5).

*Compuesto polimérico dinuclear de lutecio.*



El espectro de este compuesto se da en la Fig. 4.24. y las asignaciones en la Tabla 4.6. Las integraciones son bastantes consistentes con la fórmula propuesta. en la Fig. 4.25 se muestra la expansión del espectro protónico.

Dos aspectos son de interés, uno es del gran parecido entre los espectros protónicos de este compuesto y el de europio (2), en las regiones de los metilenos alfa y beta del macrociclo y el otro es que en este compuesto no hay desplazamientos a campo alto de dos NH. Esto permite proponer que efectivamente los desplazamientos de NH del macrociclo en el compuesto (2) son de naturaleza paramagnética y que los de los metilenos son de naturaleza química.

En la Fig. 4.26, se muestra el espectro de <sup>13</sup>C del compuesto de lutecio. Se observa el doblete de los carbonos metilenos-beta, y una señal compleja de carbonos-alfa centrado a 46.12 y 46.40 ppm que indica que los carbonos-alfa no son equivalentes, como lo son en el ligante macrocíclico libre. Esto es una buena evidencia de que hay interacción metal-ligante al través de los NH.

Las características de los espectros de resonancia de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C de estos compuestos poliméricos dinucleares son distantes a las del ligante libre, lo cual es indicativo de la interacción de los centros metálicos con el ligante

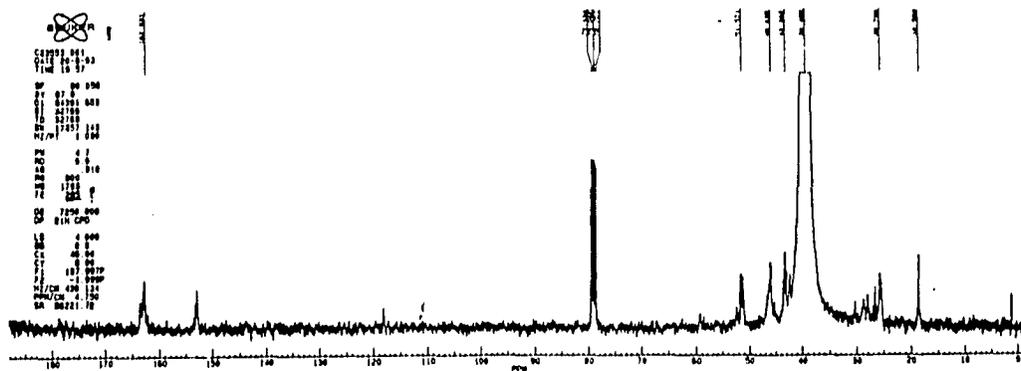


Fig. 4.23.- Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del compuesto polimérico macrocíclico dinuclear de terbio en  $^2\text{H}_2\text{-DMSO}$  a 300 K. (4)

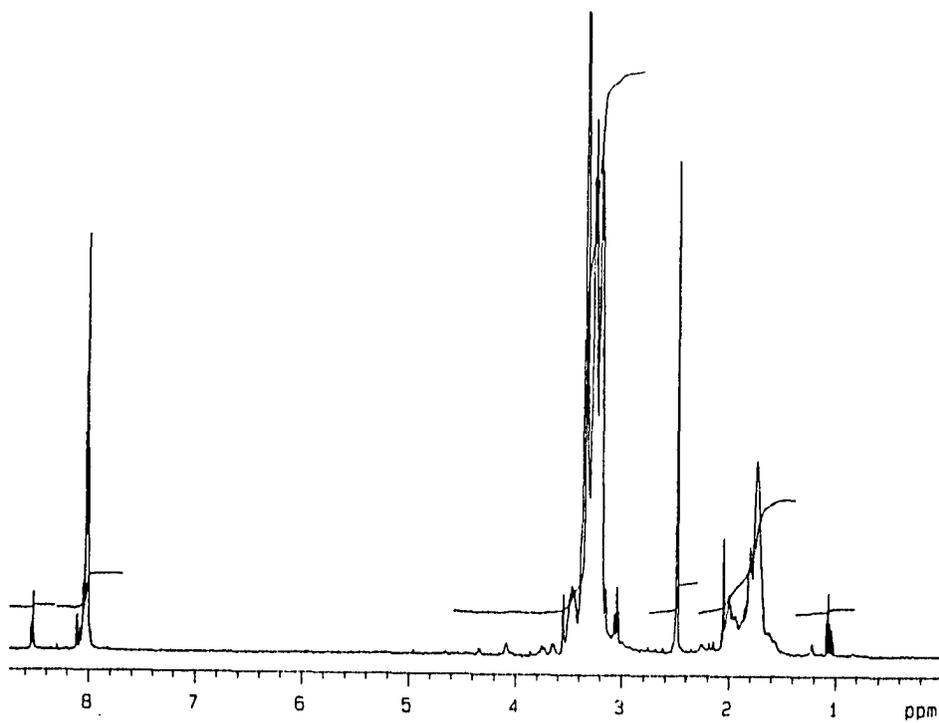


Fig. 4.24.- Espectro de RMN $^1\text{H}$  del compuesto polimérico macrocíclico dinuclear de lutecio en  $^2\text{H}_2\text{-DMSO}$  a 300 K (6)

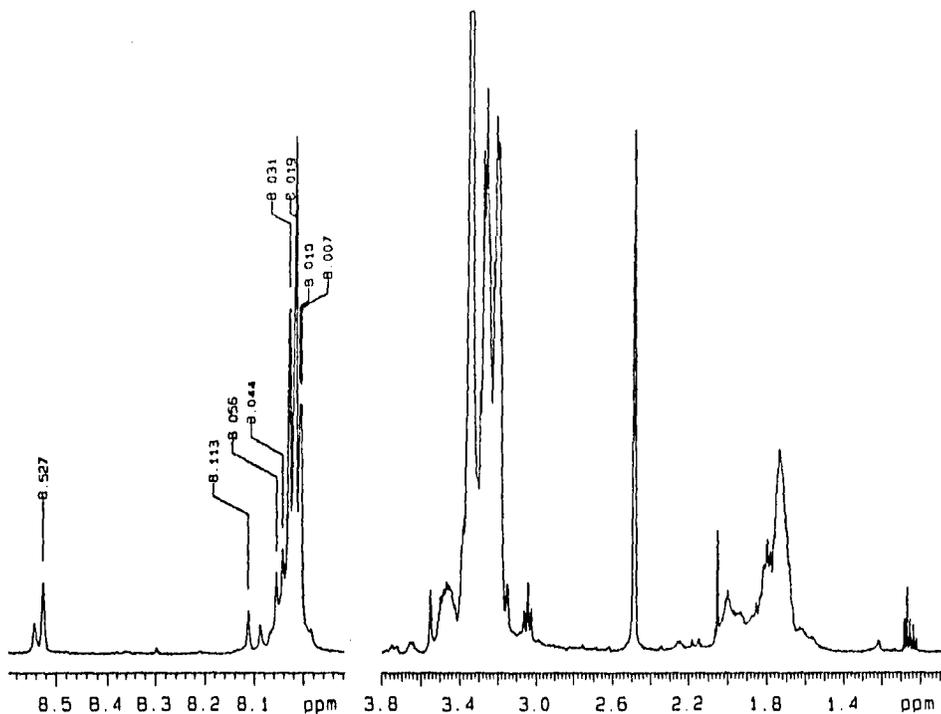


Fig. 4.25.- Expansión del espectro de RMN<sup>1</sup>H del compuesto polimérico macrocíclico dinuclear de lutecio en <sup>2</sup>H<sub>2</sub>-DMSO a 300 K. (6)

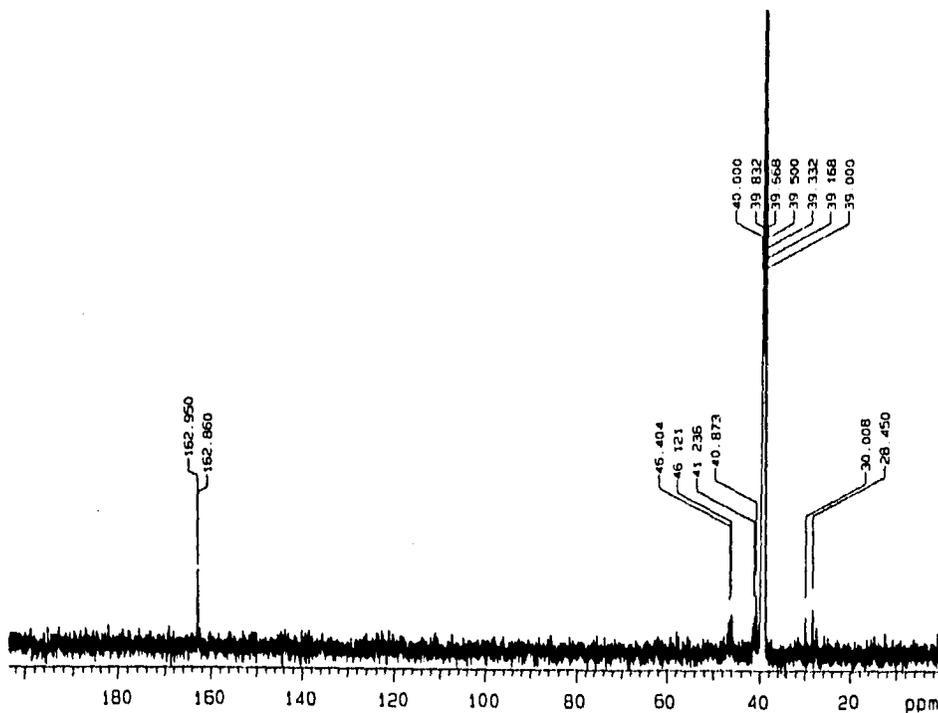


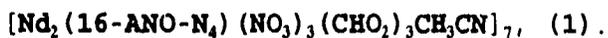
Fig. 4.26.- Espectro de <sup>13</sup>C del compuesto polimérico macrocíclico dinuclear de lutecio en <sup>2</sup>H<sub>2</sub>-DMSO a 300 K. (6)

macrocíclico. El mayor desplazamiento químico observado en los compuestos formados con iones paramagnéticos principalmente en los hidrógenos amínicos del macrociclo, con respecto al observado para el compuesto de lutecio diamagnético, es consistente con el efecto paramagnético típico observado en complejos de lantánidos<sup>147a</sup>, aunque como ya se discutió no es fuerte.

Estos resultados aunados a los ya discutidos con anterioridad son una evidencia más de la formación del enlace metal-ligante macrocíclico y de la naturaleza polimérica de estos compuestos macrocíclicos.

#### 4.3.6.2.-Estudio de RMN de hidrógeno a concentración variable.

Se realizaron estudios de *rmn* de los compuestos poliméricos dinucleares en soluciones diluídas y concentradas, con la finalidad de conocer si podría establecerse alguna diferencia entre las especies existentes en una u otra solución, y así complementar los resultados obtenidos de la conductividad molar. Los espectros de *rmn* son muy diferentes para las dos concentraciones y los resultados se dan y discuten a continuación:



**0.01 M.** El espectro del polímero de neodimio a esta concentración fue el que se dio en la Fig. 4.17 y que ya se discutió.

**0.0001 M.** A esta concentración como puede verse en la Fig. 4.27 el espectro del compuesto (1) es distinto al obtenido a 0.01 M. Entre 0.80 y 2.20 ppm, que corresponde a todos los protones metilénicos. A 2.49 ppm se observa la señal del <sup>2</sup>H<sub>6</sub>-DMSO. Entre 3 y 3.8 ppm se observa un multiplete que probablemente corresponde a moléculas de <sup>2</sup>H<sub>6</sub>-DMSO coordinado a los centros metálicos. A campo bajo a 6.64 ppm aparece un singulete que puede ser asignado a 3 protones del acetonitrilo libre. A 8.01 ppm se observa una señal que integra para 7 protones que pueden ser asociados a 3 hidrógenos de los -CH- de los formiatos y a 4 de los 4 NH que fortuitamente aparecen en la misma posición de

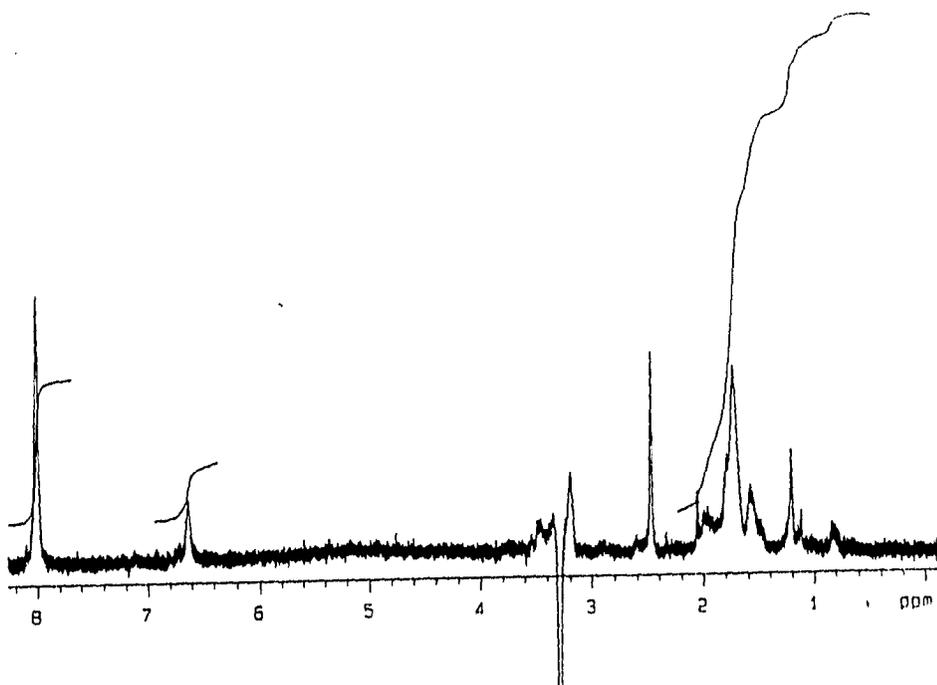


Fig. 4.27.- Espectro de RMN'H del compuesto polimérico macrocíclico dinuclear de neodimio 0.0001 M, en  $H_2O$ -DMSO a 300 K.

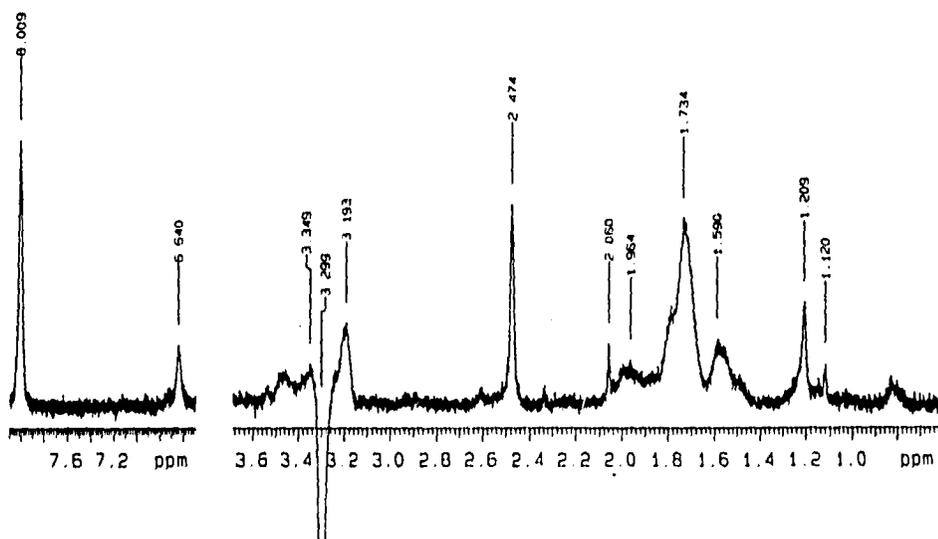
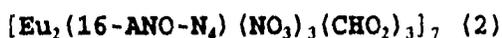


Fig. 4.28.- Expansión del espectro de RMN'H del compuesto polimérico macrocíclico dinuclear de neodimio 0.0001 M, en  $H_2O$ -DMSO a 300 K.

desplazamiento químico. En la Figura 4.28 se muestra una expansión de este espectro.

Ya que a esta concentración el compuesto está solvolizado, los nitratos y posiblemente los formiatos están en forma iónica, por lo que pares-iónicos o tripletes-iónicos<sup>189</sup>, pueden formarse; el desplazamiento químico de los NH en nuestro caso podría deberse a este efecto. sin embargo, como el complejo de neodimio es paramagnético, la posibilidad de un efecto paramagnético no puede excluirse.



**0.01 M.** En la Fig. 4.19, se dio el espectro del compuesto de europio a esta concentración.

**0.0002 M.** El compuesto a esta concentración, muestra (Fig. 4.29) desplazamientos importantes fuera de campo y es distinto al obtenido a 0.01M. Se observa un singulete a -3.5 ppm y que no se observa en la solución concentrada ni en las otras muestras diluídas. Por esta razón este efecto de desplazamiento a campo alto de la señal puede ser asignado al paramagnetismo de las especies de europio. Entre 1.4 y 1.9 ppm hay un multiplete que integra para 8 protones que corresponden a los 8 protones en posición-beta; entre 1.9 y 2.1 ppm se encuentra un multiplete que integra para un metileno-alfa y 1 hidrógeno que se asigna a un NH; entre 2.7 y 3.6 ppm se encuentra una serie de multipletes que indican que los hidrógenos metilénicos en posición- alfa no son equivalentes, pero la señal no se pudo integrar con exactitud ya que al eliminar el agua absorbida en el <sup>2</sup>H<sub>6</sub>-DMSO también se eliminó parte de esa señal. Los otros dos hidrógenos de NH posiblemente son los dos protones adicionales que se encuentran a campo bajo donde aparecen dos hidrógenos metínicos de los formiatos esto es alrededor de 8.1 ppm y a 8.5 ppm se observa un singulete que corresponde a un formiato. En la Fig. 4.30 se muestran las expansiones del espectro. A esta concentración el paramagnetismo del Eu<sup>3+</sup>, se manifiesta en los hidrógenos amínicos de manera clara, ya que el singulete a -3.5 ppm, es evidencia de este efecto. Ahora bien, a esta concentración el efecto de solvólisis no logra desmetalara completamente el complejo, ya que no se observa

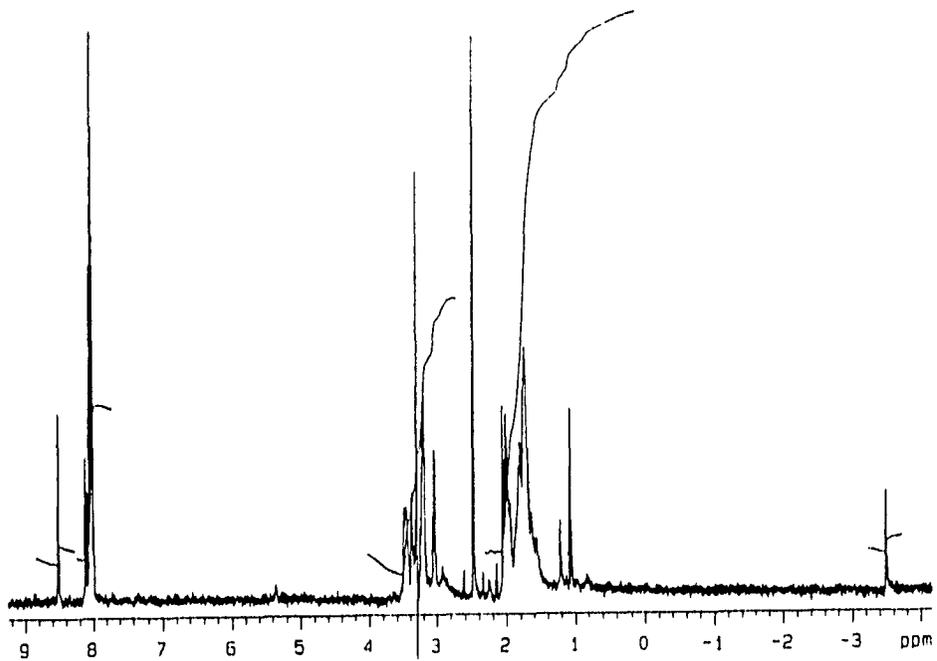


Fig. 4.29.- Espectro de RMN'N del compuesto polimérico macrocíclico dinuclear de europio 0.0001 M, en  $D_2O$ -DMSO a 300 K.

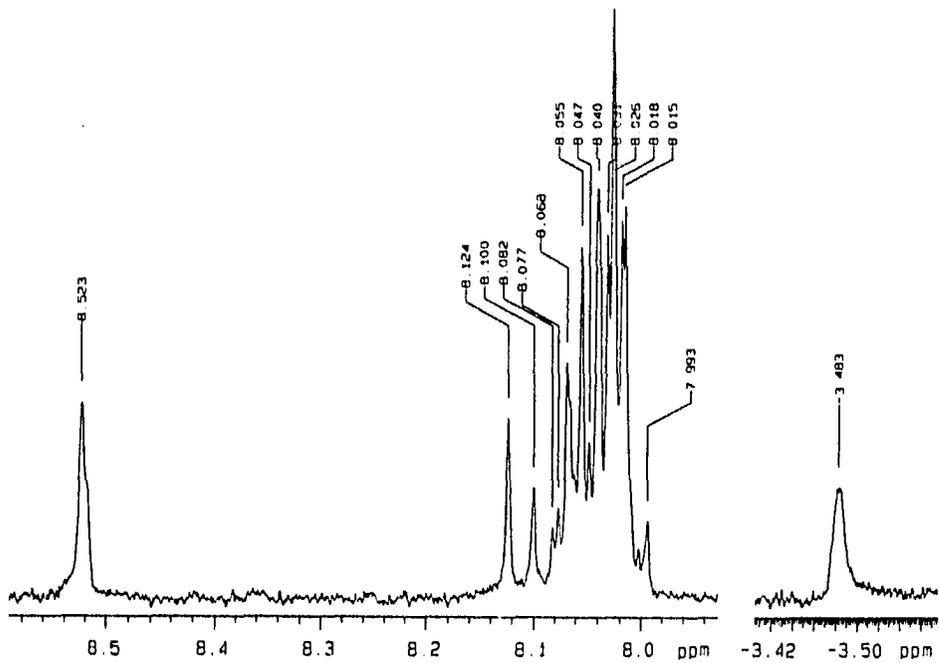


Fig. 4.30.- Expansión del espectro de RMN'N del compuesto polimérico macrocíclico dinuclear de europio 0.0001 M, en  $D_2O$ -DMSO a 300 K.

la presencia del ligante libre, pero el hecho de que haya desplazamiento de hidrógenos amínicos sugiere que al menos dos NH ya no están enlazados a algunos de los centros metálicos de tal manera que las especies formadas a esta concentración se comportan algunas como sustratos, y otras como si fueran reactivos de desplazamiento, aunque en el sentido estricto de lo que es un reactivo de desplazamiento (Cap. 2) quizá no lo serían.

**Adición del nitrato de litio.** Con la finalidad de saber si había algún efecto adicional sobre las aminas, por la presencia extra de nitratos iónicos, se le adicionó nitrato de litio a la solución 0.0002 M. La integración no se pudo realizar con exactitud por el agua adicional debido a la sal de nitrato de litio. Sin embargo, comparando el espectro de la solución sin adición de  $\text{LiNO}_3$  (Fig.4.29) y con la adición de esta sal (Fig.4.31), se encontró que la relación de los hidrógenos en la región de los metilenos-alfa con la de los hidrógenos en la de los metilenos-beta, de 0.52 antes de la adición de la sal, pasaba a 1.74 con la adición; el incremento en la intensidad en la región de los metilenos se debe por un lado a la naturaleza altamente higroscópica de la sal añadida, a pesar de que la señal del agua y del  $^2\text{H}_6\text{DMSO}$  se suprimió al máximo, y por el otro al desplazamiento de los hidrógenos de las aminas que aparecían en la región de los metinos a la región de los metilenos-alfa. En la región de los metinos hay una reducción de la señal más intensa (centrada a 8.1 ppm) a la mitad, ya que al relacionarla con el singulete a 8.38 (el cual permanece prácticamente constante) la relación cambia de 8.3 a 4.4 y concuerda bien con el desplazamiento a campo alto (en la región de los metilenos-alfa) de los dos NH que integraban en esta región. La señal de los NH a -3.50 ppm permanece.



**0.01M.** El espectro del polímero dinuclear de lutecio, se mostró en la Fig. 4.24.

**0.0002 M.** El espectro del compuesto diluído (Fig. 4.32) muestra cambios que no pueden ser asignados a efecto

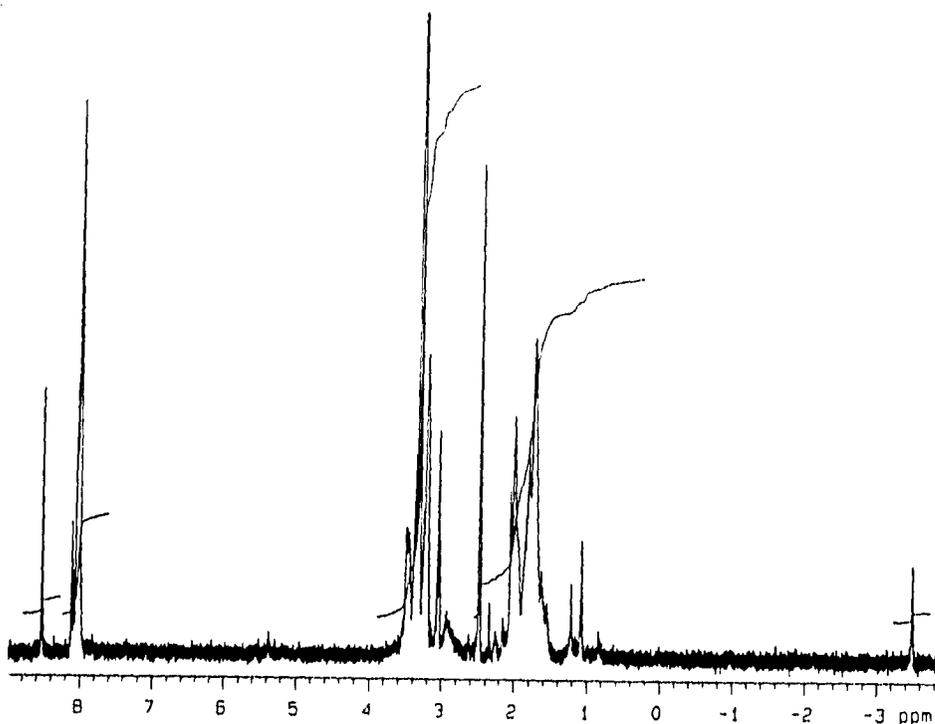


Fig. 4.31.- Espectro de RMN<sup>1</sup>H del compuesto polimérico macrocíclico dinuclear de europio 0.0002 M, en <sup>2</sup>H<sub>2</sub>-DMSO, más LiNO<sub>3</sub>, a 300 K.

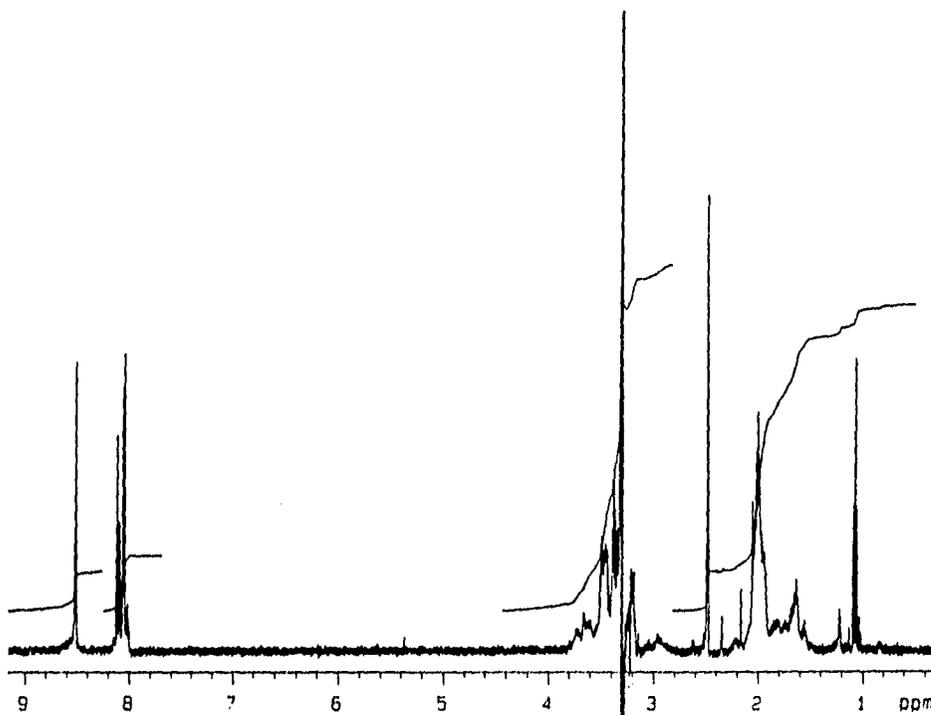


Fig. 4.32.- Espectro de RMN<sup>1</sup>H del compuesto polimérico macrocíclico dinuclear de lutecio 0.0002 M, en <sup>2</sup>H<sub>2</sub>-DMSO a 300 K.

paramagnético porque el lutecio es diamagnético, por lo que estos cambios tienen que ser debidos a la formación de pares iónicos o tripletes iónicos ya mencionados anteriormente<sup>189</sup>. En este espectro se observa un incremento en la intensidad de la señal de metilenos- beta entre 1.9 ppm y 2.15 ppm, y una disminución de la intensidad de la señal de los metilenos-beta de 1.4 a 1.9 ppm con respecto a la observada en el compuesto concentrado. Sin embargo, la integración de la señal corresponde a 6 protones metilenos -beta, igual que en el compuesto concentrado y la que incrementa en 10 protones que se sumaron a los 2H del metileno-beta es la que aparece a campo más bajo; ese incremento se debe muy probablemente al desplazamiento de 3 protones de metilenos-alfa y a moléculas del disolvente coordinados al metal. También se observan a 1.25 ppm y a 2.15 ppm unos singuletes que integraron para un protón en cada caso y se propone que se deben a moléculas de disolvente coordinadas a los dos centros metálicos.

En la región de los formiatos de 7.9 a 8.7 ppm, la señal multiplete que está a campo más alto integra para 4 protones y en el detalle se nota dos dobletes bien definidos intensos y otros dos más pequeños (Fig. 4.32). Estos se están asignando a los 4 NH del macrociclo, desplazados por efecto de la formación del par iónico, y/o el triplete iónico de los aniones del medio con las aminas. Esto mismo se observó en el compuesto de neodimio a 0.0001 M por lo que es claro que el desplazamiento de los 4 NH en este compuesto es debido a ese efecto químico y no al paramagnetismo del  $Nd^{3+}$ .

Centrado a 8.5 ppm se encuentra un singulete que integra para los 3H metinos de los tres formiatos. La expansión de la región de 1 a 4 ppm, se muestra en la Fig.4.33.

**Adición del nitrato de litio.** En el espectro resultante por la adición de la sal a la solución diluída del compuesto de lutecio (0.0001 M) (Fig. 4.34 ), se observan diferentes efectos. A 0.85 ppm se observa un pequeño multiplete que integra para 1 protón. Algo interesante de notar es el incremento en la intensidad de la señal singulete a 1.25 ppm y la desaparición de la centrada a 2.15 ppm. Esta señal

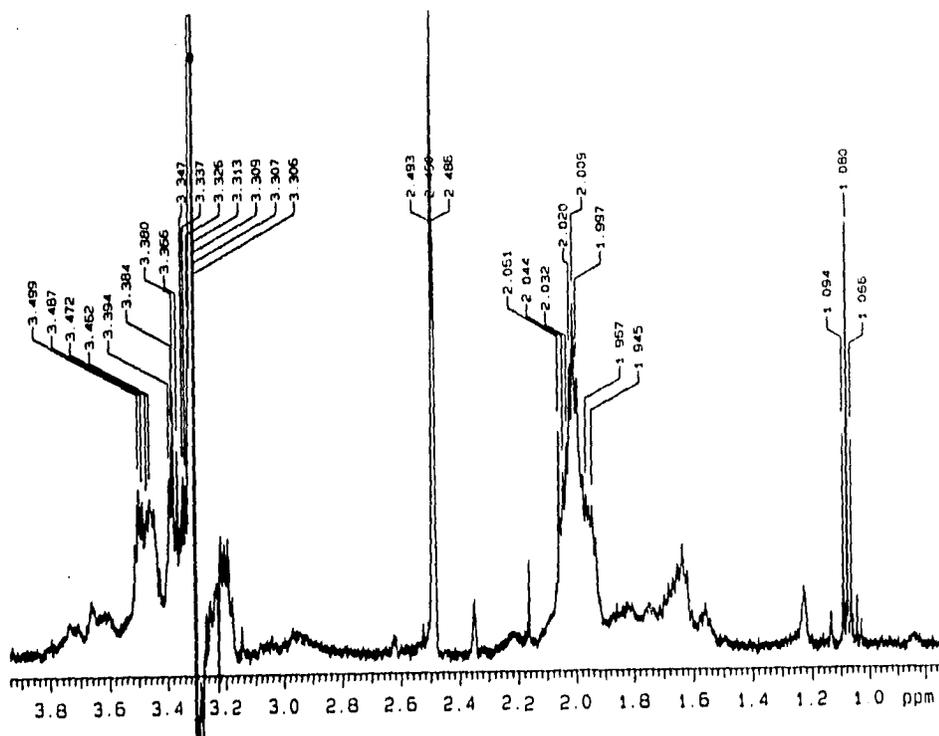


Fig. 4.33.- Espectro de RMN<sup>1</sup>H del compuesto polimérico macrocíclico dinuclear de lutecio 0.0002 M, en <sup>2</sup>H<sub>2</sub>-DMSO, más LiNO<sub>3</sub>, a 300 K.

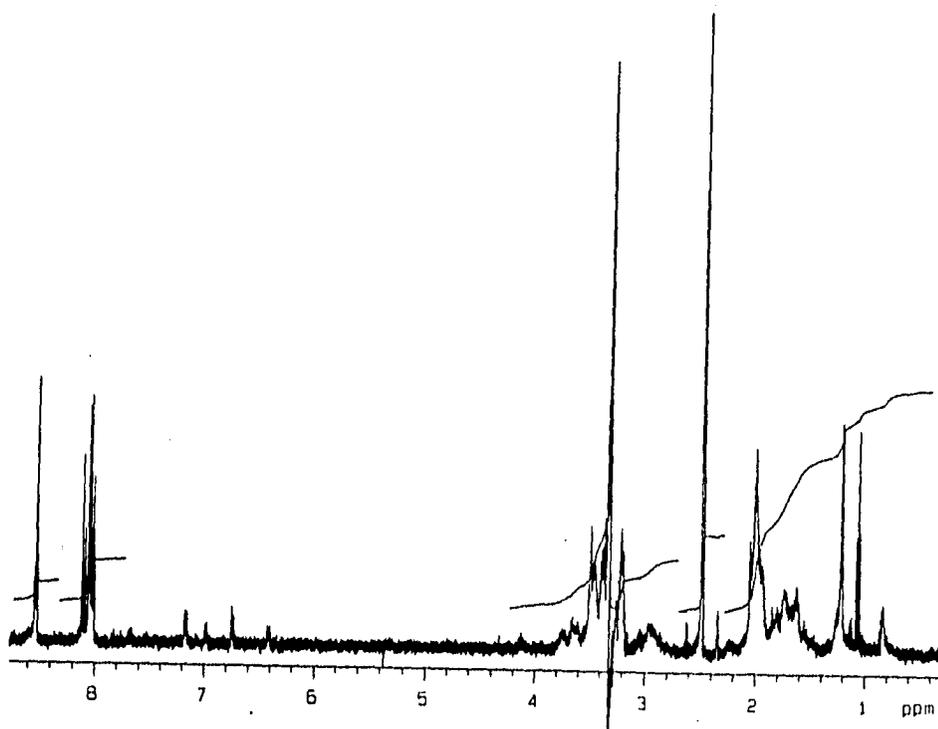


Fig. 4.34.- Espectro de RMN<sup>1</sup>H del compuesto polimérico macrocíclico dinuclear de lutecio 0.0002 M, en <sup>2</sup>H<sub>2</sub>-DMSO, más LiNO<sub>3</sub>, a 300 K.

integró para 3 protones. En la región de los multipletes de metilenos-beta, de 1.4 a 1.9 ppm se mantiene la misma integración de 6 protones y la de 1.9 a 2.15 ppm disminuye en cinco protones con respecto al de la solución sin adición de la sal. De hecho, esta señal integra para 7 protones, dos protones del metileno-beta y 5 protones que se asignaron a 4 protones de dos metilenos-alfa, y 1 protón de 1 molécula del disolvente. Esto de algún modo indicaría que 4 moléculas de DMSO están coordinadas a los centros metálicos. Aquí se notó algo interesante que no se observó en la solución diluída del compuesto dinuclear de europio con sal adicionada. Entre 6 y 7.4 ppm existen 4 dobletes, dos dobletes simétricos de diferente intensidad uno entre 6.4 y 6.44 ppm y otro entre 7.14 y 7.20 ppm, y dos ligeramente asimétricos, entre 6.72 6.78 ppm y entre 6.96 y 7.00 ppm también de diferente intensidad, desafortunadamente éstos no fueron integrados y podrían corresponder a un protón NH desplazado, que ya no se encuentra en la región de los formiatos. También por la integración se sabe, que un formiato está nuevamente en la región donde aparecen comúnmente los formiatos en muestras concentradas. La expansión de la región de 1 a 4 ppm, se muestra en la Fig. 4.35.

En los compuestos poliméricos dinucleares de europio y del lutecio algo excepcionalmente importante de señalar es 1) el hecho de que en las soluciones diluídas de ambos, la señal que integra para los NH alrededor de 8.1 ppm disminuye en su integración en 1H para el caso del lutecio y 2H para el caso del europio, como consecuencia de la formación adicional de pares iónicos con los nitratos añadidos *ex profeso* que los desplazan a otras regiones del espectro; su desplazamiento químico será también función del metal, 2) los metilenos en posición beta no se ven influenciados por la adición de la sal como lo muestran las integraciones, ellos siguen estando en su posición original que tenían antes de añadir la sal, pero los metilenos en posición alfa si son afectados de manera importante, ya que al añadir la sal se desplazan hacia campo alto, y aparecen en la región de los metilenos beta. Esto resulta congruente con el hecho de que los hidrógenos-

alfa están directamente unidos a los NH que se desplazan aún más con la adición de nitratos, con los que forman pares iónicos adicionales.

De acuerdo a los espectros dados en las Figuras 4.27, 4.29 y 4.32, las tres muestras diluídas, muestran picos bien definidos y sus integraciones son diferentes a las de las muestras concentradas correspondientes. Las integraciones incrementan de manera importante en la región de 1 a 2 ppm; Esto puede ser consecuencia de la coordinación de moléculas de DMSO que se desplazan a esa región.

Estos resultados ponen de manifiesto que en las muestras concentradas, el polímero se conserva como tal, por lo que la caracterización por *rmn* de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  de estos compuestos poliméricos es buena.

El estudio en muestras diluídas sustentan la propuesta hecha con base en las conductancias molares sobre la solvólisis del compuesto y la presencia de más de un compuesto a la concentración de  $1 \times 10^{-4}\text{M}$ .

#### 4.3.6.3. - Estudio de RMN a temperatura variable.

Este estudio se realizó con dos finalidades, la primera fue la de saber si existían cambios conformacionales en la molécula y que éstos se reflejaran en la forma de las señales y número de picos, y su el desplazamiento químico y la otra para determinar la estabilidad de estos compuestos poliméricos dinucleares a altas temperaturas en DMSO. En todos los casos, los espectros obtenidos nuevamente a temperatura ambiental después de calentarlos a  $80^\circ\text{C}$  fueron idénticos a los obtenidos antes del calentamiento; los que se obtuvieron a temperatura ambiental después de calentar entre  $90^\circ\text{C}$ - $100^\circ\text{C}$  fueron similares a los obtenidos antes del calentamiento.



El espectro protónico de este compuesto (Fig. 4.36) a  $27^\circ\text{C}$ , ya fue discutido y se presenta nuevamente para compararlo con los obtenidos a temperaturas más altas. Al incrementarse la temperatura a  $50^\circ\text{C}$  no se ve ningún cambio substancial (Fig.

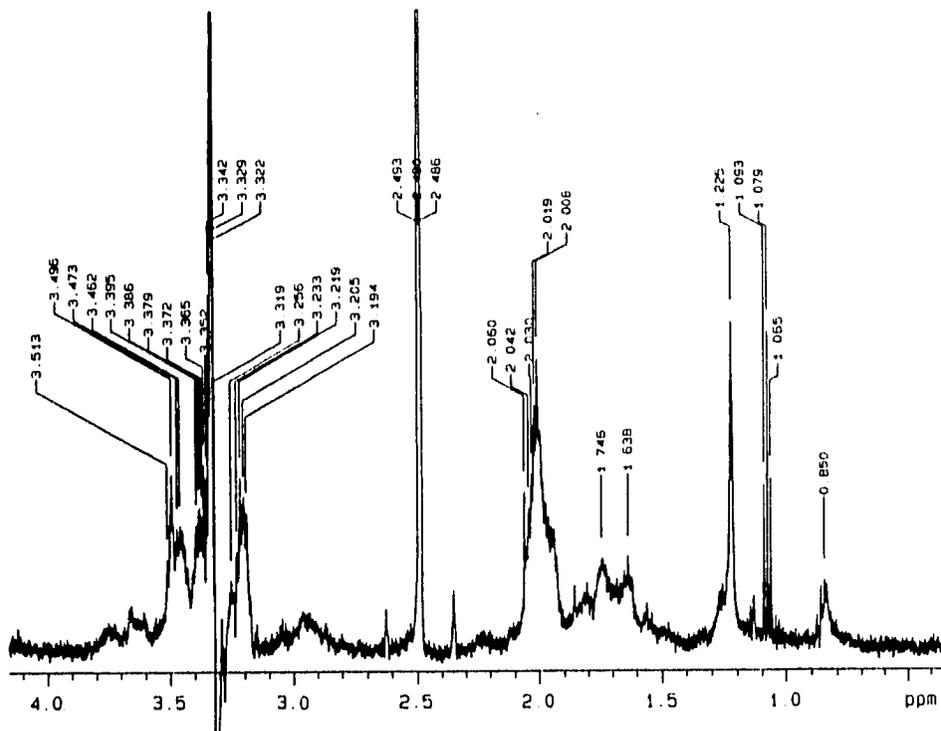


Fig. 4.35.-- Expansión del espectro de RMN<sup>1</sup>H del compuesto polimérico macrocíclico dinuclear de lutecio 0.0002 M, en <sup>2</sup>H<sub>2</sub>-DMSO, más LiNO<sub>3</sub>, a 300 K.

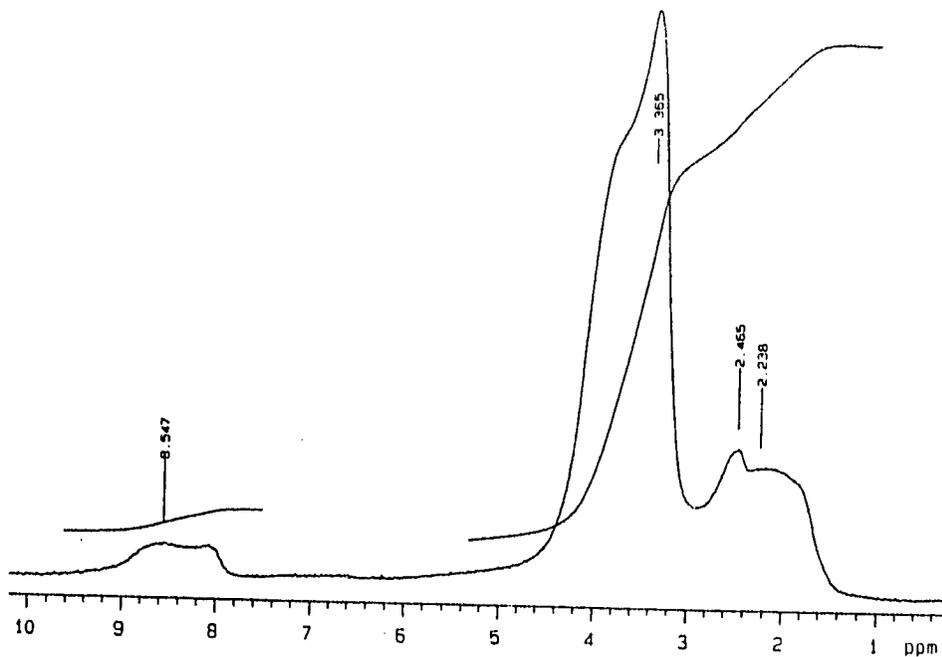


Fig. 4.36.-- Espectro de RMN<sup>1</sup>H del compuesto polimérico macrocíclico dinuclear de neodimio en <sup>2</sup>H<sub>2</sub>-DMSO a 300 K. (I)

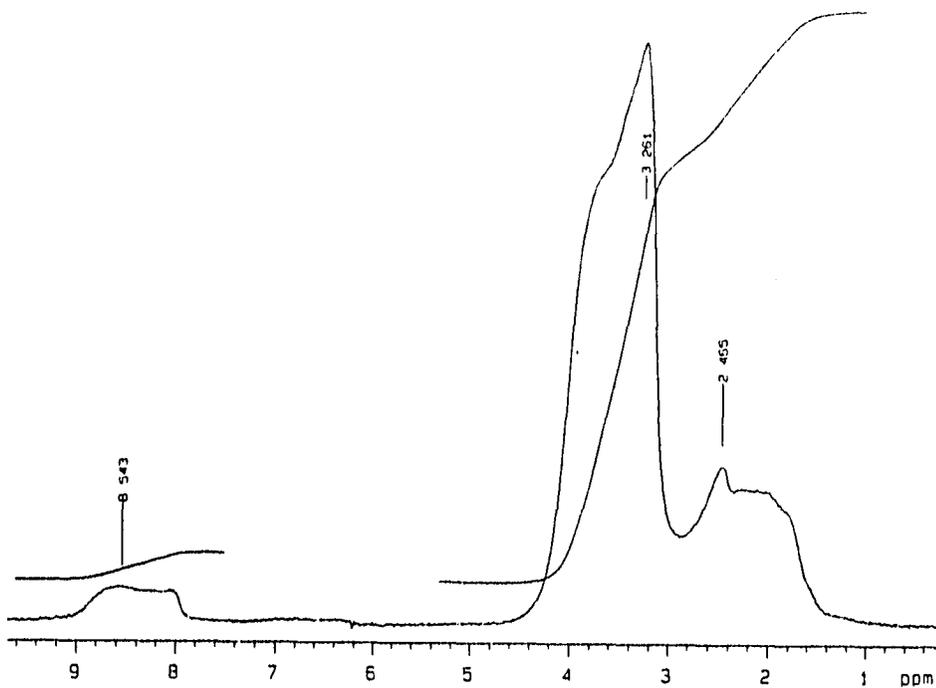


Fig. 4.37.- Espectro de RMN<sup>1</sup>H del compuesto polimérico macrocíclico dinuclear de neodimio en <sup>2</sup>H<sub>2</sub>-DMSO a 323 K. (I)

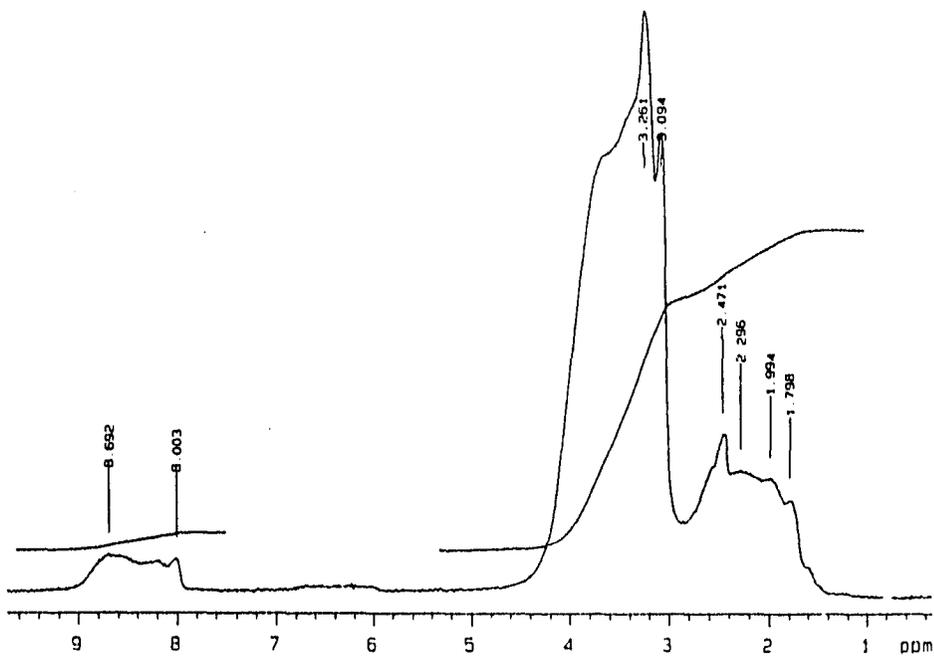


Fig. 4.38.- Espectro de RMN<sup>1</sup>H del compuesto polimérico macrocíclico dinuclear de neodimio en <sup>2</sup>H<sub>2</sub>-DMSO a 343 K. (I)

4.37) y a 70°C se nota que empieza a definirse (Fig. 4.38). A esta temperatura ya se puede distinguir una señal a 1.8 ppm del metilo del acetonitrilo y entre 1.99 y 3.1 la de los 28 H del macrociclo.

Se obtuvo el espectro de  $^{13}\text{C}$  (Fig. 4.39) a 70°C con señales muy débiles a -8.77, 2.03, 10.97, 17.70, 31.494, 46.82, 48.83, 55.27, 60.86, 93.86 y 162.59 ppm. Estos pueden reflejar ciertos cambios conformacionales en la molécula y con desplazamiento ligero de las señales.

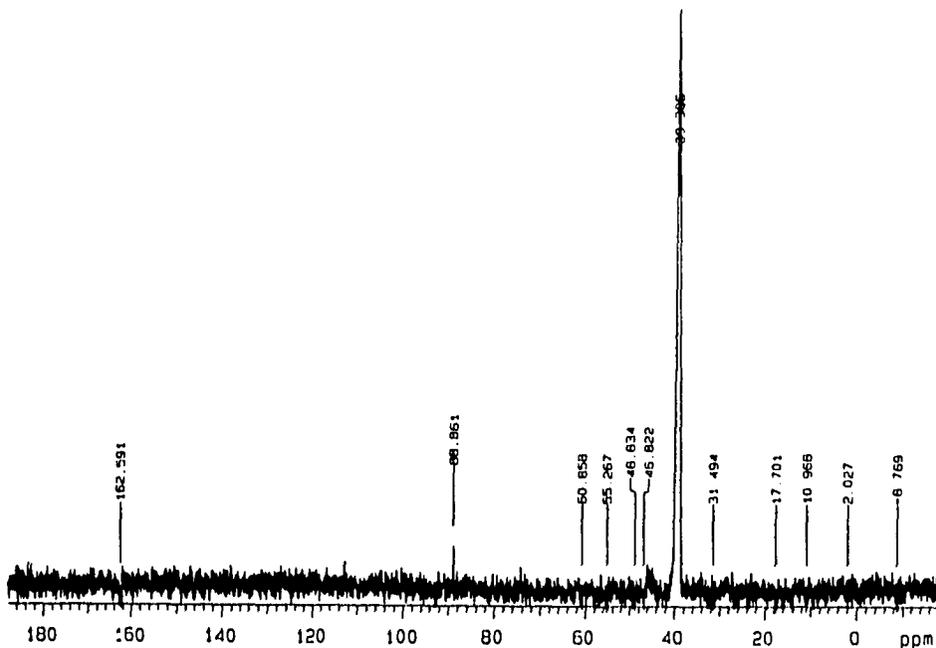


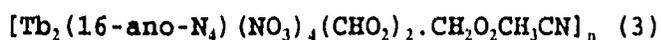
Fig. 4.39.- Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del compuesto polimérico macrocíclico dinuclear de neodimio en  $^2\text{H}_6\text{-DMSO}$  a 343 K. (1)

$[\text{Eu}_2(16\text{-ano-N}_4)(\text{NO}_3)_4(\text{CHO}_2)_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{O}_2\text{CH}_3\text{CN}]_n$  (2a).

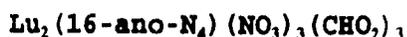
De la Fig. 4.40 a la 43 se dan los espectros de este compuesto a temperatura variable. A medida que se incrementa la temperatura en intervalos de  $10^\circ\text{C}$ , se nota como se va separando la señal del agua absorbida en el  $^2\text{H}_6$ -DMSO (se va desplazando a campo alto al incrementar la temperatura de 3.5 hasta 2.9 ppm) de las señales del macrociclo y también una mejor resolución de las señales. Se distingue con claridad (Fig. 4.43) el efecto de la temperatura sobre la intensidad de las señales que a 363 K ( $90^\circ\text{C}$ ) están prácticamente al doble de la intensidad observada a temperatura ambiental. La integración de las señales muestra que a 2.55 ppm aparecen 2 protones asignables posiblemente a 2 hidrógenos de un metileno-alfa. A 2.25 ppm se encuentra un protón más que puede ser asignado a 1H de un NH y desplazado 1 ppm como consecuencia de un cambio conformacional en la molécula, por efecto de la temperatura. El hecho de asignarlo a efecto de temperatura y no a efecto paramagnético es que se observa que los protones que se asignan a NH alrededor de 1.55 ppm no cambian de posición a temperatura alta pero si se resuelven mejor y lo mismo ocurre para los metilenos-beta. Entre 3 y 3.55 ppm se encuentran los hidrógenos de los otros 7 metilenos-alfa. Interesante de notar fue la señal centrada a 8.1 ppm integra para 4 protones; 3 de ellos corresponde a los 2 metinos de los formiatos y al metino del ácido fórmico; el restante sólo puede ser asignado al protón del NH que no se encontró a campo bajo. Esto sugiere que por efecto de la temperatura la molécula adquiere una conformación o arreglo espacial tal, que provoca que esa amina sufra un desplazamiento distinto a los otros NH al través del espacio y que se desplace a campo bajo. También puede ocurrir que un NH se descoordine de alguno de los centros metálicos a la temperatura de  $90^\circ\text{C}$  y el resto del complejo actúe sobre el como un reactivo de desplazamiento puro de pseudocontacto y por eso aparezca en la posición típica de aminas desplazadas a campo bajo (arriba de 7 ppm) por reactivos de desplazamiento de europio.







En la Fig. 4.22, se muestra el espectro del compuesto dinuclear de terbio a temperatura ambiental. Al incrementarse la temperatura paulatinamente de 10 en 10°C (Fig. 4.44 a la 47), el espectro va cambiando y a 353 K se observa un espectro mucho más definido con respecto al obtenido a temperatura ambiental. Al incrementarse la temperatura hasta 353 K la señal del agua absorbida a 3.3 ppm y la del hidrógeno residual a 2.6 se desplazaron muy ligeramente 0.1 ppm a campo alto, este desplazamiento es tan pequeño que sólo puede ser asignado a efecto de la temperatura y no a la interacción del complejo con el agua o <sup>2</sup>H<sub>6</sub>-dimetilsulfóxido, ya que el desplazamiento tendría que ser mucho mayor. Los cambios observados en el complejo se asignan a cambios en su conformación molecular. El espectro corrido después del enfriamiento fue similar al corrido antes del calentamiento, y la integración fue consistente con la que se tenía antes del calentamiento, además la integración pudo realizarse con mayor precisión a 353 K, por que el espectro era más definido.



El espectro de lutecio a 27°C se mostró en la Fig. 4.24. Al incrementar la temperatura la señal del agua absorbida en el <sup>2</sup>H<sub>6</sub>-DMSO se fue desplazando a campo alto y las señales del macrociclo se fueron definiendo mejor (Fig. 4.48 a la 50). Así a 80°C (Fig. 4.50) se encuentra que el compuesto no muestra descomposición, ya que las señales metilénicas del macrociclo se definen mejor. Se distingue bien que hay un cambio conformacional importante porque los 4 hidrógenos de 2 metilenos- alfa no son equivalentes. A 3.19 ppm hay un singulete que integra para 1 metileno-alfa y entre 3.4 y 3.8 ppm hay tres señales que integran para 2 metilenos-alfa, y entre 3.22 y 3.31 ppm integra para 5 metilenos-alfa. También se nota mucho mejor la diferencia entre el multiplete del metileno-beta no equivalente y los 3 metilenos -beta restantes. La señal de los metinos centrada a 8.05 ppm que integra para los 3 formiatos, no cambia apreciablemente con la temperatura. Hay un doblete pequeño entre 8.07 y 8.08 ppm

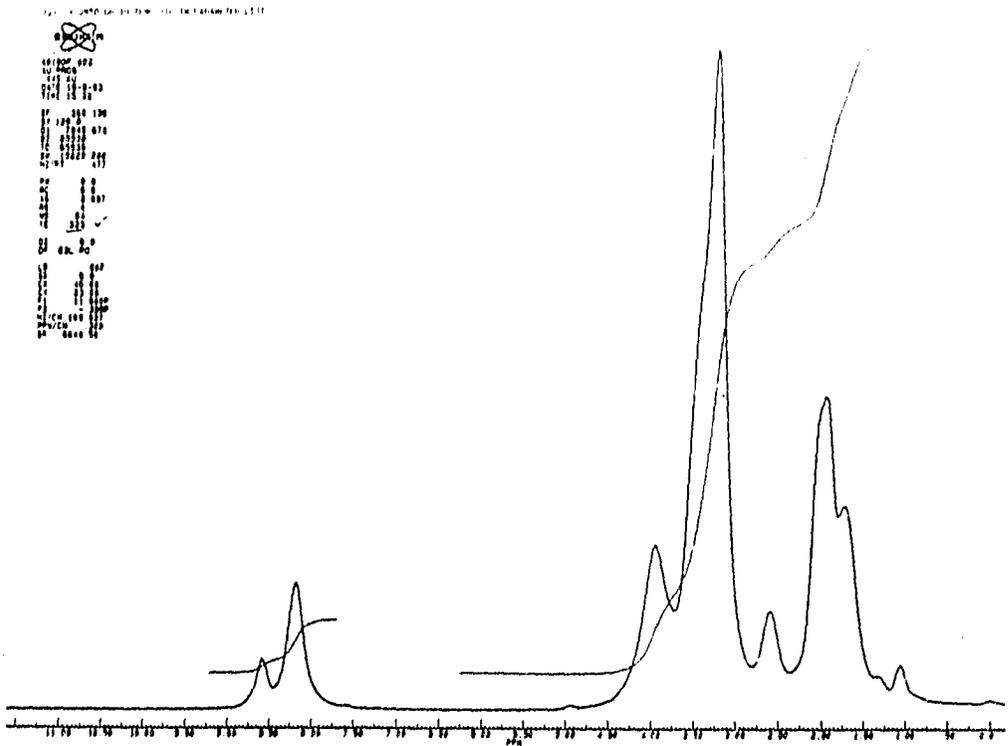


Fig. 4.44.- Espectro de RMN'H del compuesto polimérico macrocíclico dinuclear de terbio en  $D_6$ -DMSO a 323 K. (4)

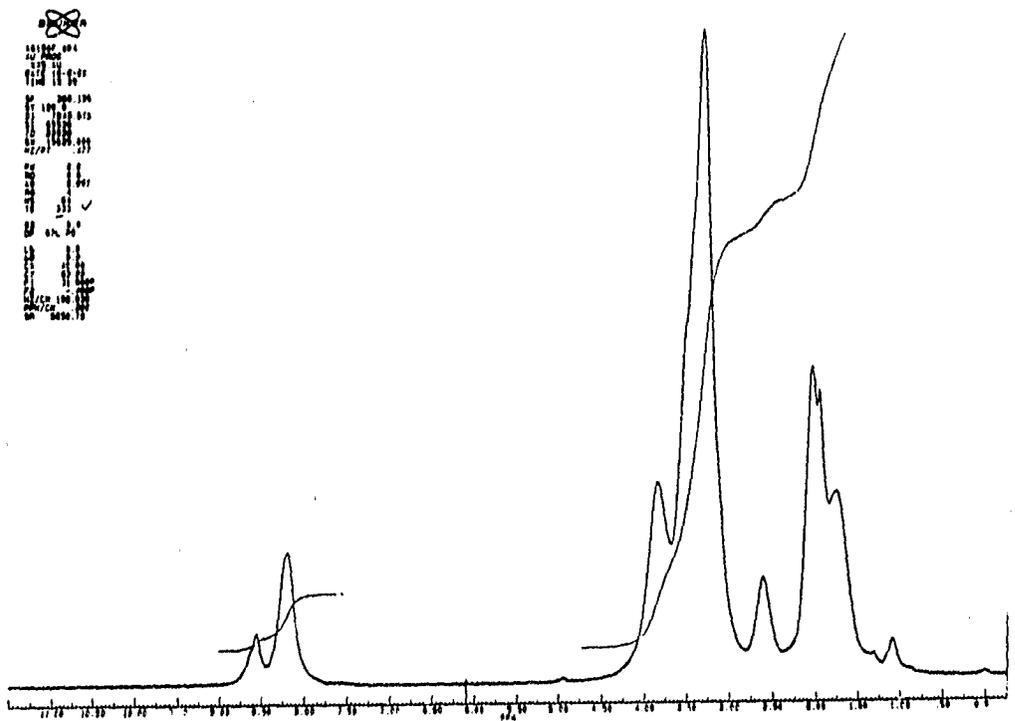


Fig. 4.45.- Espectro de RMN'H del compuesto polimérico macrocíclico dinuclear de terbio en  $D_6$ -DMSO a 333 K.



que integra para 1 protón metino y entre 8.04 y 8.05 ppm para los otros 2 formiatos. Se notó a temperatura ambiental que los 4 NH caen en la región del agua absorbida pero que al variar la temperatura prácticamente no sufre desplazamiento, como le ocurre al agua absorbida, ya que ésta al incrementar la temperatura se desplaza a campo alto y pasa de 3.37 ppm a 3.07 ppm al alcanzar 80°C.

Con base en todos los resultados obtenidos y discutidos anteriormente, proponemos que estos noveles compuestos poliméricos dinucleares de lantánidos son neutros en el estado sólido y en soluciones concentradas en DMSO. Se propone entonces que en la unidad elemental dinuclear del polímero, cada ion metálico tiene cuando menos un número de coordinación de ocho, donde los dos átomos metálicos comparten el ligante macrocíclico y algunos nitratos y formiatos. Los nitratos, formiatos y/o fórmicos restantes también están coordinados a los centros metálicos. El acetonitrilo (cuando está presente) está coordinado a alguno de los centros metálicos.

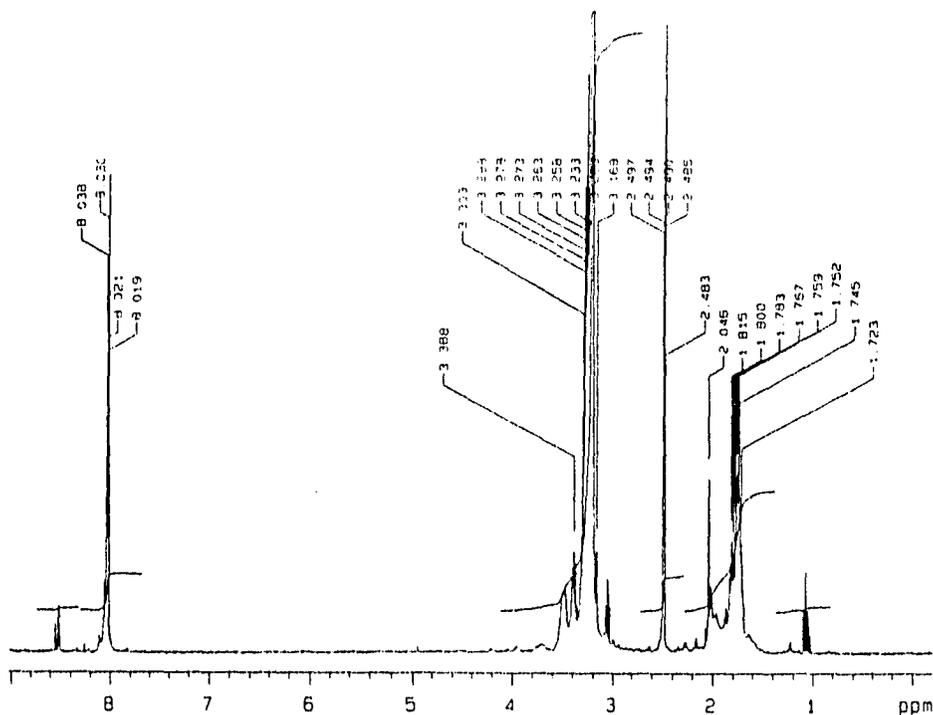


Fig. 4.48. Espectro de RMN<sup>1</sup>H del compuesto polimérico macrocíclico dinuclear de lutecio en <sup>2</sup>H<sub>6</sub>-DMSO a 323 K.(6)

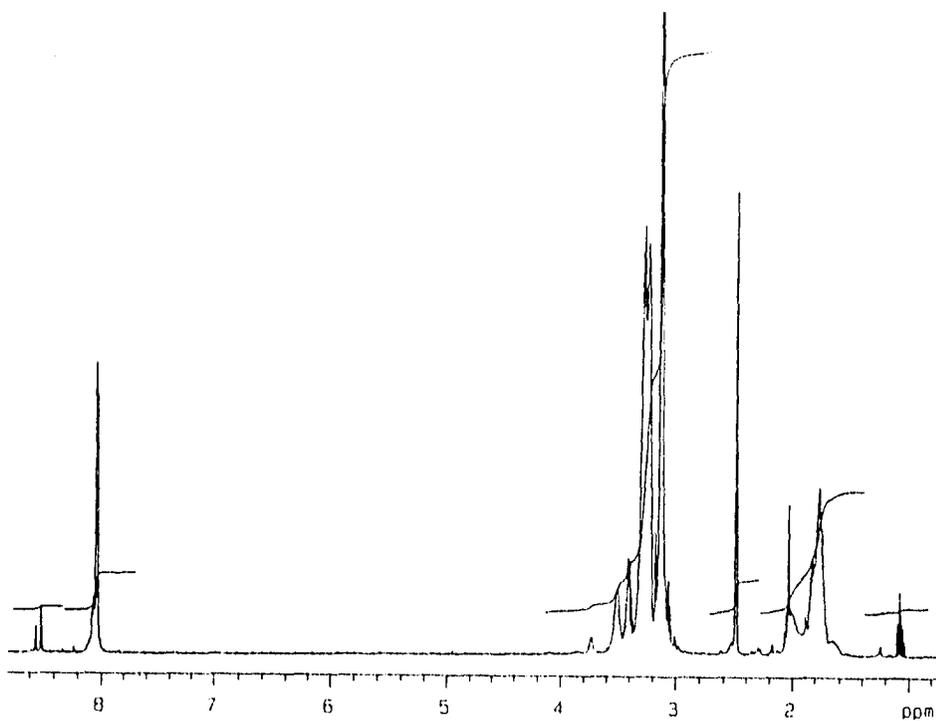


Fig. 4.49.- Espectro de RMN<sup>1</sup>H del compuesto polimérico macrocíclico dinuclear de lutecio en <sup>2</sup>H<sub>2</sub>-DMSO a 333 K.

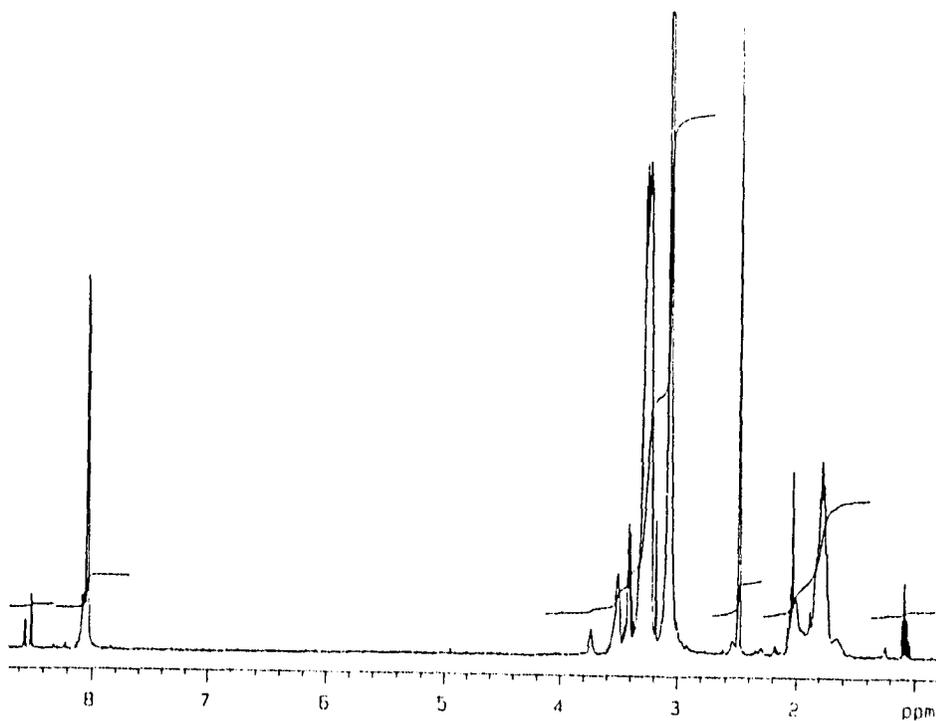


Fig. 4.50.- Espectro de RMN<sup>1</sup>H del compuesto polimérico macrocíclico dinuclear de lutecio en <sup>2</sup>H<sub>2</sub>-DMSO a 353 K.

Algo importante que se observó en los estudios a concentración y temperatura variable de los complejos, es que los grupos NH sufren efectos químicos y/o paramagnéticos pero no son sensibles a la temperatura, por lo que los desplazamientos químicos observados en algunos de los compuestos a temperaturas mayores a la ambiental, se deben a cambios conformacionales de la molécula.

Con la ayuda de modelos moleculares Stereo Drieding, se pudo ver que las unidades dinucleares de nuestros compuestos estaban completamente distorsionados con respecto al ligante macrocíclico libre. En la Fig. 4.51 se muestra la estructura desarrollada del compuesto dinuclear de gadolinio (6).

Debido a la naturaleza amorfa de estos polímeros, no se obtuvo información por rayos-X, por esta razón se usó una herramienta computacional, el programa *Unichem*, para construir una estructura de la unidad elemental del compuesto de gadolinio, congruente con todos los resultados ya obtenidos y discutidos sobre el compuesto .

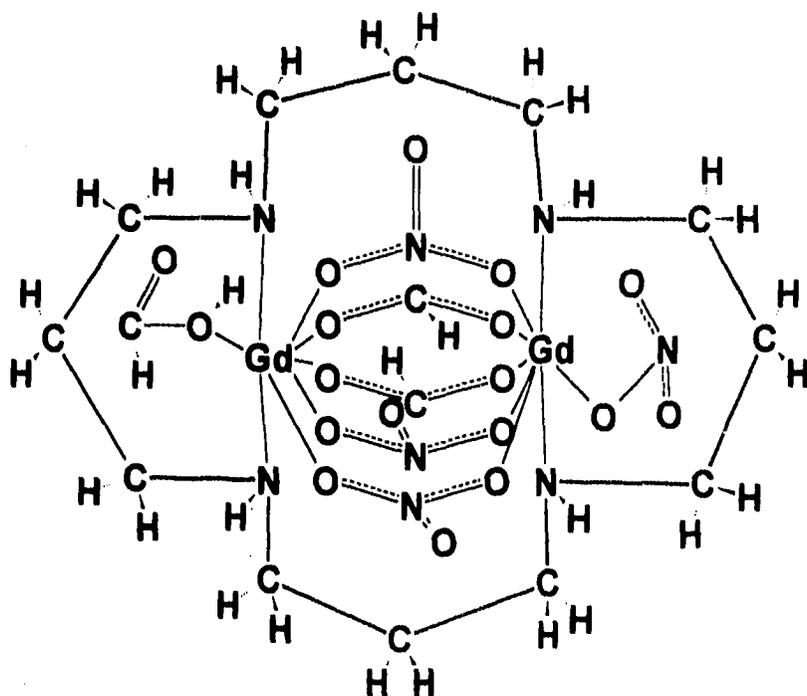


Fig. 4.51.- Estructura desarrollada de la unidad elemental del polímero macrocíclico dinuclear de gadolinio, compuesto (3).

#### 4.3.7.- Visualización computacional de la molécula dinuclear de gadolinio.

Con la ayuda de herramientas computacionales, como el programa Unichem<sup>190</sup>, para visualizar estructuras moleculares, se construyó la estructura de la unidad elemental de la molécula dinuclear de gadolinio. Este programa toma en cuenta la capacidad de enlace promedio de los átomos seleccionados. Por ejemplo, los átomos presentan hibridaciones de acuerdo al número de átomos y clase a los cuales están enlazados directamente. Este simple criterio nos permitió obtener la estructura de la unidad elemental del compuesto dinuclear de gadolinio,  $Gd_2(16-ANO-N_4)(NO_3)_4(CHO)_2CH_2O_2$ , esta geometría se da en la Fig. 4.51a. De la estructura propuesta, se estimaron las longitudes de enlace (Å) y los ángulos de enlace (°) de la esfera de coordinación y algunos valores se dan en la Tabla 4.8. A pesar de que los parámetros estructurales son aproximados, sus valores son similares a los reportados en la literatura para estructuras determinadas por difracción de rayos- X para moléculas similares<sup>74,75a,78,80a</sup>.

Es claro de la Fig. 4.51a, que los dos átomos de gadolinio forman un centro dinuclear a través de tres nitratos puentes, dos formiatos y un ligante macrocíclico. También hay un nitrato bidentado y un ácido fórmico unidentado coordinados. Estos ligantes conforman la esfera de coordinación (NC=8) para cada gadolinio.

Del arreglo de la molécula puede verse que los nitratos o el ácido fórmico pueden participar con enlaces extra y que explican la formación del polímero.

Este razonamiento está soportado en el hecho de que ya ha sido observado, que la coordinación de los nitratos es muy versátil<sup>179,80a</sup>, un ejemplo de esto es la especie dimérica  $[Pb_2([16]-ANO-N_4)_2(NO_3)_2]^{2+}$  (Cap. 2, Figura 2.5) donde las dos unidades elementales están puenteadas por dos nitratos, uno tetracoordinado y otro tricoordinado.

Esto explica porqué, cuando la reacción se lleva a cabo usando las sales de cloruros de lantánidos, no se obtienen compuestos estables.

Tabla 4.8.- Distancias y angulos de enlace seleccionados de la unidad elemental del complejo polimérico macrocíclico dinuclear de gadolinio, obtenidos mediante cálculos teóricos.

DISTANCIAS DE ENLACE (Å)		ANGULOS DE ENLACE (°)	
Gd1 - O2 nitrato puente	2.248	O2-Gd1-O20	53.17
Gd1-Gd6	3.05	O2-Gd1-O14	124.136
Gd1 - 07 nitrato puente	2.252	O5-Gd6-N22	67.8
Gd1 - 015 formiato puente	2.699	O20-Gd1-07	123.15
Gd1-O20 formiato puente	2.096	O5-Gd6-N21	111.60
Gd1-041	2.540	O20-Gd1-N27	66.83
Gd1-015 formiato puente	2.699	O2-Gd1-N26	119.99
Gd1-N26	2.600	N27-Gd1-N26	116.43
Gd1-N27	2.897	N21-Gd6-N22	94.00
Gd6-010 nitrato puente	2.215	O10-N8-07	120.00
Gd6-011 nitrato	2.444	Gd6-O10-N8	120.246
Gd6-05 nitrato	2.197	O10-Gd6-O18	124.157
Gd6-037 nitrato quelato	2.540	O11-Gd6-O17	167.24
Gd6-017 formiato puente	2.457	O14-Gd1-N27	81.249
Gd6-018 formiato puente	2.500	O14-Gd1-N26	111.53
Gd6-N21	3.041	O2-Gd1-N27	93.662
		O2-Gd1-N26	119.998

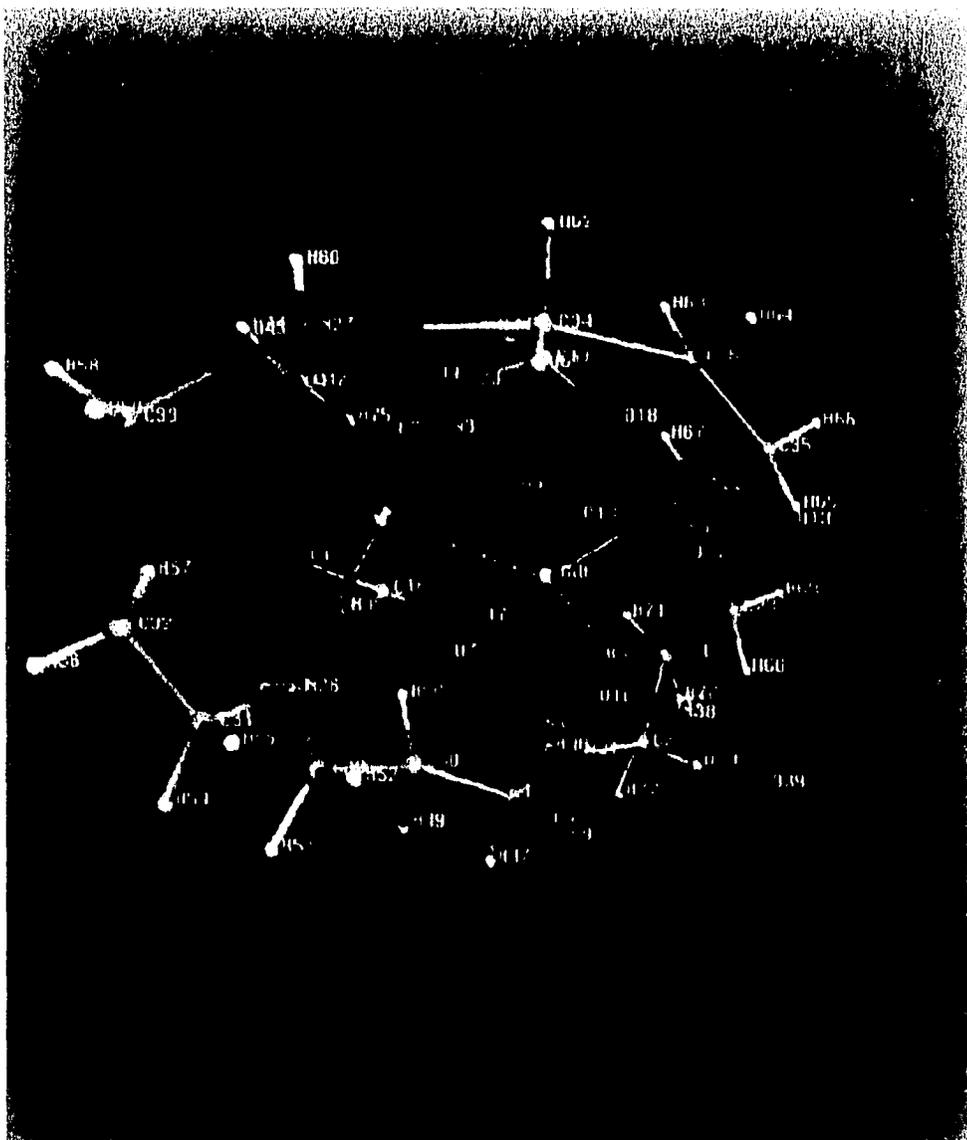


Fig. 4.51a.- Vista en perspectiva de la estructura molecular de la unidad elemental del polímero macrocíclico dinuclear de gadolinio, compuesto (3), visualizado por Unichem.

Es importante mencionar, que el hecho de que la unidad elemental en estos compuestos poliméricos dinucleares, se repite siete veces no es un hecho fortuito, ya que para las únicas tres determinaciones de pesos moleculares realizadas, el número siete se repitió constantemente. Esto refleja que bajo las mismas condiciones de reacción, un arreglo de siete unidades elementales estabilizan una estructura definida.

#### 4.3.8.- Estudios de susceptibilidad magnética.

Consideraciones magnéticas. Se midió la susceptibilidad magnética de cada compuesto dinuclear a la temperatura ambiental, y todas las susceptibilidades magnéticas molares calculadas ( $\chi_M$ ) como se indica en la parte experimental, fueron corregidas por diamagnetismo y a partir de éstas y con la fórmula  $\mu_{ef} = 2.828(\chi_M^{cd} \times T)^{1/2}$  se calcularon los momentos magnéticos efectivos experimentales ( $\mu_{ef}$ ). Los resultados obtenidos no se esperaban ya que generalmente en compuestos dinucleares<sup>75b</sup>, lo que se reporta es la mitad del  $\mu_{ef}$  y que coincide muy bien con el momento magnético para un solo ion. Debido a que originalmente se pensó en que los compuestos eran dinucleares, los momentos magnéticos teóricos se calcularon usando la fórmula  $\mu_{ef} = \{[g_1^2\{J_1(J_1 + 1)\} + g_2^2\{J_2(J_2 + 1)\}]\}^{1/2}$ . De aquí se pudo observar que los momentos magnéticos experimentales eran menores que los calculados teóricamente y se concluyó que entonces se trataba de un acoplamiento antiferromagnético. Después de una amplia investigación bibliográfica, encontramos unos cuantos trabajos<sup>36a,71,76a</sup> que en realidad no ayudaron a esclarecer nuestro problema.

Con la finalidad de interpretar correctamente nuestros resultados experimentales de susceptibilidad magnética, se calculó para cada polímero tomando en cuenta su peso molecular la  $\chi_M^{cd}$ , y en cada caso con este dato se calculó el momento magnético efectivo  $\mu_{ef} = 2.828(\chi_M^{cd} \times T)^{1/2}$  del polímero, el valor obtenido se dividió por siete para tener el  $\mu_{ef}$  por unidad monomérica. Los resultados obtenidos interpretables aún no se han podido interpretar.

\*  $\chi_M^{cd}$  : Susceptibilidad molar corregida por diamagnetismo

Por ésto, y tomando en cuenta que todo parecía indicar que la interacción más importante en estos polímeros estaba justamente en la unidad dinuclear, se decidió usar, en una primera aproximación, las fórmulas que se habían propuesto originalmente, para calcular los momentos magnéticos experimentales (tomando en cuenta la fórmula mínima de los compuestos dinucleares) y teóricos. Es importante mencionar, que no se excluye el efecto de las interacciones a través de algún otro tipo de enlace en las moléculas poliméricas en el momento magnético de estos compuestos.

Con base en los resultados obtenidos de los momentos magnéticos experimentales, se calcularon las constantes de intercambio  $J$ , para saber que tan grande sería el acoplamiento. En la Tabla 4.9 se dan los valores de  $J$ . Hasta el momento, los valores de  $J$  reportados en este trabajo aunque débiles, son en general de los más altos encontrados para complejos dinucleares de lantánidos<sup>72,191</sup> (los valores reportados van de - 0.02 a - 0.75 cm<sup>-1</sup>) con excepción del de praseodimio ( $J = -7.0$  cm<sup>-1</sup>).

La existencia del acoplamiento antiferromagnético, está a favor de la interacción de los dos centros metálicos a través de puentes.

*Cálculos teóricos de los momentos magnéticos.* Se parte de considerar primero que los dos iones lantánidos son independientes en la misma unidad estructural, esto es, que no hay interacción de intercambio. Luego se considera que si hay interacción entre ellos y por eso se incluye el término de energía de intercambio  $JJ_1J_2$  en el Hamiltoniano de tal manera que el Hamiltoniano completo resulta:

$$\hat{H} = \beta g_1 J_1 \cdot H + \beta g_2 J_2 \cdot H - JJ_1J_2$$

Las eigenenergías  $E_n$  de este Hamiltoniano ahora dependen de  $J$  y de las energías Zeeman electrónicas<sup>140a, 110, 193a</sup>. Usando, las eigenenergías resultantes  $E_n$  en la expresión general para la susceptibilidad magnética se tiene para el compuesto dinuclear de terbio (4a):

$$\chi_{Tb} = \frac{g^2 \beta^2}{3KT} [3900 + 3036e^{-12J/KT} + 2310e^{-23J/KT} + 1710e^{-33J/KT} + 1224e^{-42J/KT} + 840e^{-50J/KT} + 546e^{-57J/KT} + 330e^{-63J/KT} + 180e^{-68J/KT} + 84e^{-72J/KT} + 30e^{-75J/KT} + 6e^{-77J/KT}] / [25 + 23e^{-12J/KT} + 21e^{-23J/KT} + 19e^{-33J/KT} + 17e^{-42J/KT} + 15e^{-50J/KT} + 13e^{-57J/KT} + 11e^{-63J/KT} + 9e^{-68J/KT} + 7e^{-72J/KT} + 5e^{-75J/KT} + 3e^{-77J/KT} + e^{-78J/KT}]$$

donde cada símbolo tiene su significado usual (definido en antecedentes) y el estado fundamental particular para terbio usado en los cálculos fue  ${}^7F_0$ .

El mismo procedimiento se siguió para el complejo dinuclear de neodimio, (1), y la expresión general que se obtiene para éste es:

$$\chi_{Nd} = \frac{g^2 \beta^2}{3KT} [1710 + 1224e^{-9J/KT} + 840e^{-17J/KT} + 546e^{-24J/KT} + 330e^{-35J/KT} + 84e^{-39J/KT} + 30e^{-42J/KT} + 6e^{-44J/KT}] / [19e^{-9J/KT} + 15e^{-17J/KT} + 13e^{-24J/KT} + 11e^{-30J/KT} + 9e^{-35J/KT} + 7e^{-39J/KT} + 5e^{-42J/KT} + 3e^{-44J/KT} + e^{-45J/KT}]$$

El estado fundamental usado fue  ${}^4I_{9/2}$ .

Para el compuesto dinuclear de gadolinio (3), resultó una fórmula como la que se reporta en la literatura científica<sup>73</sup> y es la siguiente:

$$\chi_{Gd} = \frac{g^2 \beta^2}{3KT} [840 + 546e^{-7J/KT} + 330e^{-13J/KT} + 180e^{-18J/KT} + 84e^{-25J/KT} + 6e^{-27J/KT}] / [15 + 13e^{-7J/KT} + 11e^{-13J/KT} + 9e^{-17J/KT} + 7e^{-22J/KT} + 5e^{-25J/KT} + 3e^{-27J/KT} + e^{-28J/KT}]$$

para el estado fundamental  ${}^8S_{7/2}$

Tabla 4.9.- Momentos magnéticos efectivos ( $\mu_{ef}$ ) de los complejos poliméricos macrocíclicos dinucleares de lantánidos formados con el ligante [16]-ANO-N<sub>4</sub>.

Compuestos	Radio Iónico del Ln <sup>3+</sup> (Å)	$\mu_{ef}$ (MB)	$\mu_{ef}$ (MB)	$\mu_{ef}$ (MB)	Térm. espec. basal	f <sup>n</sup>	Elect. desap. Ln <sup>3+</sup> libre
Fórmula		expt.	calc. sin J	calc. con (J, cm <sup>-1</sup> )			
(1) Nd <sub>2</sub> (16-ANO-N <sub>4</sub> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (CHO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> CN	0.995	4.71	5.20	4.71041 J = -4.06	<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	3	3
(2) Eu <sub>2</sub> (16-ANO-N <sub>4</sub> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (CHO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	0.950	4.08	5.10	4.08 J = no det.	<sup>7</sup> F <sub>0</sub>	6	6
(3) Gd <sub>2</sub> (16-ANO-N <sub>4</sub> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (CHO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.938	10.87	11.23	10.87 J = -3.26	<sup>8</sup> S <sub>7/2</sub>	7	7
(4a) Tb <sub>2</sub> (16-ANO-N <sub>4</sub> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (CHO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> CN	0.923	13.25	13.72	13.2504 J = -1.06	<sup>7</sup> F <sub>6</sub>	8	1
(5) Er <sub>2</sub> (16-ANO-N <sub>4</sub> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (CHO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.881	13.57	13.57	13.57 J = 0.0	<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	1	3
(6) Lu <sub>2</sub> (16-ANO-N <sub>4</sub> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (CHO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	0.848	0.00	0.00	0.00	<sup>1</sup> S <sub>0</sub>	0	0

Con respecto al compuesto dinuclear de europio (2), el cálculo de la susceptibilidad magnética se realizó considerando al menos los tres primeros estados excitados. Esto tiene que ser así, ya que su nivel fundamental está muy cercano a los primeros estados excitados (del orden de  $kT$ ) y en consecuencia estos niveles están poblados térmicamente. Otro factor importante y que debe enfatizarse es que para tener resultados más precisos, además de considerar los estados excitados, se requieren utilizar valores de eigenenergías  $E_n$  más exactos que los que se obtienen por lo general de la teoría perturbacional de primer orden, de hecho desde hace varias decenas de años Van Vleck<sup>141</sup> sugirió que en el caso del  $\text{Eu}^{3+}$  se tenía que introducir el segundo término Zeeman en el Hamiltoniano de energía, es decir usar la teoría perturbacional de segundo orden, considerando el término independiente de la temperatura para tener con exactitud la susceptibilidad magnética del  $\text{Eu}^{3+}$ . En el caso de este trabajo se consideraron los 6 primeros estados excitados, una solución completa de la energía y el término independiente de la temperatura para reproducir el valor experimental<sup>193a</sup>.

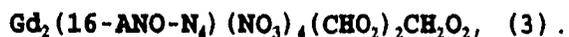
### **4.3.9.- Espectroscopía rpe**

Los compuestos fueron estudiados por resonancia paramagnética electrónica a 300 K, 77 K y 4.2 K en polvo.

El compuesto de gadolinio fue obtenido a 77 y 4.2 K, diluido en DMSO. También este compuesto fue estudiado en banda-Q a 300 K y 77 K.

El de neodimio fue también registrado en DMSO a 4.2 K.

#### **4.3.9.1.- Interpretación de los espectros.**



Los espectros rpe en banda-X y banda-Q a 77 K del compuesto polimérico dinuclear de gadolinio se muestra en la Fig. 4.52 y 4.53. En ambos casos cada singulete está centrado a  $g=1.9183$  y su anchura es de 440 y 600 gauss, respectivamente.

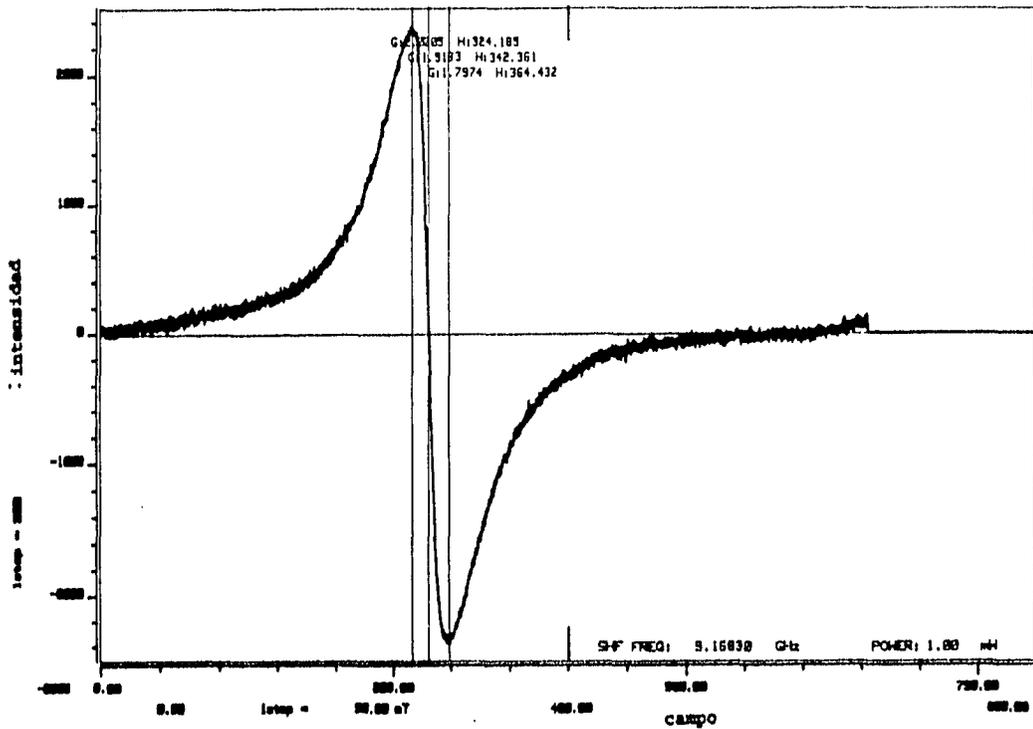


Fig. 4.52.- Espectro de rpe experimental a 77 K en polvo del compuesto polimérico macrocíclico dinuclear de gadolinio en banda-X. (3)

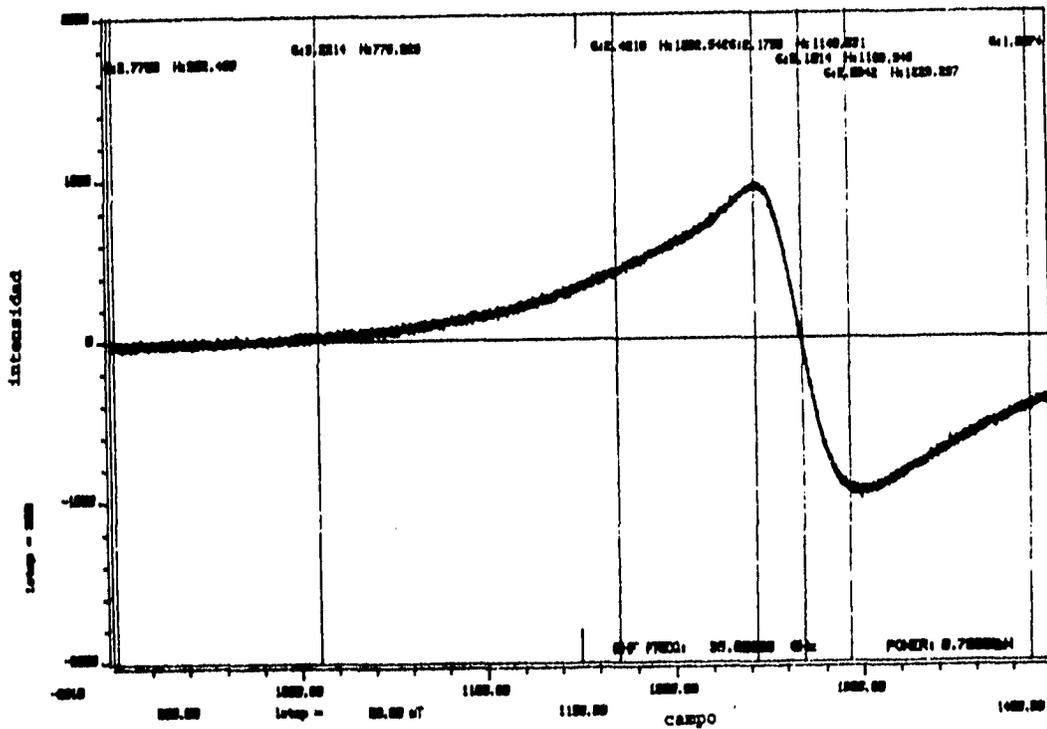


Fig. 4.53.- Espectro de rpe experimental a 77 K en polvo de compuesto polimérico macrocíclico dinuclear de gadolinio en banda-Q.(3)

Los espectros a temperatura ambiental son idénticos a los obtenidos a 77 K, y con las mismas anchuras y la  $g$  en la misma posición. Nuestros singuletes  $rpe$  en banda-X y banda-Q sin estructura y con anchura de 440 gauss y 600 gauss, son consistentes con un sistema magnéticamente concentrado, pero que muestra un cierto angostamiento por intercambio.

Los espectros en banda-Q presentaron un incremento en la anchura por un factor de 1.36 con respecto a la anchura de los espectros en banda-X, lo cual indica la posible existencia de estructura hiperfina todavía no resuelta en banda-Q.

Por otro lado, la no dependencia de la anchura de la señal singulete en la temperatura, puede indicar que los procesos de relajación de espín-red y espín-espín contribuyen de igual manera a la anchura de la línea.

El espectro  $rpe$  a temperatura ambiental de este compuesto dinuclear se simuló<sup>193</sup> con el Hamiltoniano de espín :

$$\hat{H} = g_{iso}\beta\hat{H}\hat{S}$$

En la Fig. 4.54 se da el espectro a 4.2 K en polvo del compuesto polimérico dinuclear<sup>193c</sup>, a esta temperatura se observa estructura en la señal, y la separación entre un pico y otro indica que es fina; esto indica un efecto de campo cristalino. Ahora bien, un teorema importante que resume las propiedades de sistemas multielectrónicos es la regla de Kramer y establece que cualquier ion con número impar de electrones, tiene cada nivel degenerado como un doblete (doblete de Kramer) en ausencia de un campo magnético y puede ser removido por un campo magnético.

El ion gadolinio tiene dobletes de Kramer<sup>194</sup> y con el campo aplicado se desdobra y la transición se manifiesta en todo el espectro a esta temperatura. El espectro simulado (Fig. 4.54) indicó que el sistema era isotrópico en  $g$  con  $g= 1.97$  y  $w_{iso}= 500$  G; y que era axial en  $D$ ;  $D= 2800$  MHz. El Hamiltoniano de espín utilizado para simular<sup>193b</sup> específicamente el espectro de este compuesto dinuclear fue:

$$\hat{H} = \beta g_{iso}HS + D[\hat{S}_z^2 - 1/3(S(S + 1))]$$

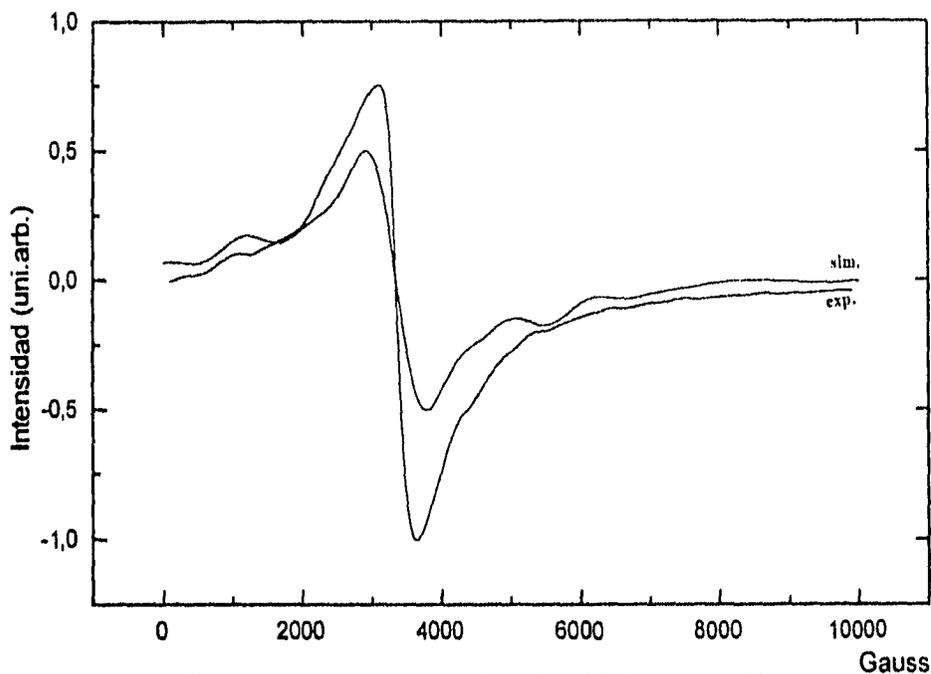


Fig. 4.54.- Espectro rpe experimental y simulado a 4.2 K en polvo, del compuesto polimérico macrocíclico dinuclear de  $Gd^{+3}$ . (3)

Aunque el Hamiltoniano simula bastante bien el espectro, quizá se requiera considerar el parámetro  $E$  para simular con mayor exactitud el espectro experimental. A esta temperatura se sigue conservando la señal más intensa y no disminuyó en anchura, la causa sigue siendo la misma que se discutió a 77 K y la interacción espín- espín sigue predominando. Desde el punto de vista químico, lo que indica la estructura fina es que los centros metálicos del polímero están interaccionando con sus ligantes, y que estos ejercen un efecto de campo cristalino sobre los electrones desapareados de los centros metálicos.

Se obtuvieron los espectros del compuesto dinuclear de gadolinio diluido en DMSO a 77 K y a 4.2 K. Los dos espectros

se muestran en las Figuras 4.55 y 4.56, los cuales son similares y con una gran riqueza estructural. La diferencia que existe entre uno y otro, es que a 4.2 K y arriba de 2000 gauss se nota además algo de estructura fina. La complejidad de estos espectros no ha permitido todavía simularlos con un cierto grado de exactitud pero los intentos realizados<sup>193</sup> van por el camino correcto hacia su simulación exacta pero es claro un gran efecto de campo cristalino a campos cercanos a cero. Sin embargo, del análisis del espectro obtenido experimentalmente, puede proponerse que esta complejidad estructural probablemente está directamente relacionada con la naturaleza polimérica del compuesto, la cual afecta el ambiente químico de los iones de gadolinio.

La concordancia entre los espectros experimentales y los calculados experimentalmente en polvo y sus características estructurales, ponen de manifiesto como por ejemplo en el espectro obtenido a 4.2 K que la interacción de campo cristalino que se refleja en el segundo término del Hamiltoniano (ecuación anterior) con el que se simuló el espectro existe en el compuesto. En estos compuestos, por su naturaleza polimérica y dinuclear, las interacciones entre los centros metálicos son intramolecular y también intermolecular. Esto último, se manifiesta en el hecho de que al bajar la temperatura desde 77 hasta 4.2 K en polvo e inclusive en DMSO se conserve una señal ancha, como puede verse en los espectros, y posiblemente originada por la interacción dipolar magnética.

Los espectros de los compuestos poliméricos dinucleares de neodimio, del terbio y del erbio en polvo a 4.2 K se dan en las Fig. 4.57 a la 59 respectivamente. Los tres espectros muestran señales muy asimétricas, anchas e intensas hacia campo cero, con un valor en  $g$  característico para cada ion lantánido. la anchura de la señal es indicativo de la interacción intermolecular de los centros metálicos (por su naturaleza polimérica) y el compuesto se comporta como si fuera una matriz concentrada magnéticamente.

El espectro de neodimio a 4.2 K en polvo (Fig. 4.57) es una banda asimétrica, ancha e intensa con un máximo a 2030 gauss y la forma de línea tiende a Lorentziana.

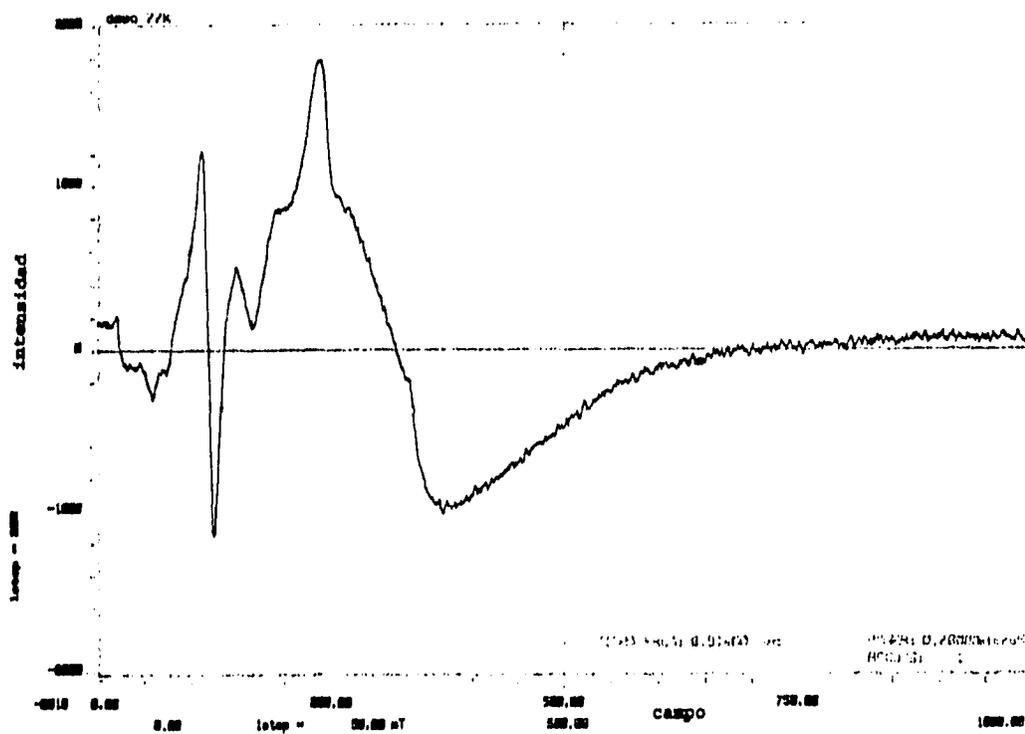


Fig. 4.55.- Espectro de rpe experimental a 77 K del compuesto polimérico macrocíclico dinuclear de gadolinio en DMSO y en banda-X.

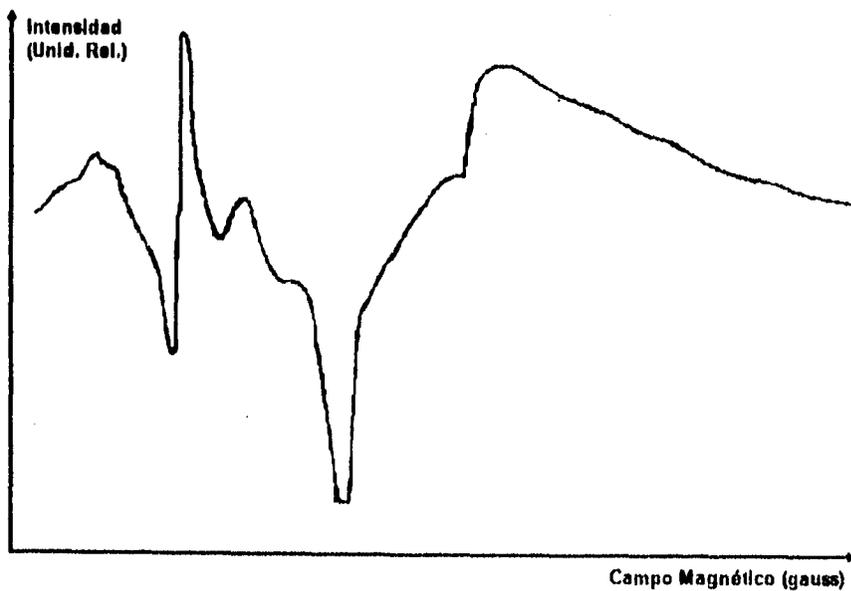


Fig. 4.56.- Espectro de RPE experimental del compuesto polimérico macrocíclico dinuclear de gadolinio en DMSO a 4.2 K y en banda X

El espectro de terbio a 4.2 K en polvo, (Figura 4.58) muestra una señal asimétrica que empieza con un pico muy intenso y ancho con un máximo a 850 gauss que empieza a campo cero, que al bajar no alcanza la línea base, sino que presenta cuatro desdoblamientos, hasta el momento, éstos aún no se pueden asociar con algún tipo de estructura, y será necesario realizar experimentos posteriores para entender el espectro, y así poder simularlo. La forma de línea tiende a una Lorentziana.

El espectro de erbio a 4.2 K en polvo, (Figura 4.59) muestra una señal asimétrica muy intensa y ancha que empieza a campo cero y con un máximo a 645 gauss y un un valor de  $g = 5.78$ , su forma de línea tiende a Lorentziana.

Como se sabe, la causa fundamental que modifica el valor (2.002319 para un radical libre) de la constante de proporcionalidad  $g$ , entre la frecuencia de microondas ( $h\nu$ ) y el campo magnético externo ( $H$ ), es la interacción magnética relacionada con el momento angular orbital del electrón no apareado. Este depende del arreglo químico en que se encuentre el átomo, el valor  $g$  está íntimamente relacionado con los alrededores, y en general con la simetría en que se encuentre el ion. Las dos interacciones magnéticas que son la causa fundamental de estas desviaciones son, la interacción del momento angular orbital del electrón con su espín, el llamado acoplamiento espín-órbita, y la otra es la interacción entre el momento angular orbital y el campo magnético externo. En realidad el importante y más estudiado es el primero.

Cada compuesto mostró para su señal más intensa, su propio valor  $g$ . También puede notarse, comparando los tres espectros que los tres tienen valores  $g$  mayores a los del ion libre. La desviación importante del valor de  $g$  del que tiene un radical libre, está íntimamente relacionado, con el enlace metal-ligante, lo cual da una evidencia más de la participación de los orbitales-4f en el enlace en los compuestos poliméricos dinucleares sintetizados.

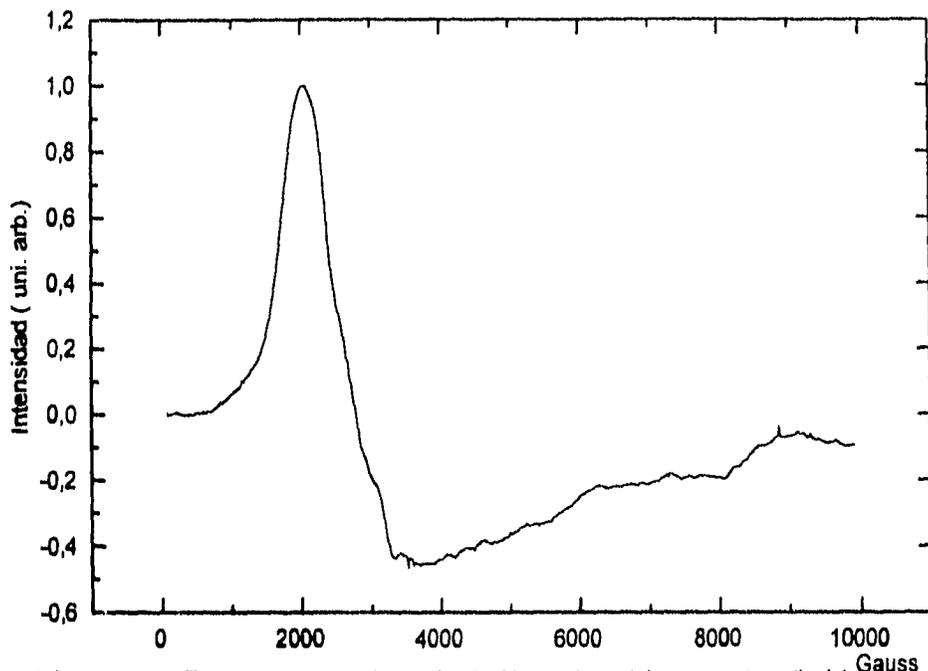


Fig. 4.57. - Espectro rpe experimental a 4.2 K en polvo , del compuesto polimérico macrocíclico dinuclear de  $Nd^{+3}$ . (1)

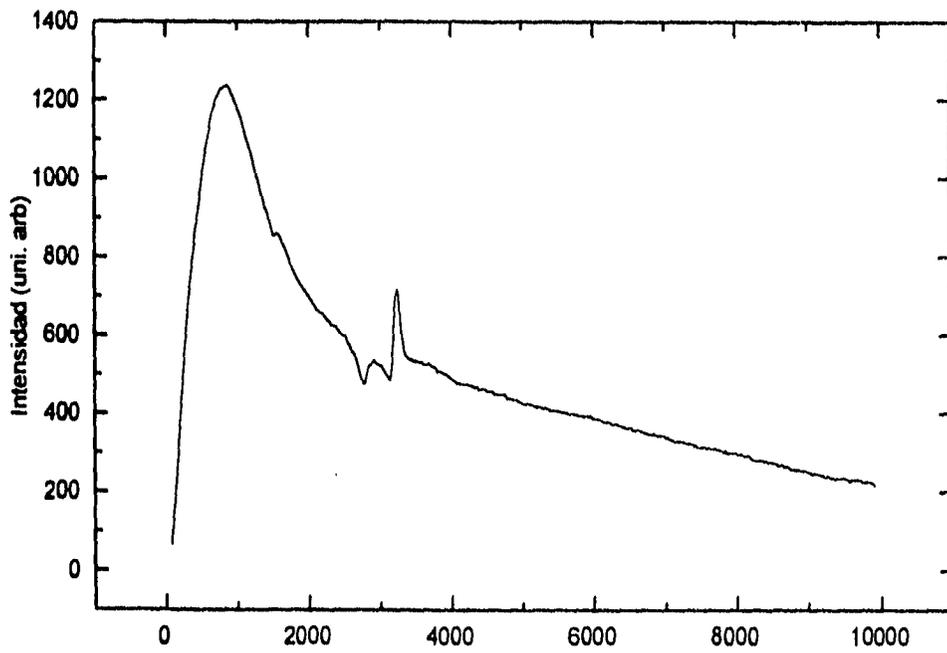


Fig. 4.58. - Espectro rpe experimental a 4.2 K en polvo , del compuesto polimérico macrocíclico dinuclear de  $Tb^{+3}$ . (4)

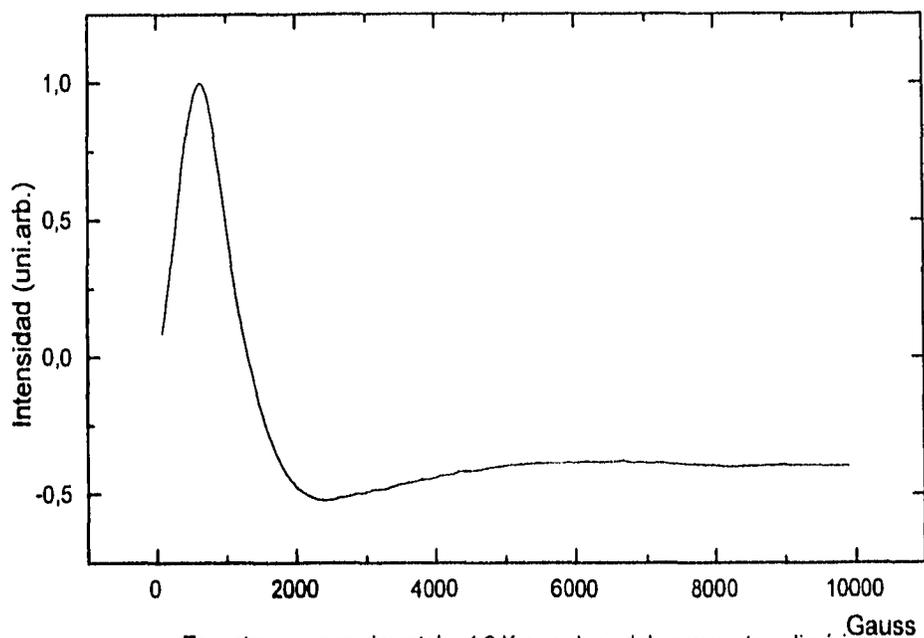


Fig. 4.59.-Espectro rpe experimental a 4.2 K en polvo, del compuesto polimérico macrocíclico dinuclear de  $\text{Er}^{+3}$ . (5)

El espectro de neodimio diluido en DMSO y a 4.2 K (Fig. 4.60) muestra una señal con dos picos pequeños y uno muy intenso y ancho, a pesar de esto y que la señal es muy asimétrica, presenta rasgos que sugieren una cierta anisotropía en  $g$  con  $g = 2.64$ , y algo de rombicidad. Aunque esta apreciación es meramente cualitativa, el espectro simulado<sup>193b,c</sup> considerando esa rombicidad se acerca bastante al experimental. Es importante mencionar que al diluir la muestra, se está diluyendo magnéticamente, pero puede verse que el compuesto diluido, sigue presentando el pico central ancho e intenso, aunque un poco menos que la muestra concentrada (Figura 4.57).

El Hamiltoniano con el cual se simuló el espectro del compuesto polimérico dinuclear de neodimio fue:

$$\hat{H} = \beta (H_x g_x \hat{S}_x + H_y g_y \hat{S}_y + H_z g_z \hat{S}_z)$$

A reserva de estudios posteriores de rpe de la muestra

diluída en función de la temperatura, (el factor más importante que afecta la anchura de una señal es el tiempo de relajación) y en función de la concentración a 4.2 K, el espectro de la Fig. 4.60 sugiere que la anchura de esa señal, está relacionada con las interacciones dipolares en el compuesto como consecuencia de las interacciones intramoleculares e intermoleculares en el polímero.

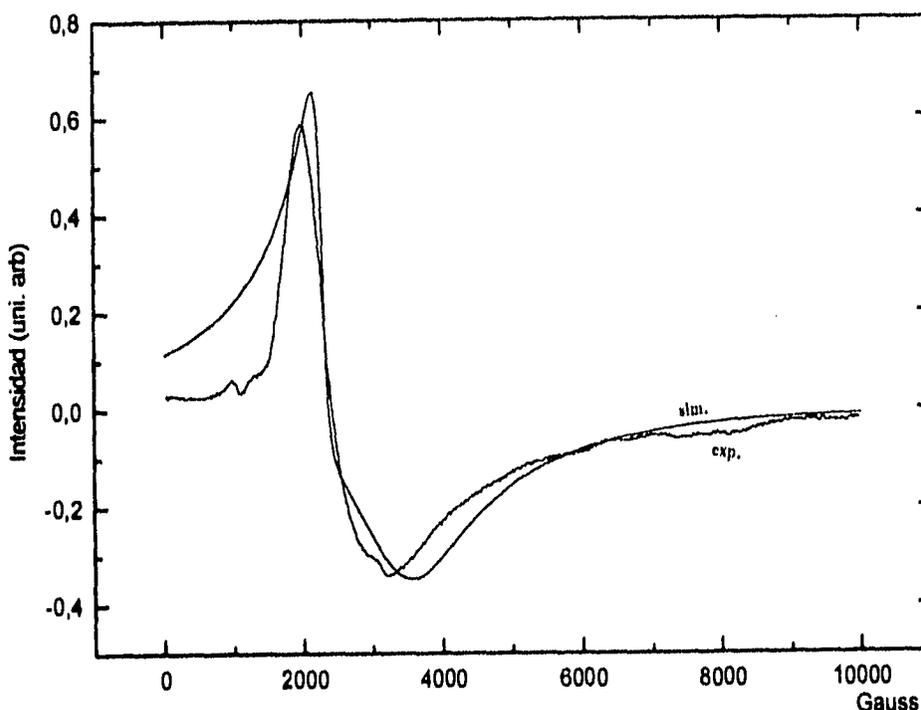


Fig. 4.60.- Espectro de rpe experimental y simulado del compuesto polimérico macrocíclico dinuclear de  $Nd^{+3}$ , en DMSO a 4.2 K (1)

#### 4.3.10.- Estudios de luminiscencia.

Estos se realizaron en los compuestos de europio y terbio. En ambos casos, se obtuvieron los espectros de fotoluminiscencia, los de emisión (la luminiscencia propiamente dicha) y los de excitación. También se determinaron sus tiempos de vida promedio o tiempo de vida media a temperatura ambiental. Se hicieron mediciones a baja temperatura (20.4 K), intentando resolver los grupos de

transiciones pero no se logró este objetivo, por lo que se optó en realizarlos a temperatura ambiental. Algo importante de señalar es que las muestras se estudiaron en polvo.

El compuesto de europio dio luz roja carmesí (que surge de la transición  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,6}$ ) y el de terbio luz verde mar ( ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_{6,0}$ , por irradiación con rayo láser de nitrógeno.

En la Fig. 4.61 se muestran los espectros de emisión, excitación y emisión intrínseca del compuesto de europio. A continuación se discuten:

#### 4.3.10.1.-Espectro de emisión del compuesto dinuclear de europio. $[\text{Eu}_2(16\text{-ANO-N}_4)(\text{NO}_3)_3(\text{CHO}_2)_3]$ , (2).

Se obtuvo el espectro de emisión de este compuesto. Para esto se irradió la muestra con una longitud de onda de excitación constante de 395 nm es decir excitando al nivel  ${}^5L_6$  y de esta manera se provocó la emisión de las líneas  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ,  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ,  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ , y  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ .

Estas cuatro transiciones son las que normalmente se observan en compuestos de europio<sup>1</sup>, la intensidad de cada una y el desdoblamiento de ellas son las que permiten, proponer sobre la química del compuesto. La transición  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  (585-600 nm) es permitida y de carácter dipolar magnético, por lo que, su intensidad es casi independiente del medio que rodee a los sitios de europio y es de actividad ópticamente intensa. Sin embargo, se ha visto que en complejos con ligantes orgánicos<sup>1</sup> por lo general es débil; y que cuando un compuesto es un aducto o una sal, ya sea en sólido o en solución, esta transición entonces, si es por lo general intensa. La transición  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  (610-625 nm) es una señal hipersensible y está presente en un compuesto sólo cuando el ion no está en un centro de inversión y es de origen dipolar eléctrico. Si esta transición disminuye en intensidad, se desdobra o desaparece, es prueba inequívoca de que en el compuesto hay un sitio metálico ocupando un centro de inversión. Esta transición es la más fuerte en el espectro y es angosta. Se ha encontrado en compuestos microcristalinos y cristalinos, que cuando hay efectos importantes del medio en el sitio del ion, la banda correspondiente a esa transición se desdobra<sup>1,32,36</sup>, pero no disminuye su intensidad.

La transición  ${}^3D_0 \rightarrow {}^7F_3$  (640-655 nm) es dipolar eléctrica, y es muy débil porque es prohibida, y se logra ver sólo cuando existe el mezclado-J, ya que éste le añade un carácter dipolar magnético permitido. En este compuesto polimérico, se obtiene claramente esta banda y además desdoblada en cuatro señales; este desdoblamiento se ha observado en complejos macrocíclicos de europio<sup>1</sup>. Proponemos que esto es favorecido por la naturaleza ramificada del polímero.

La transición  ${}^3D_0 \rightarrow {}^7F_4$  (680-710 nm), es dipolar eléctrica y sensible al medio ambiente que rodea al europio, en este trabajo la banda se obtuvo lo suficientemente intensa y con un hombro a menor energía que la principal. Esta banda, por lo general en cualquier compuesto que se estudie y a cualquier temperatura es más intensa que la  ${}^3D_0 \rightarrow {}^7F_3$ ; en este compuesto ocurre lo contrario; este comportamiento se ha asociado con el hecho de que en el compuesto dinuclear existen puentes intramoleculares en la unidad elemental entre los centros metálicos, e intermoleculares entre los centros metálicos de las unidades elementales que conforman el polímero.

Así, del análisis de este espectro se nota que la forma, posición, intensidad y número de bandas del espectro en la región correspondiente a estas transiciones son características, de la existencia de sitios equivalentes para el ion metálico, correspondiente a un sólo tipo de especie<sup>1</sup>. Esto desde el punto de vista químico significa<sup>1</sup> que los dos centros metálicos tienen prácticamente el mismo ambiente químico y que además hay un efecto debido a la naturaleza polimérica del compuesto.

Desde este punto de vista, y con base en los otros resultados ya discutidos de este compuesto, el resultado de luminiscencia prueba que el compuesto no es simplemente un aducto ya que, en aductos, se ha mostrado por esta técnica, que hay una gran diferencia espectral cuando existen sitios no equivalentes correspondientes a aductos, que cuando no lo son. Esto se ha comprobado<sup>195</sup> por difracción de rayos-X.

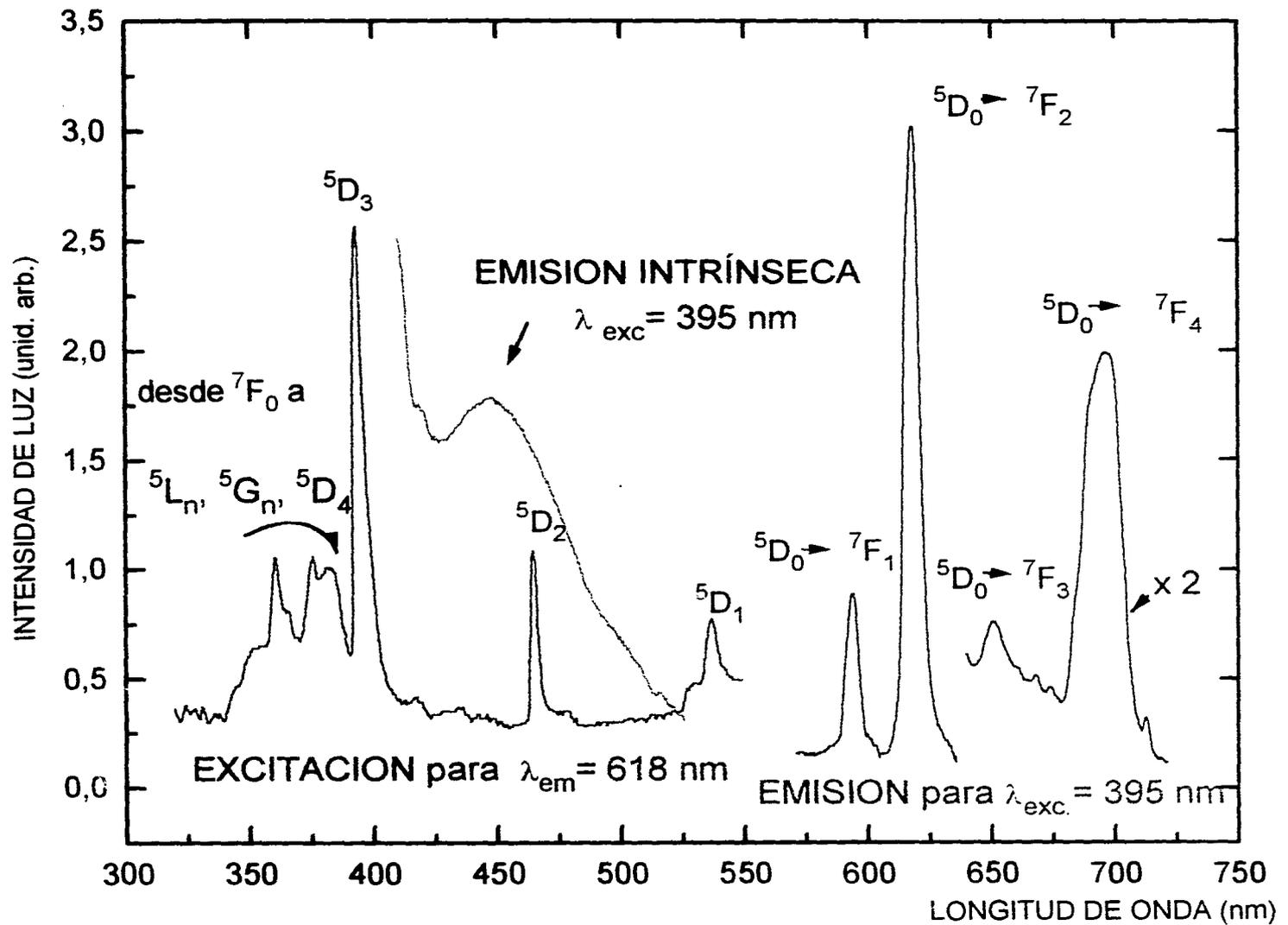


Fig. 4.61,- Espectros de emision y excitacion del compuesto polimérico macrocíclico dinuclear de  $\text{Eu}^{+3}$ , (2).

#### 4.3.10.2.- Espectro de excitación del compuesto dinuclear de europio, (2)

El espectro de excitación es siempre importante, ya que cuando hay dudas sobre ciertas transiciones y estas son importantes para interpretar el espectro, se necesita analizarlas, por esta razón se obtuvo el espectro de excitación de este compuesto en el UV-VIS. Para esto, se observó la emisión en la transición  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ , con una longitud de onda de 618 nm, y se obtienen las transiciones  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_n$ ,  ${}^5D_3$ ,  ${}^5D_2$  y  ${}^5D_1$  correspondientes al  $\text{Eu}^{3+}$ .

Entre 340 y 380 nm existe un grupo de transiciones desde el nivel  ${}^7F_0$ , que incluyen  ${}^5D_4$  y algunos de los niveles  ${}^5G_n$  y  ${}^5L_6$  que no se resuelven apropiadamente. Este grupo de transiciones es poco analizada en los complejos comunes y sólo se ha visto en algunos polímeros inorgánicos<sup>23,35</sup> y la banda es ancha. En compuestos con etilendiamina<sup>196</sup> también se ha observado esta transición. En compuestos de este tipo, se ha observado la transición  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$  a bajas temperaturas en el primer caso y a temperatura ambiental, en el segundo.

El compuesto nuestro presenta una peculiaridad muy importante, y es que el grupo de transiciones y la del  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$  se manifiesta con claridad; esto es una característica particular del polímero. La  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$  en particular, es la más intensa de todas las bandas de excitación a temperatura ambiental. Esto corrobora lo dicho en el espectro de emisión para la transición  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ . De hecho todo el espectro es característico del compuesto polimérico, en cuanto a morfología e intensidad de las señales.

Las transiciones  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$  y  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$  muestran las mismas características que otros complejos de coordinación de europio.

La morfología de las bandas de excitación comentadas y su posición también manifiestan la existencia de un sólo tipo de sitio equivalente para el ion, esto es, que los dos centros metálicos tienen prácticamente el mismo ambiente químico.

#### 4.3.10.3.- Emisión intrínseca del compuesto dinuclear de europio, (2)

Una característica particular de estos compuestos dinucleares, es la presencia de emisión debida a la matriz misma, y que es conocida como emisión intrínseca. En este estudio se observa por la excitación del ion metálico con una línea de longitud de onda de 395 nm.

Este resultado es realmente importante y se discute a continuación:

La emisión intrínseca,<sup>111</sup> es aquella luminiscencia que presenta un compuesto, cuando contiene un ligante orgánico con enlaces insaturados (por lo general cromóforo) o una matriz inorgánica cuyas características la promueva<sup>197a</sup> siempre y cuando el o los centros metálicos no sean buenos emisores. En este compuesto, no se tiene ninguno de esos dos casos, el ligante macrocíclico es completamente saturado y el europio es buen emisor de luminiscencia o uno de los mejores de los iones metálicos emisores<sup>1,112</sup>. Si observamos el esquema de la Figura 2.8, del capítulo de antecedentes, vemos que la transferencia de energía ocurre por decaimiento radiativo o no radiativo, a partir del nivel emisor de este complejo en varias etapas, así que, cuando hay un centro metálico que tiene niveles resonantes equivalentes o de menor energía, puede ocurrir la transferencia y el ion luminisce; si está por arriba de esos niveles entonces será necesario que por decaimiento no radiativo, llegue al nivel de emisión del ion, porque de otra manera éste simplemente no luminesce. Dependiendo de sus propias características estructurales, cada compuesto da su espectro en particular.

Como consecuencia de esto surge la propuesta siguiente:

En nuestro compuesto parecería que la molécula como un todo emite luz de ella misma, esto es, como si se formara un orbital molecular tal, que permitiera una transferencia de energía metal-ligante, de tal manera que puede observarse la emisión, cuando se irradia con 395nm. Se puede pensar que la emisión intrínseca es favorecida por los puentes nitratos y formiatos, que unen los dos centros metálicos, además del ligante macrocíclico. Se sabe de la facilidad de los carboxílicos para promover transferencia de energía<sup>197b</sup>. El hecho de que se repita el proceso en siete unidades monoméricas que están enlazadas por puentes nitratos

principalmente, y formiatos, permite esta manifestación luminiscente importantísima. Algo de recalcar aquí y que sustenta lo antes dicho, es que la luminiscencia del ion no se inhibe a pesar de que la intensidad de la radiación intrínseca es importante. Pero aunque es importante, no hay que olvidar que el ligante macrocíclico no es cromóforo y las emisiones radiativas de fluorescencia y/o fosforescencia son así mediadas; por eso la emisión del ion se manifiesta. La emisión intrínseca es característica de la naturaleza polimérica ramificada del polímero y no de la naturaleza dinuclear o mononuclear del polímero ya que en ambos se observa, como se verá más adelante para el caso del mononuclear.

#### 4.3.10.4.-Tiempo de vida media de luminiscencia del compuesto dinuclear de europio, (2).

El tiempo de vida media de los estados luminiscentes de iones lantánidos, es un problema que se ha discutido y usado para entender las probabilidades de transición entre niveles, y la influencia del medio en este proceso. Sin embargo, los valores obtenidos y que se han reportado en la literatura, dependen en gran medida del proceso de medición (excitación láser, pulsos apropiados, detectores rápidos, etc.). En este trabajo se ha usado un láser de nitrógeno (337 nm) pulsado a 20 ns de ancho y detectores fotomultiplicadores, con tiempos de respuesta menores a 5 ns. Los valores obtenidos de los tiempos de vida media son de esta manera indicativos de emisiones múltiples, (desde varios niveles, mezclado de niveles) prevaleciendo en ellas los tiempos de vida media rápidos.

El tiempo de vida media observado en un compuesto, puede ser largo, medio o corto dependiendo de la línea de emisión que se excite y del tipo de ion. En el caso particular de complejos de europio, se han observado tiempos de vida media desde varias decenas de microsegundos hasta milisegundos<sup>1,61,73b</sup> para una mismo nivel de excitación  $^5D_0$ . Se ha observado que cuando hay interacción, metal-metal estos tiempos tienden a disminuir. Pero en nuestros compuestos esos tiempos de vida media se acortan tanto, que están por encima de los tiempos

de vida de fluorescencia comunes para los ligantes orgánicos,  $\eta s$  y muy por debajo de los informados para el europio,  $ms$ , independientemente del medio en que se encuentre. Por un lado en nuestro caso, el tiempo de vida media, para la línea de emisión estudiada ( ${}^5D_0$ ) es extraordinariamente corta,  $1.74 \mu s$  y hasta el momento no se han reportado tiempos tan cortos en polímeros de europio acuoso, los más cortos están por arriba de los  $20 \mu s$  <sup>23,35,196</sup>.

El tiempo de vida media encontrado en el compuesto de europio (Fig. 4.62) es característico del tipo de polímero obtenido, y tendrá que ver con el arreglo geométrico adquirido por el mismo.

La molécula diseñada por computadora (Figura 4.51a) y ya discutida, sugiere un arreglo no lineal de los monómeros porque los nitratos y formiatos (fórmicos en algunos casos) quedan orientados de tal manera, que fácilmente pueden coordinarse a los otros centros metálicos con diferentes modos de coordinación, y así puede generarse el polímero ramificado. Además, como la molécula del ligante debido a la coordinación adquiere una forma tal, que es posible que se formen puentes de hidrógenos entre algunos de los hidrógenos de los NH, e inclusive de los hidrógenos de los metilenos y los oxígenos de los nitratos, formiatos y fórmicos (cuando los hay) que estén expuestos a esta posibilidad, es probable que además de la estructura ramificada promovida por estos últimos, los puentes hidrógeno ayuden a la construcción de una estructura que favorezca el rápido decaimiento de la emisión.

Ahora bien, los grupos  $NH$ <sup>196,32</sup> y los nitratos<sup>187</sup> por sí solos funcionan como osciladores, y se ha comprobado<sup>196,32,187</sup> que, disminuyen eficientemente los tiempo de vida media de la transición  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ , por desexcitación sin radiación, cuando estos grupos están coordinados al  $Eu^{3+}$  en el caso del macrociclo, y al  $Tb^{3+}$  en el caso de los nitratos en muestras anhidras. En el caso de los nitratos cuando no están coordinados al ion metálico, el tiempo de vida media aumenta<sup>187</sup>. Por lo que en este polímero, el macrociclo juega un papel determinante en el tiempo de vida media; el tiempo de vida media tan corto encontrado es una evidencia más, de

que el macrociclo está coordinado al metal. Sólo la vibración de nitratos coordinados conducen a la desexcitación sin radiación, por lo que el tiempo de vida media extremadamente corto y sin precedente encontrados en estos polímeros, es una evidencia más de que el polímero es neutro.

Sin embargo, no se descarta la posibilidad de que, en el proceso de desexcitación también contribuyan a ella (aunque con poca probabilidad) niveles como el  $^5D_1$  entre otros<sup>1</sup>, de tiempos de vida media cortos, y que la desexcitación sea aún más rápida, favorecida por éstos. El nivel  $^5D_1$  tiene un tiempo de vida media menor a  $50\mu s$  y frecuentemente depende de la temperatura.

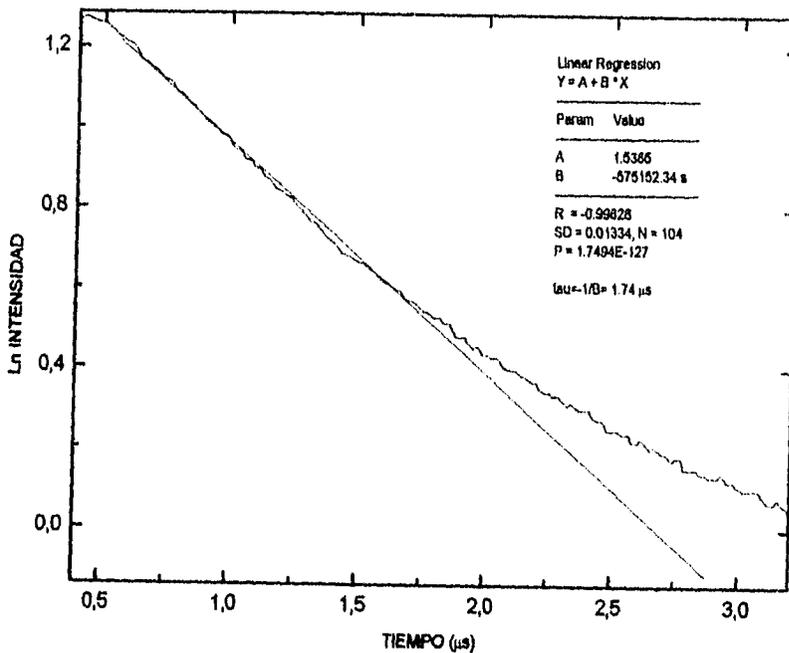


Fig. 4.62.- Tiempo de vida media del compuesto polimérico macrocíclico dinuclear de  $Eu^{+3}$ , (2).

En la Figura 4.63, se muestran los espectros de emisión, excitación y emisión intrínseca del compuesto de terbio. A continuación se discuten:

4.3.10.5.-Espectro de emisión del compuesto dinuclear de terbio.  $[Tb_2(16-ANO-N_4)(NO_3)_3(CHO_2)_3CH_2O_2]_7$ , (4).

Se obtuvo el espectro de emisión de este compuesto,

irradiando la muestra con una longitud de onda de excitación constante de 378 nm para provocar la emisión de las líneas  ${}^4D_4 \rightarrow {}^7F_6$ ,  ${}^4D_4 \rightarrow {}^7F_5$ ,  ${}^4D_4 \rightarrow {}^7F_4$ ,  ${}^4D_4 \rightarrow {}^7F_3$ . Este espectro es parecido a los reportados en la literatura<sup>195</sup>. A pesar de que las transiciones siguen el mismo patrón de comportamiento que otros compuestos similares, la transición  ${}^4D_4 \rightarrow {}^7F_5$  sigue siendo la más intensa, la banda correspondiente a la transición  ${}^4D_4 \rightarrow {}^7F_6$  es más intensa de lo comúnmente observado y es sensible al medio que rodea al metal; la transición  ${}^4D_4 \rightarrow {}^7F_4$  es sensible al medio, y actividad óptica media, y no cambió en intensidad en este compuesto; la transición  ${}^4D_4 \rightarrow {}^7F_3$  es sensible a actividad óptica intensa, y disminuye en intensidad en este compuesto. Seguramente, estudios a temperatura del nitrógeno líquido intensificarán estas señales y las desdoblarán mucho más. Ninguna de las transiciones del terbio son prohibidas. En este compuesto las bandas señaladas y su posición en los espectros de emisión y excitación, sugieren la existencia de un sólo tipo de sitio, esto es que los dos centros metálicos tienen prácticamente el mismo ambiente químico. Desde este punto de vista, y con base en los otros resultados ya discutidos de este compuesto, el resultado de luminiscencia es una evidencia de la formación de un complejo y no de un aducto.

#### 4.3.10.6.-Espectro de excitación del compuesto dinuclear de terbio, (4).

El espectro de excitación de este compuesto se obtuvo, irradiando la muestra con una longitud de onda de 544.8 nm y de esta manera se excitaron las líneas  ${}^7F_6 \rightarrow {}^2L_{10}$ ,  ${}^5D_2$ ,  ${}^5D_3$ ,  ${}^5D_4$ . Este espectro es bastante peculiar y es característico del complejo polimérico. En este compuesto, las bandas señaladas y su posición sugieren la existencia de un sólo tipo de sitio, esto es, que los dos centros metálicos tienen prácticamente el mismo ambiente químico. Desde este punto de vista, y con base en los otros resultados ya discutidos de este compuesto, el resultado de luminiscencia prueba que el compuesto no es simplemente un aducto.

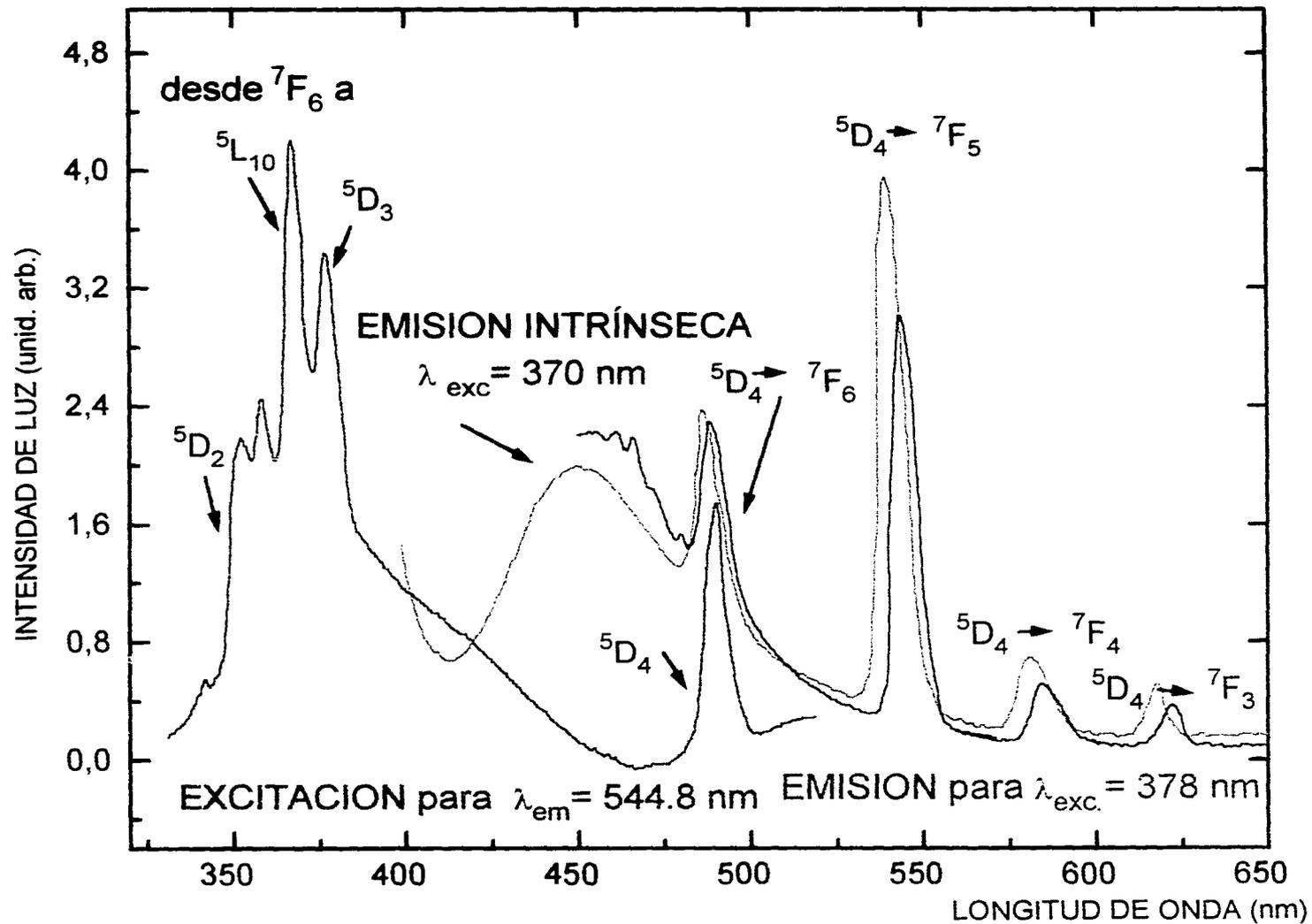


Fig. 4.63.- Espectros de emisión y de excitación del compuesto polimérico macrocíclico dinuclear de  $Tb^{+3}$ , (4).

4.3.10.7.-Emisión intrínseca del compuesto dinuclear de terbio, (4).

La forma de la banda de emisión intrínseca del compuesto de terbio es ligeramente distinta a la del europio, pero se propone que su origen es el mismo.

4.3.10.8.-Tiempo de vida media de luminiscencia del compuesto dinuclear de terbio, (4).

Se ha comprobado que los tiempos de vida media en compuestos de terbio y europio isoestructurales<sup>195,107,108</sup> son del mismo orden de magnitud, o el del terbio es mayor que el del europio. Por ejemplo, en estado sólido a temperatura ambiental el compuesto  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(2,2)]\text{NO}_3$  manifiesta un tiempo de vida media de 0.335 ms y el compuesto  $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_2(2,2)]\text{NO}_3$  de 2.03 ms.

En este trabajo se encontró que el tiempo de vida media de luminiscencia del compuesto de terbio, Fig. 4.64, era de 2.94  $\mu\text{s}$ . Este aunque mayor que el de europio, es del mismo orden y se propone que su origen es el mismo.

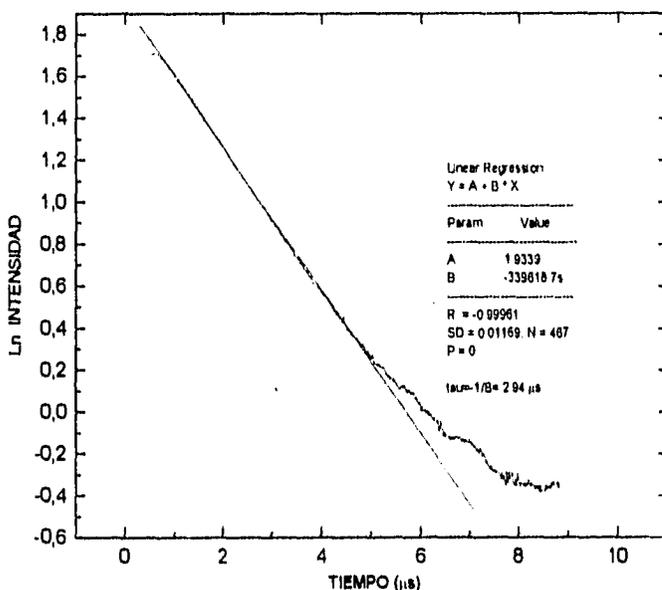


Fig. 4.64.- Tiempo de vida media del compuesto polimérico macrocíclico dinuclear de  $\text{Tb}^{+3}$ .

En la Figura 4.65, se muestra la curva de decaimiento radiativo de los complejos poliméricos de europio y terbio. El hecho de que haya congruencia en cuanto a los tiempos de vida media entre los dos compuestos, prueba que estos compuestos son isoestructurales.

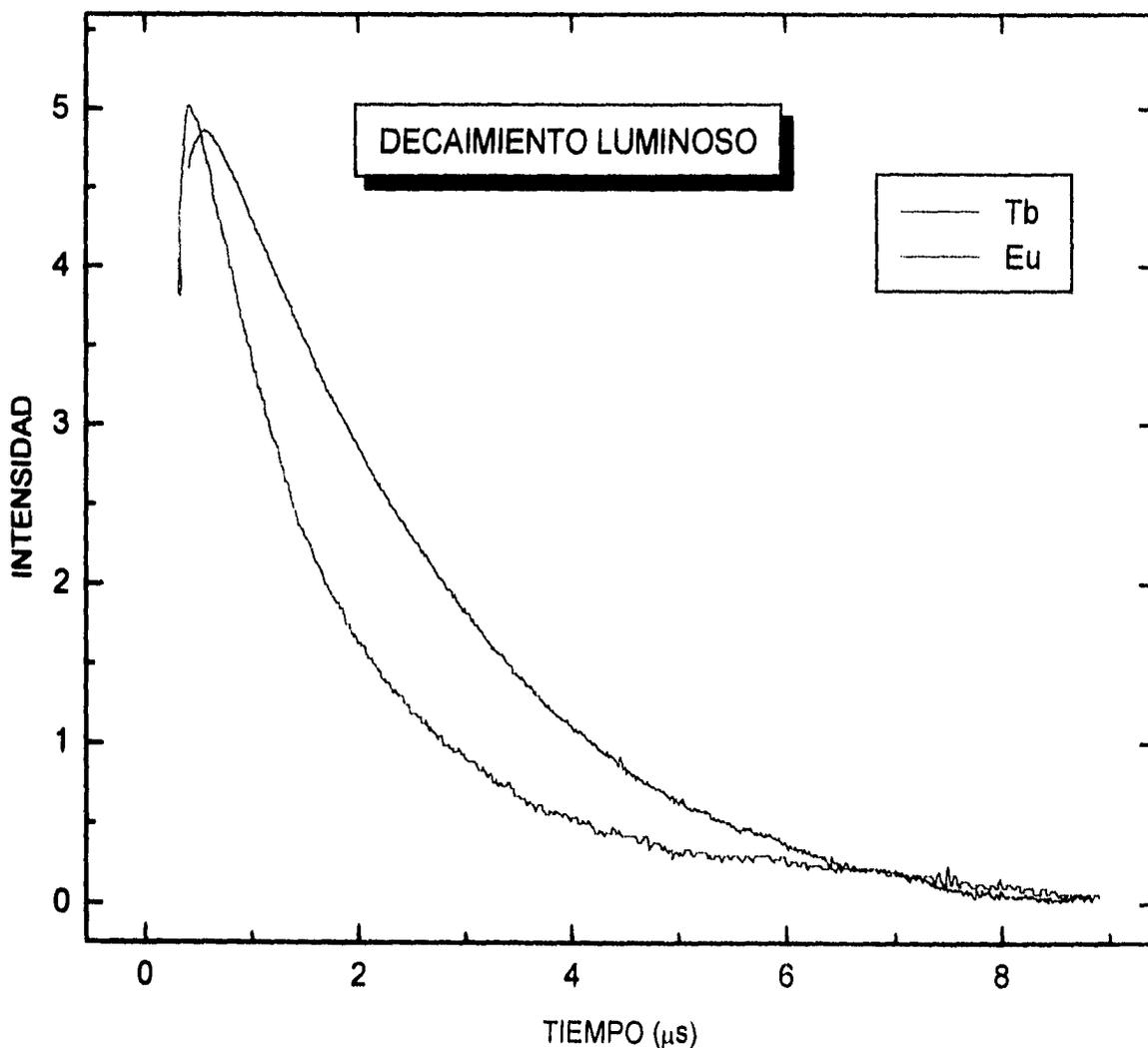
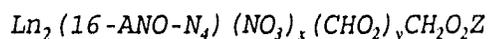


Figura 4.65.- Decaimiento radiativo de los compuestos poliméricos macrocíclicos dinucleares de  $\text{Eu}^{+3}$ , (2) y  $\text{Tb}^{+3}$ , (4).

#### 4.3.11.-Discusión y conclusiones

En esta sección se ha discutido sobre la formación y caracterización de compuestos poliméricos macrocíclicos dinucleares de lantánidos, donde los centros metálicos de la unidad monomérica comparten el mismo macrociclo y además están unidos por puentes nitratos, formiatos y/o fórmicos. Estos compuestos no cristalizaron, por lo que fue necesario recurrir a diversas técnicas espectroscópicas y químicas en aras de obtener información que nos permitiera conocer y entender estos compuestos amorfos. De acuerdo al análisis elemental de las muestras la formulación general propuesta para estos compuestos es:



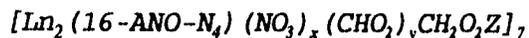
donde

$$x = 3 \text{ ó } 4$$

$$y = 2 \text{ ó } 3$$

$$Z = \text{CH}_3\text{CN}, 0 \text{ ó } 1$$

La discrepancia observada entre el análisis elemental encontrado y el requerido para una fórmula mínima, principalmente en el caso del nitrógeno en algunos de los compuestos, y el hecho de que no se guardara una relación constante  $\text{NO}_3/\text{CHO}_2$  en los compuestos, sugirió la existencia de polímeros; la determinación de los pesos moleculares permitió proponer para estos polímeros la formulación general:



En el polímero, la unidad elemental o monomérica se propone que se conforma como se muestra en la Figura 4.51a donde cada uno de los dos centros metálicos se coordina a dos aminas del macrociclo, y comparte cuando menos tres nitratos y uno o dos

formiatos formando puente entre ellos, y cada centro metálico además puede tener coordinados formiatos, nitratos y fórmico de tal manera que tienen cuando menos un número de coordinación de 8. Ahora bien, considerando todos los modos de coordinación de los nitratos<sup>78</sup> (Figura. 2.3) y de los carboxilatos<sup>174,79</sup>, como se ha reportado en la literatura<sup>174,79</sup> para varios compuestos; para el caso específico del polímero de neodimio<sup>78</sup> (Figura 2.4), el número de coordinación se puede extender posiblemente hasta valores superiores a 10 en nuestros compuestos poliméricos. El ensanchamiento de las señales en el IR en la región de los NH, cuando en el compuesto no contenía ácido fórmico, sugirió la existencia de puentes hidrógeno entre los NH del macrociclo y los oxígenos de los otros ligantes. Con respecto a los nitratos y formiatos en los compuestos, debido a que los NH, los fórmicos y los formiatos presentan bandas en la región más importante del IR y al efecto de intercambio aniónico, no fue posible diferenciar bien entre los polímeros con relación nitrato/formiato 4:3 y 3:3. Una tendencia importante que se observó fue que la mayoría de los polímeros que se obtuvieron a partir de la estequiometría 1.2:1, presentaron una relación  $\text{NO}_3/\text{CHO}_2$  4:2 y los que se obtuvieron a partir de una estequiometría 2:1, presentaron una relación  $\text{NO}_3/\text{CHO}_2$  3:3, (excepto los de erbio).

En términos generales esta tendencia observada prueba la propuesta que dimos sobre que la formación de formiatos en el compuesto ocurre al añadirse el ligante al medio de reacción, por la desprotonación del ácido fórmico. En el caso de cuando se parte de la estequiometría 2:1 hay mayor cantidad de ligante básico por lo que mayor cantidad de fórmico libre se desprotona quedando más formiato libre y menos ligante macrocíclico libre para reaccionar ya que el único par libre de cada amina estará protonada; ésto también apoya el hecho de que se obtenga un menor rendimiento del polímero cuando se parte de la estequiometría 2:1 que cuando se inicia de la de 1.2:1. De los seis sales estudiadas sólo en el compuesto de erbio no se observó la relación de nitratos/formiatos 4:3 o 3:3, pero si se observó la tendencia de la mayor formación de formiatos a mayor cantidad

de ligante macrocíclico, ya que el obtenido a partir de 1.2:1 presenta una relación  $\text{NO}_3/\text{CHO}_2 = 5:1$  y la obtenida a partir de la 2:1, fue de 4:2.

Con respecto a este punto podemos concluir que la formación de ácido fórmico ocurre durante el proceso de deshidratación de las sales lantánidas, y la de formiatos cuando se añade el ligante [16]-ANO- $\text{N}_4$ ; el ligante macrocíclico libre y los formiatos reaccionan con la sal; eventualmente también el ácido fórmico libre en el medio puede coordinarse o no a los iones metálicos.

El ensanchamiento de las señales en el IR en la región de los NH, cuando el compuesto no contenía ácido fórmico, sugirió la existencia de puentes hidrógeno entre los NH del macrociclo y los oxígenos de los otros ligantes.

El patrón de degradación térmica (ATG/ATD) sencillo observado para estos compuestos sugirió que en ellos no había mezcla de polímeros sino un tipo único.

La caracterización por *rmn* protónica y C-13 indicaron que los compuestos presentaban una asimetría molecular que se conservaba en el polímero, los estudios de *rmn* a temperatura variable indicaron cambios conformacionales aunque no muy marcados. Los desplazamientos pequeños en las señales protónicas del compuesto de europio, (2), ponen de manifiesto que en este polímero, la anisotropía de espín que favorece el desplazamiento paramagnético de pseudocontacto importante en compuestos de lantánidos (excepto gadolinio) y principalmente de europio<sup>1,83-89,131,132,134,135,142</sup> casi no se manifiesta en estos compuestos poliméricos. Ahora bien, como anteriormente se mencionó, el macrociclo en estos compuestos está fuertemente unido a los centros metálicos y únicamente condiciones extremas (vacío y calentamiento por tiempo prolongado) lo desmetalán, por lo que el desplazamiento pobre en las señales no es producto de un enlace débil entre el ion metálico y el ligante, sino que es favorecido por la naturaleza polimérica de los compuestos que según parece modifica esa anisotropía magnética del europio(III).

Los estudios de conductividad eléctrica en solución de DMSO indicaron que los polímeros sufren solvólisis en soluciones del orden de  $1 \times 10^{-3}$  M, la cual incrementa cuando los

compuestos están más diluïdos (aprox.  $1 \times 10^{-4} M$ ). Los estudios de *rmn* a concentración variable soportaron ésto, ya que en soluciones muy diluïdas, del orden de  $1 \times 10^{-4} M$  se observaron desplazamiento de señales que no se observaron en las concentradas. Todo esto implica que en estos compuestos el polímero se conserva como tal sólo en soluciones más concentradas de cuando menos de  $1 \times 10^{-2} M$ . El comportamiento en la *rmn* del compuesto diamagnético de lutecio en soluciones diluïdas y con sal añadida de nitrato de litio, indica que en los polímeros hay la formación de pares iónicos y triples-iónicos<sup>189,198</sup> que dan origen a desplazamientos químicos, por lo que en los compuestos paramagnéticos además de desplazamiento paramagnético existe el químico en soluciones diluïdas.

Es importante dejar sentado que como cualquier otro tipo de polímero, los polímeros obtenidos en este trabajo también son susceptibles de ser "desenrollados" o "quebrados" en soluciones diluïdas o en el estado sólido por efectos de energías calorífica y mecánica o energía electromagnética mayor a la de los rayos ultravioleta.

En la molécula modelada del compuesto de gadolinio, Figura. 4.51a se vio que la orientación de los formiatos y principalmente de los nitratos es tal que soporta la propuesta de que todos sus oxígenos estén coordinados, no solamente a los centros metálicos de la unidad monomérica sino a otra unidad de tal manera que favorecen la formación de la cadena polimérica. Esta orientación aunada a la asimetría molecular sugiere la existencia de polímeros ramificados. Los estudios de *rmn*, que indican que los compuestos son asimétricos, nos hacen pensar en la existencia de este tipo de polímeros, y a pesar de que no podemos hasta el momento asegurar su ramificación, los tiempos de vida media tan cortos del orden de microsegundos, obtenidos para los compuestos de europio (III) y Tb(III) sólo pueden explicarse con la existencia de poliméricos no lineales. Ya que en compuestos de Eu(III) y Tb(III) con otros ligantes y que se propone la existencia de polímeros<sup>1,71</sup>, los tiempos de vida son del orden de milisegundos. Además, las características de los espectros de emisión y excitación en cuanto al números de bandas y su morfología de los compuestos

dinucleares, ponen de manifiesto que estos compuestos presentan asimetría molecular y que son polímeros únicos ya que indican la existencia de sitios equivalentes.

La interacción magnética entre los centros metálicos que se refleja en un antiferromagnetismo y la interacción dipolar de espín y de intercambio como lo sugieren los espectros de rpe (cuya simulación indica que son del compuesto) aunadas a todo lo ya discutido, son evidencias claras y confiables de la participación importante de los orbitales-*f* en el enlace, en estos compuestos poliméricos macrocíclicos dinucleares de lantánidos.

#### **4.4.- Complejos poliméricos macrocíclicos mononucleares de lantánidos.**

$[Nd[16]-ANO-N_4(NO_3)_3CH_2O_2]_n$  (7);  $[Eu[16]-ANO-N_4(NO_3)_3CH_2O_2]_n$  (8);  $[Gd[16]-ANO-N_4(NO_3)_3CH_2O_2]_n$  (9);  $[Gd[16]-ANO-N_4(NO_3)_3CH_2O_2CH_3CN]_6$  (9a);  $[Tb[16]-ANO-N_4(NO_3)_3CH_2O_2CH_3CN]_n$  (10);  $[Er[16]-ANO-N_4(NO_3)_2CHO_2]_n$  (11);  $[Er[16]-ANO-N_4(NO_3)_3]_7$  (11a);  $[Lu[16]-ANO-N_4(NO_3)_3CH_2O_2CH_3CN]_n$  (12).

##### **4.4.1.- Análisis elemental.**

Del análisis elemental de carbono, nitrógeno, hidrógeno y metal en las muestras, se encontró en cada caso, una fórmula mínima que correspondía a una relación estequiométrica *ligante macrocíclico: metal* = 1:1. Se encontró que por precipitación inducida se separaban los compuestos mononucleares de los seis elementos estudiados, pero por precipitación espontánea sólo se formaron los de neodimio (7), europio (8) y gadolinio (9) a partir de las estequiometrías *L:M* = 1.2:1 ó 2:1. Los complejos mononucleares son muy difíciles de preparar; su formación por precipitación inducida se reproduce pero con rendimientos menores al 20%, cualquier indicio de humedad por mínimo que

sea inhibe su formación durante el tiempo de reacción, y una vez aislados deben de conservarse al abrigo de la humedad, porque son altamente higroscópicos y forman grumos esféricos. Los que se obtienen por precipitación espontánea son menos higroscópicos, pero a pesar de que su rendimiento es del orden del 60%, su reproducibilidad no es buena.

En la Tabla 4.10, se han reunido los resultados de los análisis elemental de seis de los compuestos que se estudiaron más ampliamente. Analizando la Tabla podemos ver que el compuesto de neodimio (7), muestra una diferencia importante entre el valor requerido y el encontrado para el contenido de carbono, siendo mayor el valor del encontrado, pero como el contenido de metal también es un poco mayor que el requerido, la relación carbono/metal es la misma en ambos casos.

Sin embargo, en el compuesto de gadolinio, (9), y menos marcado en el de erbio, (11a), se observa un incremento en el valor encontrado del contenido de metal que podría asociarse a la presencia de una impureza de la sal libre correspondiente. Se puede notar en esa tabla que los primeros tres compuestos contienen de tres a cuatro ácidos fórmicos, y son los que se obtuvieron por precipitación espontánea. Se encontró una relación directa entre la naturaleza higroscópica de estos compuestos y la presencia de ácidos fórmicos, a mayor contenido de éstos menos higroscópico es el compuesto. La ausencia de ácidos fórmicos y/o formiatos en los compuestos poliméricos mononucleares, los convierte en especies altamente higroscópicas, y un ejemplo típico es el complejo polimérico de erbio,  $Er[16]-ANO-N_4(NO_3)_3$ , (11a). Este compuesto fue el único que no presentó ácidos fórmicos ni formiatos en su composición, es muy sensible al medio ambiental y forma grumos esféricos, casi inmediatamente de que se expone a él.

Estos compuestos también polimerizaron y el hecho de que polimericen sin requerir que los fórmicos y /o formiatos formen parte del polímero para su existencia, sugiere que la polimerización es iniciada y promovida por los nitratos, pero que la presencia de aquellos también propaga la polimerización y fortalece la unión entre las unidades

Tabla 4.10. Análisis elemental de los complejos poliméricos macrocíclicos mononucleares de lantánidos formados con el ligante [16]-ANO-N<sub>4</sub> y del ligante mismo..

	Requerido(%)				Encontrado(%)			
	C	H	N	Ln	C	H	N	Ln
[16]-ANO-N <sub>4</sub>	63.16	12.28	24.56		63.24	12.13	24.76	
$NdC_{15}H_{34}N_7O_{15}$ (7) Nd [16]-ANO-N <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 3CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	25.85	4.88	14.08	Nd 20.72	27.03	3.97	13.76	Nd 21.59
$EuC_{15}H_{34}N_7O_{15}$ (8) Eu [16]-ANO-N <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 3CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	25.57	4.83	13.92	Eu 21.59	25.96	3.97	12.95	Eu 22.01
$GdC_{16}H_{36}N_7O_{17}$ (9) Gd [16]-ANO-N <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 4CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	25.42	4.77	12.97	Gd 20.82	25.44	3.70	12.72	Gd 22.23
$TbC_{17}H_{37}N_8O_{15}$ (10) Tb [16]-ANO-N <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 2CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> CN	27.14	4.96	14.89	Tb 21.12	26.30	4.17	15.63	Tb
$ErC_{13}H_{29}N_6O_8$ (11) Er [16]-ANO-N <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHO <sub>2</sub>	27.65	5.18	14.88	Er 29.62	27.00	4.70	15.37	Er 29.68
$ErC_{12}H_{28}N_7O_9$ 11a Er [16]-ANO-N <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	24.88	4.82	15.62	26.65	24.70	3.41	15.88	27.69
$LuC_{19}H_{39}N_{10}O_{11}$ (12) Lu [16]-ANO-N <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 3CH <sub>3</sub> CN	29.95	5.56	18.39	Lu	29.61	4.41	18.47	Lu

monoméricas, y entonces su estabilidad al medio es mayor. A estos compuestos se les denominó complejos poliméricos macrocíclicos mononucleares de lantánidos, **M**. Con la finalidad de saber si habría alguna posibilidad de cristalizar estos compuestos, se analizó el compuesto  $Gd[16]-ANO-N_4(NO_3)_4CH_2O_2$  por difracción de rayos X en polvo. En la Figura 4.66 se da el espectro y como puede observarse su grado de amorficidad es muy alto, ésto puede ser un indicio de que difícilmente cristalizará.

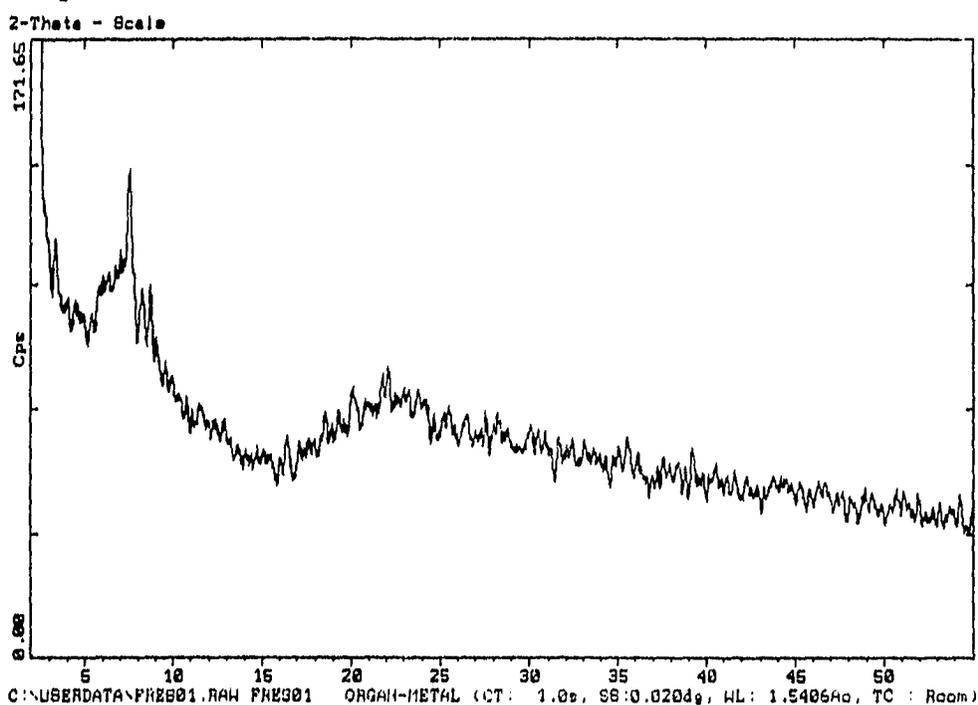


Fig. 4.66.- Difractograma del compuesto polimérico macrocíclico mononuclear de gadolinio (9)

#### 4.4.2.- Pesos moleculares.

Los pesos moleculares de los compuestos del neodimio (7), del gadolinio (9) y (9a), y del erbio (11a) se dan en la Tabla 4.11. En esta tabla se observa que los compuestos formados por precipitación espontánea son polímeros más grandes, que los formados por precipitación inducida en cuanto a su peso molecular y el grado de polimerización. Por ejemplo, en el caso de los compuestos de gadolinio, el compuesto (9)

y el (9a), el primero presenta cuatro ácidos fórmicos y el segundo sólo uno, y esto es congruente con una polimerización mayor en el primer caso que en el segundo. Se observa también que el polímero de erbio (11a) que no contiene ácidos fórmicos, tiene un peso molecular menor que aquellos que contienen varios, y su grado de polimerización es del orden encontrado para los compuestos dinucleares (sección 4.3). Emtonces, es muy probable que la polimerización en estos compuestos sea iniciada por los nitratos pero su propagación sea favorecida por los ácidos fórmicos.

**Tabla 4.11.- Pesos moleculares de los complejos poliméricos macrocíclicos mononucleares de lantánidos, formados con el ligante [16]-ANO-N<sub>4</sub>, determinados en DMF.**

COMPUESTOS POLIMERICOS MACROCICLICOS MONONUCLEARES DE LANTANIDOS	GRADO DE POLIMERIZACION  n	PESOS MOLECULARES	
		DALTONES	GRAMOS/MO L
[Nd [16] -ANO-N <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> , (7)*	9	6222	6272
[Gd [16] -ANO-N <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> , (9)*	8	6071	6120
[Gd [16] -ANO-N <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 3CH <sub>3</sub> CN] <sub>n</sub> , (9a)**	6	4019	4051
[Er [16] -ANO-N <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>n</sub> , (11a)**	7	4088	4121

\* formado por precipitación espontánea

\*\* formado por precipitación inducida

#### 4.4.3.- Espectroscopía infrarroja.

Los espectros infrarrojo, de los complejos poliméricos mononucleares obtenidos por precipitación espontánea,  $Nd[16]-ANO-N_4(NO_3)_3CH_2O_2$ , (7);  $Eu[16]-ANO-N_4(NO_3)_3CH_2O_2$ , (8);  $Gd[16]-ANO-N_4(NO_3)_3CH_2O_2$  (9), son muy parecidos por lo que en esta sección sólo se muestra el del neodimio; también se seleccionaron los espectros del compuesto de gadolinio  $Gd[16]-ANO-N_4(NO_3)_3CH_2O_2 \cdot 3CH_3CN$ , (9a) y  $Er[16]-ANO-N_4(NO_3)_2CHO_2$  (11) obtenidos por precipitación inducida. En las Figuras 4.67 a la 4.69 se dan los espectros infrarrojos de estos compuestos.

En la Tabla 4.12 se dan las bandas infrarrojo en la región media, características del ligante macrocíclico libre y de seis de los compuestos poliméricos mononucleares, en pastillas de KBr. Se discuten como si fueran sólo unidades elementales (fórmula mínima), únicamente por facilidad.

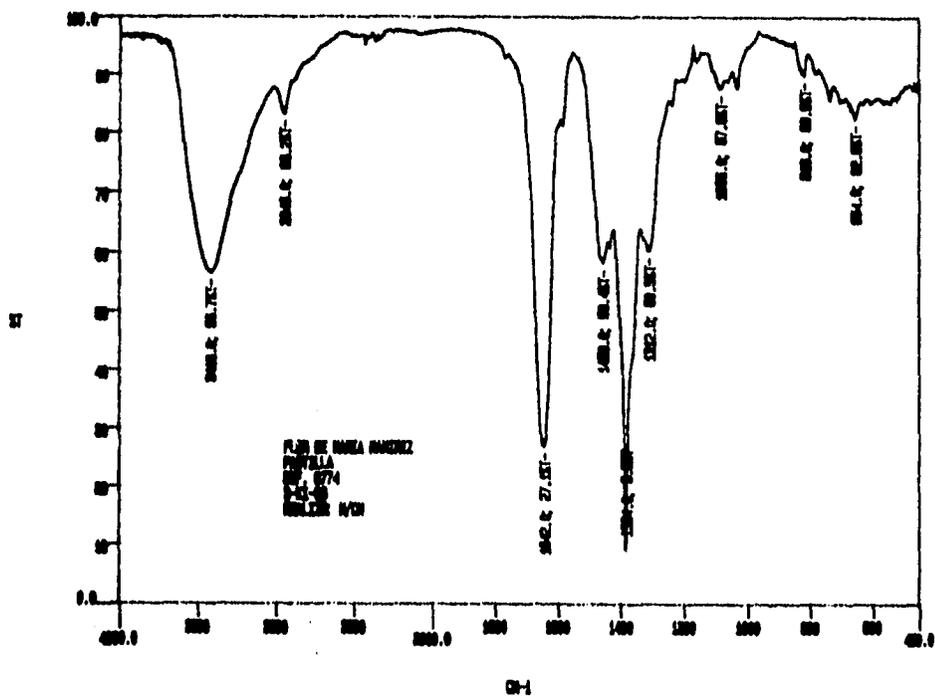


Fig. 4.67.- Espectro infrarrojo en la región media del IR del compuesto polimérico macrocíclico mononuclear de neodimio en KBr. (7)

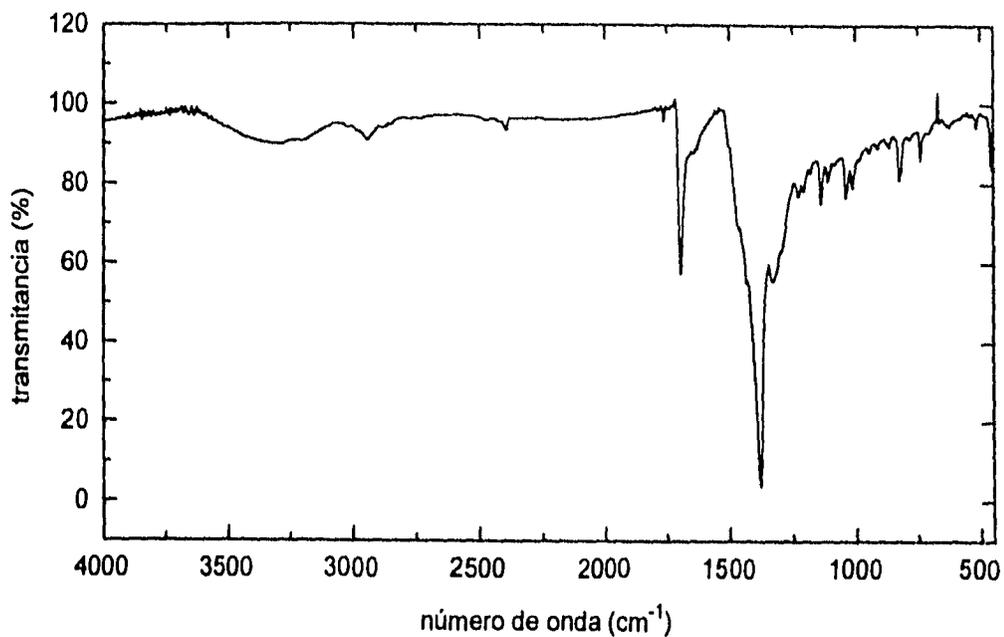


Fig. 4.68.- Espectro infrarrojo en la región media del IR, del compuesto polimérico macrocíclico mononuclear de gadolinio en KBr (94)

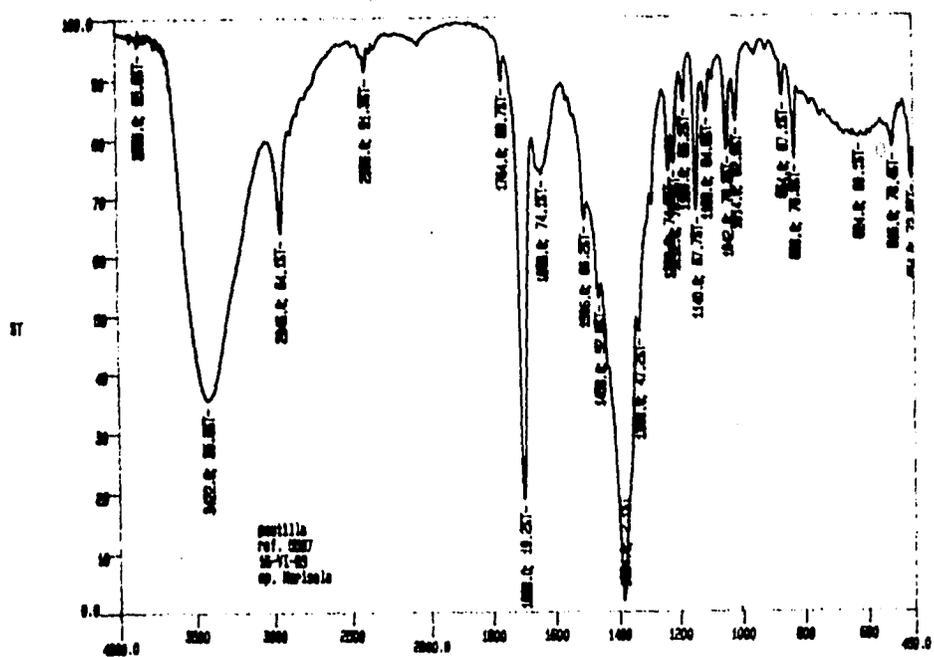


Fig. 4.69.- Espectro infrarrojo en la región media del IR del compuesto polimérico macrocíclico mononuclear de erbio en KBr. (11)

Puede verse de los espectros y de la Tabla que en la región de los -NH, -OH y metilenos, la única diferencia de estos compuestos mononucleares con respecto a los dinucleares (sección 4.3.3) es su intensidad y un desplazamiento diferente, por lo que no se discutirá al respecto.

Alrededor de 2400  $\text{cm}^{-1}$  se observa una señal muy débil que corresponde a los CN del acetonitrilo coordinado<sup>7</sup> en los compuestos que lo contienen (9a), (10) y (12).

En los complejos  $\text{Nd}[16]\text{-ANO-N}_4(\text{NO}_3)_3\text{CH}_2\text{O}_2$ , (7),  $\text{Gd}[16]\text{-ANO-N}_4(\text{NO}_3)_3\text{CH}_2\text{O}_2$ , (9),  $\text{Tb}[16]\text{-ANO-N}_4(\text{NO}_3)_3\text{CH}_2\text{O}_2\text{CH}_3\text{CN}$  se observa entre 1240 y 1200  $\text{cm}^{-1}$  dos hombros que se asignaron a bandas débiles correspondientes a los -C-N-C- del macrociclo; estas vibraciones en el ligante libre correspondían a bandas medianamente fuertes a 1294  $\text{cm}^{-1}$  y 1254  $\text{cm}^{-1}$ . Sin embargo, en los compuestos  $\text{Gd}[16]\text{-ANO-N}_4(\text{NO}_3)_3\text{CH}_2\text{O}_2\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{Er}[16]\text{-ANO-N}_4(\text{NO}_3)_3\text{CH}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Er}[16]\text{-ANO-N}_4(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Lu}[16]\text{-ANO-N}_4(\text{NO}_3)_3\text{CH}_2\text{O}_2\text{CH}_3\text{CN}$  la señal a 1254  $\text{cm}^{-1}$  no se desplaza sino que se desdobra (1210 y 1228  $\text{cm}^{-1}$ ) y las dos bandas resultantes como puede verse en los espectros, están definidas y aparecen a más bajas energías con respecto a las del ligante libre. Estos desplazamientos y desdoblamiento de las bandas correspondientes a vibraciones -C-N-C- se consideraron como evidencias de que el macrociclo está coordinado al ion lantánido<sup>91a, 146, 167-170</sup> ya que se han observado en complejos de lantánidos formados con éteres corona o algún otro coronando. También, se observa en los compuestos (7), (8), (9) y (10) una banda débil pero definida alrededor de 1088  $\text{cm}^{-1}$  y que corresponde también a vibraciones de los grupos -C-N-C-, las bandas están desplazadas a más altas energías al menos 16  $\text{cm}^{-1}$  con respecto a la del ligante libre (1070  $\text{cm}^{-1}$ ). En los compuestos 9a, 11, y 12 la banda correspondiente aparece alrededor de 1110  $\text{cm}^{-1}$ , esto es alrededor de 40  $\text{cm}^{-1}$  más desplazada con respecto al ligante libre.

Los compuestos que contienen varios ácidos fórmicos, presentan una banda intensa y ligeramente ancha centrada alrededor de 1630-1650  $\text{cm}^{-1}$ ; los pobres en ácidos fórmicos presentan una banda pequeña alrededor de 1630-1642  $\text{cm}^{-1}$  y una muy intensa alrededor de los 1700  $\text{cm}^{-1}$  característica de nitratos. Con respecto a la primera banda, ésta corresponde a la vibración de alargamiento asimétrico de los grupos COO de los ácidos fórmicos<sup>174, 175</sup>. Los complejos formados con lantánidos más ligeros presentan una banda débil alrededor de 1580  $\text{cm}^{-1}$  también asignable a COO; los que contienen menos de tres fórmicos del terbio al lutecio no presentan esta señal, por lo que su presencia posiblemente tiene que ver con el arreglo estructural de los fórmicos en la molécula.

Tabla 4.12.- Principales bandas en el IR en la región normal de los compuestos mononucleares de lantánidos ( $\text{cm}^{-1}$ ) en KBr.

	$\nu\text{-NH}$	$\nu\text{-CH}_2$	$\nu\text{-C-N-C}$	$\nu\text{-CN}$	$\nu(\nu_1 + \nu_2) \cdot \text{NO}_2$	$\nu(\nu_1 + \nu_2) \cdot \text{NO}_2$	$\nu_{\text{as}}\text{COOH}^{\dagger}$	$\nu_1(\text{A}) \text{NO}_2$
[16] - ANO- $\text{N}_4$	$\nu_1$ 3490 <sub>d</sub> 3280 <sub>f</sub> 3180 <sub>md</sub> $\nu_b$ 1545 <sub>d</sub> $\nu_r$ 914 <sub>m</sub> 854 <sub>f</sub>	$\nu_1$ 2920 <sub>f</sub> 2866 <sub>f</sub> 2800 <sub>f</sub> 2736 <sub>f</sub> 2660 <sub>mm</sub> $\nu_b$ 1478 <sub>f</sub> 1464 <sub>f</sub> 1426 <sub>m</sub> 1336 <sub>m</sub> 514 <sub>d</sub>	$\nu_1$ 1294 <sub>f</sub> 1254 <sub>m</sub> 1136 <sub>f</sub> 1070 <sub>f</sub> 1024 <sub>m</sub>					
ácido fórmico*	$\nu\text{OH}$ 3124						1717 <sub>f</sub> 1338 <sub>mf</sub> 1177 <sub>f</sub> 1062 <sub>d</sub>	
(7) Nd [16] - ANO- $\text{N}_4$ ( $\text{NO}_2$ ) <sub>3</sub> 3CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$\nu_1$ 3418 <sub>f</sub>	$\nu_1$ 2946 <sub>d</sub>	$\nu$ 1240 <sub>dh</sub> Y 1200 <sub>dh</sub>		1780 <sub>vdh</sub>		1642 <sub>f</sub> 1580 <sub>d</sub>	1458 <sub>m</sub>
(8) Eu [16] - ANO- $\text{N}_4$ ( $\text{NO}_2$ ) <sub>3</sub> 3CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$\nu_1$ 3422 <sub>f</sub>	$\nu_1$ 2946 <sub>d</sub>	1240 <sub>dh</sub> Y 1200 <sub>dh</sub>		1780 <sub>dh</sub>		1642 <sub>f</sub> 1580 <sub>d</sub>	1460 <sub>m</sub>
(9) Gd [16] - ANO- $\text{N}_4$ ( $\text{NO}_2$ ) <sub>3</sub> 4CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$\nu_1$ 3421 <sub>f</sub>	$\nu_1$ 2949 <sub>d</sub>	1240 <sub>dh</sub> Y 1200 <sub>dh</sub>		1780 <sub>vdh</sub>		1647 <sub>f</sub> 1585 <sub>d</sub>	1459 <sub>m</sub>
(10) Tb [16] - ANO- $\text{N}_4$ ( $\text{NO}_2$ ) <sub>3</sub> 2CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> CN	3420 <sub>f</sub>	2944 <sub>d</sub>	1240 <sub>dh</sub> Y 1200 <sub>dh</sub>		1780 <sub>vdh</sub>		1638 <sub>f</sub>	1460 <sub>f</sub>
(11) Er [16] - ANO- $\text{N}_4$ ( $\text{NO}_2$ ) <sub>2</sub> CHO <sub>2</sub>	$\nu_1$ 3422 <sub>f</sub> $\nu_r$ 864 <sub>d</sub>	$\nu_1$ 2946 <sub>m</sub> $\nu_b$ 1506 <sub>m</sub> 1330 <sub>m</sub>	1228 <sub>m</sub> 1212 <sub>d</sub>	2396	1708 <sub>vdh</sub>	1698 <sub>f</sub>	1638 <sub>f</sub>	1458 <sub>m</sub>
(12) Lu [16] - ANO- $\text{N}_4$ ( $\text{NO}_2$ ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 3CH <sub>3</sub> CN	$\nu$ 3416 <sub>f</sub> $\nu$ 948 <sub>d</sub> $\nu$ 866 <sub>d</sub>	$\nu_1$ 2956 <sub>m</sub> 1492 <sub>f</sub> 1324 <sub>f</sub>	1226 <sub>m</sub> 1210 <sub>d</sub>	2400	1764 <sub>vdh</sub>	1698 <sub>f</sub> /	1642 <sub>md</sub>	1450 <sub>m</sub>

continuación de la Tabla 4.12.

	$\nu_4(B_2)$ NO <sub>2</sub>	$\nu_7$ -C-N-C	$\nu_7$ -C-N-C	$\nu_2(A_1)$ NO <sub>2</sub>	$\nu_2(A_1)$ NO <sub>2</sub>	$\nu_3(D_{3h})$ NO <sub>2</sub>	$\nu_5$ -C-H, $\nu_5$ -H-C-H	
[16]-ANO-N <sub>2</sub>								$\nu_{780}$
ácido fórmico							805 <sub>s</sub> , 669 <sub>s</sub>	
(7) Nd[16]-ANO- N <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ), 3CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1312 <sub>m</sub>	1240 <sub>s</sub>	1086 <sub>s</sub>	1040 <sub>s</sub>	818 <sub>s</sub>	1384 <sub>f</sub>	$\nu_5$ 654 <sub>s</sub>	750 <sub>s</sub>
(8) Eu[16]-ANO- N <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ), 3CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1310 <sub>m</sub>	1240 <sub>s</sub>	1088 <sub>s</sub>	1034 <sub>s</sub>	818 <sub>s</sub>	1384 <sub>f</sub>	$\nu_5$ 654 <sub>s</sub>	740 <sub>s</sub>
(9) Gd[16]-ANO- N <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ), 4CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1322 <sub>m</sub>	1240 <sub>s</sub>	1086 <sub>s</sub>	1036 <sub>s</sub>	820 <sub>s</sub>	1384 <sub>f</sub>	$\nu_5$ 657 <sub>s</sub>	750 <sub>s</sub>
(10) Tb[16]- ANO-N <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ), 2CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 2CN	1310 <sub>m</sub>	1240 <sub>s</sub>	1088 <sub>s</sub>	1034 <sub>s</sub>	816 <sub>s</sub> , 704 <sub>s</sub> *	1384 <sub>f</sub>	656 <sub>s</sub>	744 <sub>s</sub>
(11) Er[16]-ANO- N <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ), CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1300 <sub>md</sub>	1228 <sub>m</sub> , 1212 <sub>s</sub>	1180 <sub>s</sub> , 1140 <sub>m</sub> , 1108 <sub>s</sub> , 1014 <sub>md</sub>	1042 <sub>md</sub>		1384 <sub>f</sub>	$\nu_5$ 624 <sub>s</sub> , 516 <sub>s</sub>	750 <sub>s</sub> , 826 <sub>md</sub>
(12) Lu[16]-ANO- N <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ), CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 3CH <sub>2</sub> CN	1314 <sub>m</sub>	1226 <sub>m</sub> , 1210 <sub>s</sub>	1180 <sub>s</sub> , 1140 <sub>m</sub> , 1110 <sub>s</sub> , 1014 <sub>s</sub>	1034 <sub>m</sub>	814 <sub>md</sub> , 1356 <sub>f</sub>		$\nu_5$ 624 <sub>s</sub> , 518 <sub>s</sub>	750 <sub>md</sub> , 832 <sub>s</sub>

Las vibraciones de nitratos coordinados, excepto la  $\nu_3$  ( $D_{3h}$ ) que corresponde a nitrato iónico, pertenece al grupo de simetría  $C_{2v}$ .

\*  $\nu_4(B_2)$

s = estiramiento o elongación ; b = deformación ; r = banboleo  
d = débil ; m = medio ; f = fuerte ; md = medio débil  
as = asimétrica ; mf = medio fuerte ; vd = muy débil  
vf = muy fuerte ; h = hombro

Alrededor de 740- 750  $\text{cm}^{-1}$ , se encuentra una banda débil pero definida, la cual corresponde a vibraciones de NH y que en el ligante libre aparece a 780  $\text{cm}^{-1}$  como una banda fuerte. Esta banda aunque débil en los polímeros obtenidos, sirve también como argumento a favor de la coordinación del centro metálico al macrociclo, ya que en el caso de que hubiera ligante libre aparecería como una banda ancha e intensa centrada a 780  $\text{cm}^{-1}$ . Sin embargo, como también los nitratos coordinados presentan vibraciones en esa región, también tomamos en cuenta esto y después de una revisión de complejos macrocíclicos de lantánidos con contraiones nitratos<sup>49b, 171, 176-183</sup> decidimos que esa vibración debería aparecer como una banda dobleteada y más intensa que como se observa, y la separación entre una banda y la otra del doblete, de alrededor de 10  $\text{cm}^{-1}$ . Como esto no es lo que se observa, la banda finalmente se asignó a los NH coordinados del ligante macrocíclico. La banda que se observa entre 624-654  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones C-H de los ácidos fórmicos.

Estos compuestos presentan cuatro zonas diferentes asociadas a nitratos coordinados<sup>49b, 171, 176-183</sup>, éstas son las de 1450-1460  $\text{cm}^{-1}$ , 1322-1300  $\text{cm}^{-1}$ , 1042- 1034, 816-820  $\text{cm}^{-1}$ . En los compuestos de neodimio, (7), europio, (8), gadolinio (9) y erbio, (11) aparece una banda muy intensa a 1384  $\text{cm}^{-1}$  típica de nitratos iónicos. Esta banda en el compuesto de erbio (11) no se esperaba ya que en agua este compuesto se comportó como no electrólito, por lo que proponemos que cuando menos en este compuesto mononuclear hubo intercambio aniónico<sup>174</sup> como en el caso de los compuestos dinucleares (sección 4.3.3). Con respecto a la banda muy intensa alrededor de 1700  $\text{cm}^{-1}$ , ésta no aparece de manera definida en las sales de los compuestos en KBr y de acuerdo a la literatura<sup>49b, 181</sup> esa banda corresponde a nitratos formando parte de complejos específicamente de lantánidos y para fundamentar esto veremos un poco sobre el comportamiento de los nitratos en el IR. Puede observarse combinaciones de bandas cuya intensidad por lo general es muy débil y aparecen en pares, como hombros. En realidad, lo importante de estas bandas es la separación que existe entre las dos, e indican si los nitratos están coordinados mono o bidentadamente. La separación entre esas

bandas también será mayor<sup>26,176,177,49b</sup> para un compuesto bidentado que para un monodentado, ya que se espera que para el mismo centro metálico la distorsión del ángulo de  $120^\circ$  O-N-O del nitrato  $D_{3h}$  iónico sea mayor en el nitrato  $C_{2v}$  coordinado, cuando sea bidentado que cuando sea monodentado. Es importante mencionar que dependiendo del compuesto esto es de si el ligante es lineal o macrocíclico, del tipo de donadores que tenga el ligante y de efectos estéricos, la posición de los nitratos en el IR variará por lo que se tiene que ser muy cuidadoso en la asignación, sobre todo cuando el ligante absorbe donde lo hacen los nitratos<sup>49b,171,176-183</sup>. Específicamente en el caso de la vibración  $\nu_1$  a  $1430\text{ cm}^{-1}$  en complejos de lantánidos, se sabe<sup>181,180</sup> que su posición está directamente relacionada a la cantidad de distorsión del ángulo de  $120^\circ$  del O-N-O en simetría  $D_{3h}$ , cuando el centro metálico al cual este unido, está coordinado también a otros ligantes. Por ejemplo el impedimento estérico causado por el tamaño y número de ligantes involucrados en la coordinación pueden forzar los grupos nitratos a que se aleje del metal, debilitando la habilidad coordinativa de los grupos nitratos y así los nitratos vibran a frecuencias  $\nu_1$  más bajas. Así debido al efecto estérico de las moléculas de ligantes adicionales<sup>180,181</sup>, la absorción  $\nu_1$  en complejos del tipo  $M(L)_3(NO_3)_3$  está a una frecuencia más baja que en los complejos  $M(L)_2(NO_3)_3$ , cuando los ligantes contienen NH, la banda de  $1430\text{ cm}^{-1}$  de los nitratos, se ensancha. De acuerdo a la literatura, si se observan desplazamientos de las bandas a bajas energías, hay indicios de un incremento en la polaridad del enlace  $NH^{\delta+}$ .

Con base en lo discutido en el párrafo anterior, y en que en complejos de nitratos<sup>176</sup> aparece una banda a  $1750\text{ cm}^{-1}$  fuerte y definida asignada a nitratos coordinados, se puede proponer que en nuestros compuestos poliméricos, la banda fuerte y definida alrededor de  $1698\text{ cm}^{-1}$  en los compuestos de terbio (10), erbio, (11) y lutecio (12) corresponde a esa banda pero desplazada  $52\text{ cm}^{-1}$  a menores energías, por lo que en el compuesto (12) existen tanto nitratos coordinados como iónicos. En los compuestos (7) y compuestos similares (8 y 9) la banda es posiblemente enmascarada por la banda ancha de

los ácidos fórmicos que aparecen en esa región o bien no aparecen debido a que estos compuestos cuentan cuando menos con tres ácidos fórmicos para coordinarse y no requieren de varios modos de coordinación de los nitratos para estabilizar el compuesto.

Además la diferencia entre  $\nu_1$  y  $\nu_4$ , (Tabla 4.12) en esta serie de complejos mononucleares es de 137 a 160  $\text{cm}^{-1}$  que indica no tan sólo que los nitratos están coordinados al menos monodentadamente sino también que la molécula es bastante asimétrica<sup>181</sup>.

Estos resultados de IR en cuanto al desplazamiento y desdoblamiento de las bandas correspondientes al macrociclo y los fórmicos y en algunos casos su desdoblamiento, muestran su coordinación al ion metálico. La presencia de bandas intensas y definidas correspondientes a nitratos coordinados en los complejos y que no se observaron en las sales lantánidas, indican modos de coordinación<sup>78</sup> diferentes (Figura. 2.3) de los nitratos en estos compuestos mononucleares posiblemente como consecuencia de la necesidad de los centros metálicos de satisfacer su esfera de coordinación, contribuyendo así, por un lado a la asimetría molecular de la unidad elemental y por el otro a su polimerización.

#### 4.4.4. - *Análisis térmicos*

El criterio para calcular y asignar las pérdidas en peso durante la degradación de los compuestos mononucleares fue el mismo que se tomó para los dinucleares (sección 4.3.4) En las Figuras 4.70 a la 4.72 se muestran los diagramas de análisis termogravimétricos y termodiferenciales de los compuestos (7), (9), y (11a).

$\text{Nd}[16]-\text{ANO}-\text{N}_4(\text{NO}_3)_3\text{CH}_2\text{O}_2$ . De este compuesto se obtuvo su esquema de degradación sólo hasta 400°C (Fig. 4.70). Antes de 265°C, no se observa pérdida alguna y a partir de ésta hasta 351°C, se pierde el ligante macrocíclico y un ácido fórmico. A 351°C el residuo es de 61.41% y corresponde a la especie cuasidegradada:  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3\text{CH}_2\text{O}_2$ .

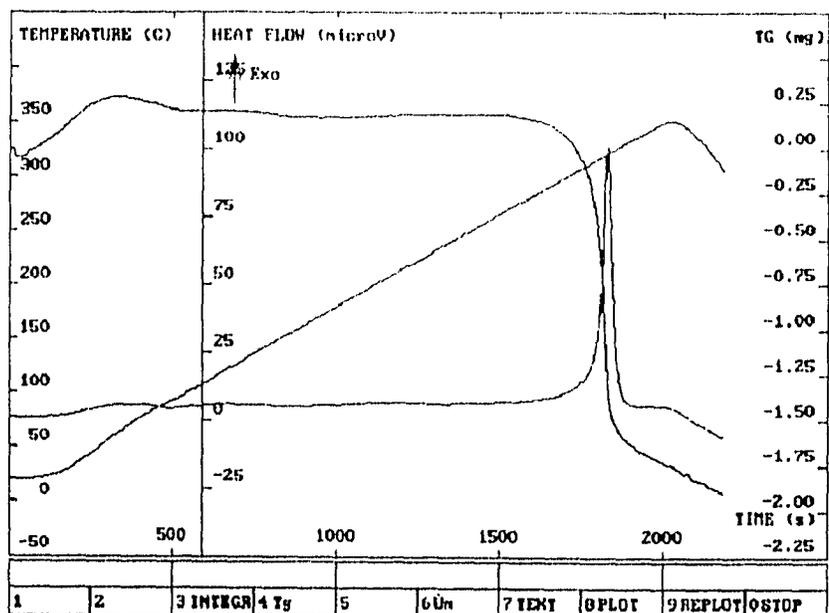


Fig. 4.70.-Diagrama termogravimétrico y diferencial del compuesto polimérico macrocíclico mononuclear de neodimio. (7)

$\text{Eu}[16]-\text{ANO}-\text{N}_4(\text{NO}_3)_3\text{CH}_2\text{O}_2$ . Entre 195 y 350°C, la pérdida en peso corresponde a un ácido fórmico y al ligante [16]-ANO-N<sub>4</sub>. La segunda pérdida entre 350 y 814°C, corresponde a dos ácidos fórmicos y un nitrato y a la descomposición parcial de un NO<sub>3</sub>, posiblemente como NO<sub>2</sub>. El residuo obtenido en este caso es el EuONO<sub>3</sub>. La formulación de este residuo es congruente con lo que se ha reportado en la literatura<sup>49b,173</sup> para procesos de descomposición de nitratos de lantánidos en atmósfera de dióxido de carbono, ya que reportan que en esta atmósfera puede producirse RONO<sub>3</sub>, y si se toma en cuenta que la presencia de fórmicos en nuestros compuestos produce CO<sub>2</sub> durante su descomposición térmica, entonces una vez que se pierde el ligante, el proceso de descomposición del residuo Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·2CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> arriba de 350°C tendrá un patrón de descomposición similar al de las sales de nitratos de lantánidos en atmósfera de CO<sub>2</sub>, por lo tanto el tipo de residuo posiblemente sería similar.

Gd[16]-ANO-N<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>4CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. En la Fig. 4.71, se puede observar que en el proceso de degradación térmica de este complejo se pierde entre 100 - 350°C un ácido fórmico y enseguida el ligante macrocíclico. Entre 350°C y 468°C se pierde un segundo fórmico y entre esta temperatura y 600°C se pierde el tercer ácido fórmico. Arriba de 600°C y hasta 1000°C se observa la pérdida lenta del cuarto fórmico. El residuo a 1000°C corresponde a Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

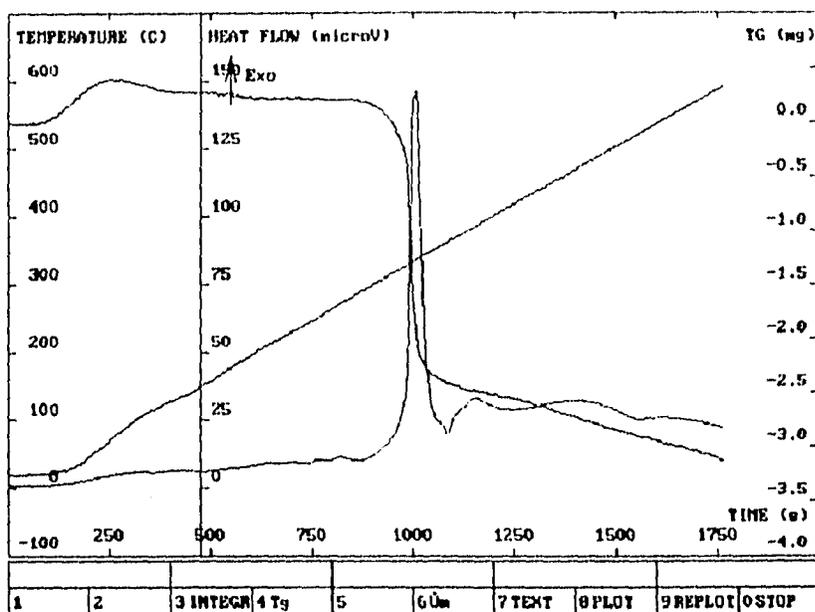


Fig. 4.71.- Diagrama termogravimétrico y diferencial del compuesto polimérico macrocíclico mononuclear de gadolinio. (9)

Er[16]-ANO-N<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. En la Fig. 4.72 se presenta el diagrama térmico de este compuesto (11a). Este sufre cambios de fase antes de perder lentamente el ligante macrocíclico, entre 262 y 319°C. Entre 319 y 919 °C pierde un nitrato y el otro se transforma de tal manera que el residuo es Er-ONO<sub>3</sub>, este tipo de residuo ya se había reportado para complejos de lantánidos con éteres corona y criptandos<sup>49b,173</sup>, con la composición [LnL(NO<sub>3</sub>)<sub>x</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>y</sub>, donde x = 2 ó 3 y y = 0 ó 1. Puede verse en el diagrama térmico como ocurren cambios de fase importantes, los cuales se manifiestan en el térmico diferencial muy claramente. Como ya se mencionó este

compuesto fue el único de todos los preparados que además del ligante macrocíclico sólo contuvo nitratos.

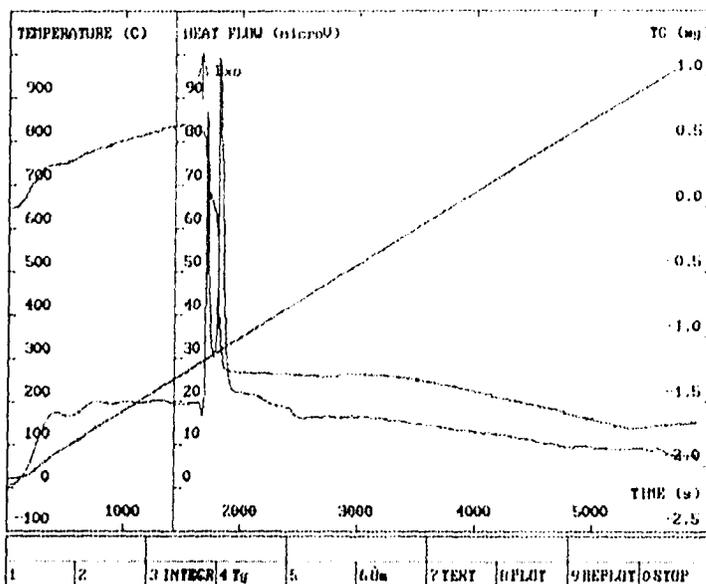


Fig. 4.72. Diagrama termogravimétrico y diferencial del compuesto polimérico macrocíclico mononuclear de erbio. (11a)

El esquema de degradación térmica en los polímeros mononucleares con fórmula mínima muy similares, es básicamente el mismo, sólo en el caso de la presencia de varios acetonitrilos o cuando no hay fórmicos en el compuesto (Figura 4.72), cambia un poco el esquema de degradación. El tipo de residuo a 1000°C encontrado de manera indirecta corroboró la presencia de nitratos coordinados y iónicos en los compuestos. Del compuesto de gadolinio, puede verse que sus tres nitratos por unidad elemental son iónicos, por lo que son los cuatro fórmicos los que completan su esfera de coordinación de cuando menos con un número de coordinación de 8. En el compuesto del erbio, el residuo  $\text{ErO-NO}_3$  indicó que dos nitratos estaban coordinados y uno iónico, lo cual sugiere que cuando menos uno de los nitratos está coordinado bidentadamente, este resultado apoya la asignación de la banda a  $1698 \text{ cm}^{-1}$  en el IR, a nitrato coordinado fuertemente. Estos compuestos presentaron esquemas de degradación térmica sencillos lo cual apoya la existencia de polímeros únicos.

#### 4.4.5.- Conductancias molares.

Las medidas de conductividad a concentración variable en DMSO, se realizó para el complejo polimérico mononuclear de erbio,  $Er[16]-ANO-N_4(NO_3)_3$ .

En el recuadro que se da más adelante se observa que la conductividad molar disminuye al aumentar la concentración del compuesto polimérico. Por esta razón, para poder interpretar los resultados de conductancia molar<sup>161,162</sup>, se calcularon las conductancias molares tomando en cuenta los pesos moleculares de cada uno de los compuestos y se dividieron entre 7 (Tabla 4.11) cada uno.

Este comportamiento ya había sido observado por Bünzli y colaboradores<sup>165a,b,63</sup> como se comentó en la sección 4.3.5. En este trabajo la conductancia molar de  $106 \text{ ohm}^1\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  para la solución más concentrada de  $1.05 \times 10^{-3} \text{ M}$ , es indicativo de que es un electrólito 1:1- 2:1<sup>166</sup>.

Este comportamiento electrolítico puede ser interpretado como que existe un equilibrio entre las especies  $\{[Er(16-ANO-N_4)(DMSO)_2]^{1+}\}$  y  $\{[Er(16-ANO-N_4)(DMSO)_3]^{2+}\}$ . De acuerdo a este resultado, el polímero en solución se solvoliza en DMSO por los nitratos, y son sustituidos por moléculas de ese disolvente en la primera esfera de coordinación del ion lantánido.

También el compuesto de gadolinio(9) se comportó como un electrólito 1:1-2:1 a una concentración de  $1.18 \times 10^{-4} \text{ M}$ .

COMPUESTO	CONCENTRACION (M)	CONDUCTANCIA MOLAR EN DMSO; $\Lambda_M \text{ ohm}^1 \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
$[Er[16]-ANO-N_4(NO_3)_3]$	$2.38 \times 10^3$	275
	$2.22 \times 10^4$	142
	$1.05 \times 10^3$	106

#### 4.4.6.- Espectroscopía de RMN de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$ .

##### 4.4.6.1.-Caracterización de los complejos mononucleares

La integración de los espectros de rnm de los compuestos poliméricos mononucleares, se integraron a partir de la unidad elemental (fórmula mínima) como en el caso de los dinucleares (sección 4.3.6). Como todos los compuestos se disolvieron en  $^2\text{H}_6$ -DMSO, también se observó el singulete correspondiente de los hidrógenos residuales y la señal del agua absorbida apareció a 3.36 ppm; la existencia de éstos siempre se tuvieron en cuenta para las integraciones de las señales y las asignaciones.

Es conveniente notar que para integrar y asignar los hidrógenos de los metilenos-alfa en los compuestos, se tomaron en cuenta las inflexiones en la integral entre 2.95 y 3.75 ppm y con base a que la señal del agua es un singulete, las señales complejas en esta región se asignaron a los protones alfa del macrociclo.

En la Tabla 4.13 y la 4.14 se dan las asignaciones de las resonancias protónicas y C-13 respectivamente.

$\text{Nd}(16\text{-ANO-N}_4)(\text{NO}_3)_3\text{CH}_2\text{O}_2$ . En la Fig. 4.73, se muestra el espectro protónico del compuesto mononuclear de neodimio, (7) y en la Tabla 4.13 se dan las asignaciones. El espectro es bastante definido. Los multipletes observados entre 1.45 y 1.90 ppm integran para los ocho protones metilénicos-beta, no equivalentes del macrociclo coordinado. Centrado a 1.95 hay una señal que integra para tres protones que se han asignado a los hidrógenos de los OH de los tres ácidos fórmicos presentes en el compuesto. A 2.07 ppm se observa un singulete muy intenso que integra para un hidrógeno de 1NH del macrociclo. A 2.48 ppm se observa un singulete que integró para 2NH del macrociclo y entre 2.95 y 3.30 ppm las señales integran para 14 protones de los metilenos en posición alfa del macrociclo; entre 3.40 y 3.70 ppm se observan señales poco definidas y que integran también para dos protones en posición alfa, lo que muestra que también en el compuesto los metilenos-alfa no son equivalentes.

Centrado a 8.04 ppm se encuentra una señal multiplete sencilla y algo ancha que integra para 4 protones, tres de éstos, son protones metínicos de los ácidos fórmicos y el restante se asignó a un NH del macrociclo del compuesto. Es importante indicar aquí que el desplazamiento importante del orden de 5 ppm de 1NH a bajo campo puede ser consecuencia de la formación de pares-iónicos entre los nitratos que no están coordinados (mínimo uno, sección 4.4.5) y la molécula misma.

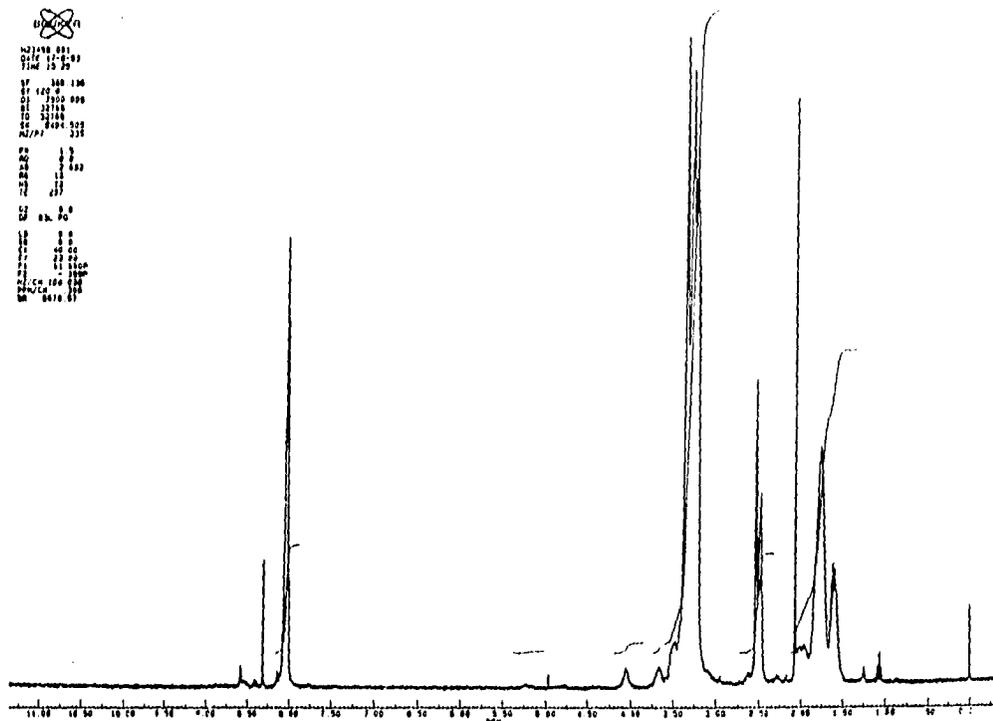


Fig. 4.73.- Espectro de RMN<sup>1</sup>H del compuesto polimérico macrocíclico mononuclear de neodimio en <sup>2</sup>H<sub>2</sub>-DMSO a 300 K. (7)

En la Fig. 4.74, en la parte inferior, se muestra el espectro de <sup>13</sup>C del compuesto mononuclear de neodimio y en la Tabla 4.14 las asignaciones de los carbonos. Como se ve en el espectro no hay una sola línea por donde aparecen los carbonos-beta en el ligante libre (alrededor de 28 ppm), sino multiples que indican que en el compuesto de neodimio los carbonos-beta no son equivalentes. Lo mismo ocurre con los carbonos-alfa (alrededor de los 48 ppm en ligante libre). Un singulete con más de una línea, aparece entre 162 y 163

ppm corresponde a los carbonos metínicos de los tres ácidos fórmicos que contiene el compuesto.

Con la finalidad de comprobar la presencia de los ácidos fórmicos (sus metinos) y la ausencia o presencia de metilos (de posibles acetonitrilos), así como ubicar bien en el espectro de carbono-13, la posición de los metilenos del macrociclo en los compuestos, se obtuvo el espectro mediante la técnica de mejoramiento de señal DEPT (Distortionless Enhancement Polarization Transfer), donde los protones metinos son aquellos que aparecen positivamente es decir están orientados hacia arriba y también hacia arriba se orientan los metilos; los metilenos aparecen negativamente, esto es se orientan hacia abajo. En la parte superior de la Fig. 4.74 se muestra el espectro DEPT del compuesto de neodimio y puede verse que sólo presenta metilenos y metinos.

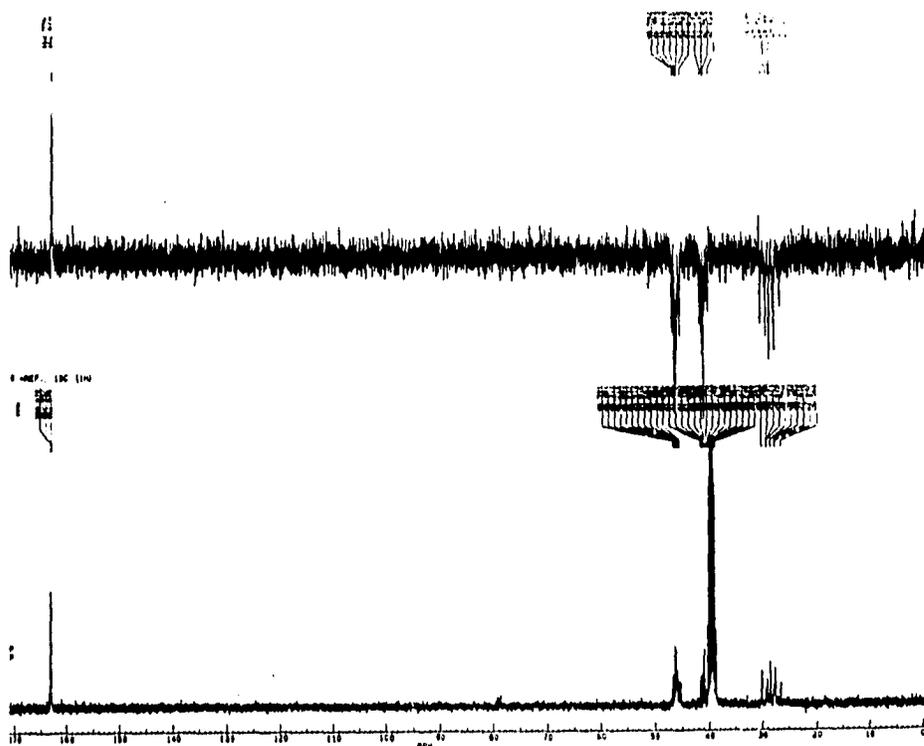


Fig. 4.74.- Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del compuesto polimérico macrocíclico mononuclear de neodimio en  $^2\text{H}_1$ -DMSO a 300 K. (7)

El intercambio con  $\text{D}_2\text{O}$ , desplazó 0.2 ppm hacia campo bajo la señal del agua absorbida en el DMSO, (Figura 4.75), pero no

las protones amínicos. Sin embargo, con el intercambio desaparecen dos protones que habían sido asignados a los OH de dos ácidos fórmicos. De acuerdo a la integración hay un protón en la región de los metilenos alfa, que correspondería al hidrógeno de un OH de un ácido fórmico, y que antes del intercambio aparecía en la región de los protones beta, pero los protones OH de los otros dos ácidos fórmicos desaparecen, posiblemente se desplazaron hacia la región del agua absorbida en el  $^2\text{H}_6$ -DMSO.

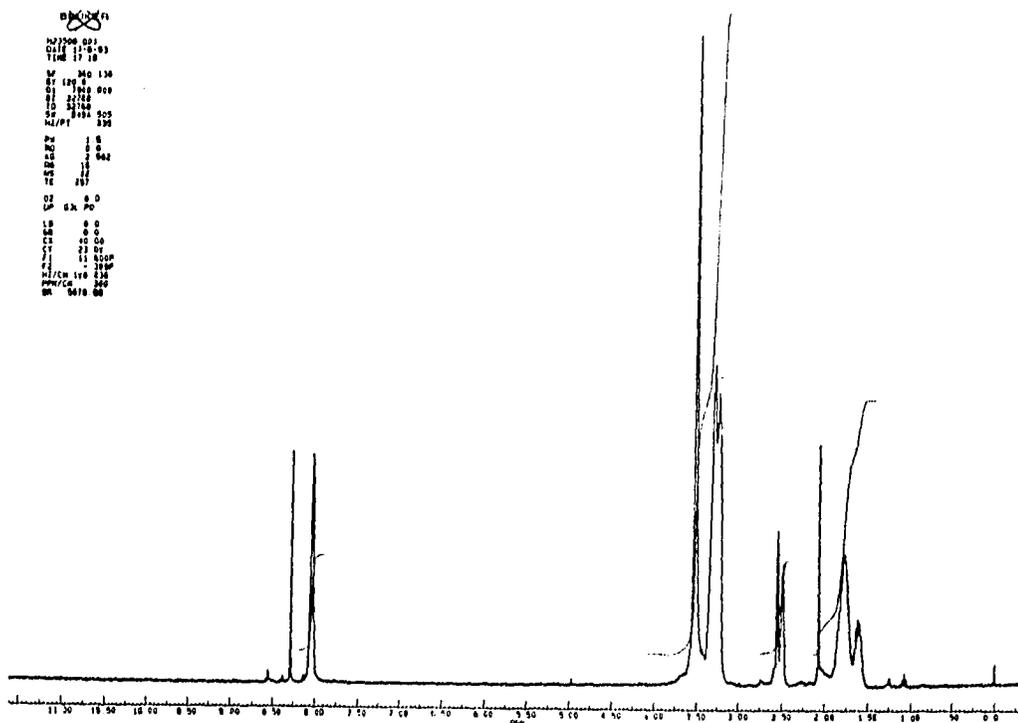


Fig. 4.75.- Espectro de RMN<sup>1</sup>H del compuesto polimérico macrocíclico mononuclear de neodimio en  $^2\text{H}_6$ -DMSO, intercambiado con  $\text{D}_2\text{O}$  a 300 K.

$\text{Eu}(16\text{-ANO-N}_4)(\text{NO}_3)_3\text{3CH}_2\text{O}_2$ .- En la Fig. 4.76, se muestra el espectro protónico de este compuesto y es muy similar al de neodimio (7). La diferencia principal con respecto a este último es que en el del europio (8), los cuatro NH del macrociclo aparecen en cuatro posiciones diferentes en el espectro y en el del neodimio en tres posiciones. La integración en la región de 1.40 a 1.90 ppm, corresponde también para ocho protones metilénicos-beta del macrociclo. Los tres OH de los ácido fórmicos también aparecen en la

misma posición que en el compuesto (7), centrada a 1.95 ppm. A 2.05 ppm se encuentra un singulete poco definido que integra para un protón NH, y a 2.10 aparece uno muy intenso también asignado a otro protón NH. A diferencia del compuesto de neodimio, en este compuesto no aparece señal de -NH centrado a 2.45 ppm. Sin embargo, la región de 3.0 a 3.35 es más compleja que la del compuesto (7) y este multiplete complejo integra para 15 protones, 14 de los metilenos-alfa y un NH. La región de 3.45 a 3.80 integra para dos protones correspondientes al metileno- alfa. La señal centrada a 8.04 ppm integra para 4 protones que corresponden a tres protones metínicos de los ácidos fórmicos y un NH.

En la Fig. 4.77, se muestra en la parte inferior, el espectro de  $^{13}\text{C}$  del compuesto mononuclear de europio. A este compuesto también se le realizó DEPT y ambos espectros son muy similares a los de su homólogo de neodimio.

Con respecto al intercambio con  $\text{D}_2\text{O}$ , se encontró que los protones amínicos, (Figura 4.78), no sufrían cambio alguno con respecto a la muestra sin deuterar, pero dos protones OH de dos ácidos fórmicos sí se desplazaban hacia la región de los protones metilénicos-alfa, mientras que el otro conservaba su posición a 1.95 ppm.

$\text{Gd}(\text{16-ANO-N}_4)(\text{NO}_3)_2(\text{CHO}_2)_2\text{CH}_3\text{CN}$ . En la Figura 4.79, se muestra el espectro del compuesto mononuclear de gadolinio (9b) y como era de esperarse dada la naturaleza paramagnética del gadolinio y su tiempo de relajación, el espectro no se define. Sin embargo, se logran distinguir las regiones donde generalmente aparecen los protones de metilenos beta y alfa del macrociclo, los NH, y los metinos de los formiatos o ácidos fórmicos; en los espectros de los otros compuestos mononucleares (7) y (8) ya mencionados. No se encontraron los protones metilos de los acetonitrilos posiblemente se desplazaron fuera del campo estudiado.

$\text{Tb}(\text{16-ANO-N}_4)(\text{NO}_3)_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{CH}_3\text{CN}$ . En la Figura 4.80, se muestra el espectro de este compuesto (10). La característica principal y que marca una diferencia importante entre éste y los compuestos (7), (8) y (9b) es 1) los metilenos del

Tabla 4.13.- Resonancias magnéticas protónicas (ppm) a 360.1 MHz de los complejos poliméricos macrocíclicos mononucleares de lantánidos formados con el ligante [16]-ANO-N<sub>4</sub> en <sup>2</sup>H<sub>6</sub>-DMSO a 300 K.

COMPUESTOS	-CH <sub>2</sub> - beta	-CH <sub>2</sub> - alfa	- NH sin intercambio con D <sub>2</sub> O	- NH con intercambio con D <sub>2</sub> O.	HCOOH	HCOH
(7)	1.61, 1.75	3.23 3.30 3.40-3.70	2.07 2.45 8.04 <sup>*</sup>	2.07 2.45 8.04	1.95	8.04 <sup>**</sup>
(8)	1.60, 1.77	3.0-3.35 3.45-3.80	2.05 2.07 2.9-3.35 <sup>**</sup> 8.04 <sup>*</sup>	2.05 2.07 2.9-3.35 <sup>**</sup> 8.04	1.95	8.04 <sup>**</sup>
(9b)	0.95-2.37	2.30-4.50	posición indefinida			7.50-8.95
(10)	1.71, 2.08	3.28 3.33 3.60-3.90	2.01 3.46 8.62	3.45 8.59	4.08	8.19 8.29
(11)	1.60, 1.72, 1.90, 2.05 2.20	3.30, 3.63, 3.70, 3.75	2.55 8.56			8.30 8.30

\* NH en la región de los metinos, \*\*, NH en la región de metilenos alfa.

Tabla 4.14.- Resonancias magnéticas de C-13 (en ppm) a 90.6 MHz de los complejos poliméricos macrocíclicos mononucleares de lantánidos formados con el ligante [16]-ANO-N<sub>4</sub> en <sup>2</sup>H<sub>6</sub>-DMSO a 300 K.

COMPUESTO	Carbono- beta	Carbono-alfa	HCOOH	HCOO
(7)	30.05, 29.08, 28.56, 28.49, 28.40, 27.89, 27.65, 26.55	45.26, 45.82, 45.91, 46.04, 46.21, 46.48, 46.59	163 162.87	
(8)	30.20, 29.20, 28.71, 28.63, 28.55, 27.96, 27.81, 26.69	45.94, 46.16, 46.33, 46.71	162.82	
(11)	25.46, 20.60, 18.46	47.73, 50.39 55.68		153.40

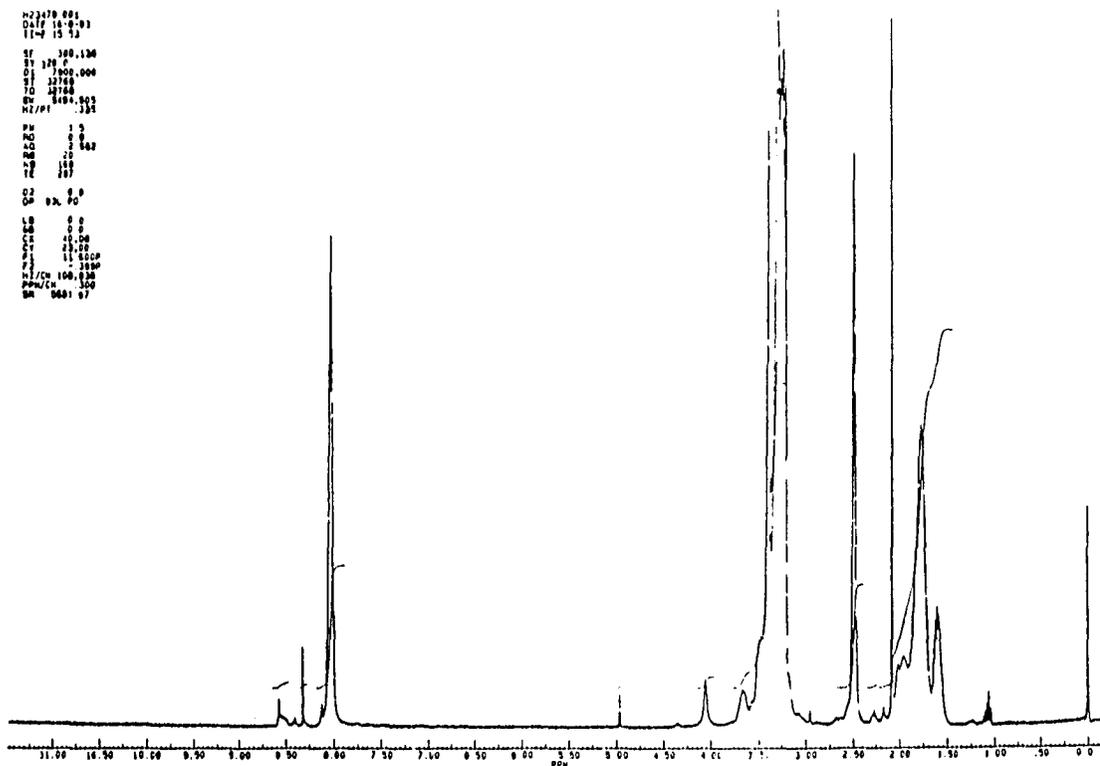


Fig. 4.76.- Espectro de RMN <sup>1</sup>H del compuesto polimérico macrocíclico mononuclear de europio en <sup>2</sup>H<sub>2</sub>-DMSO a 300 K. (g)

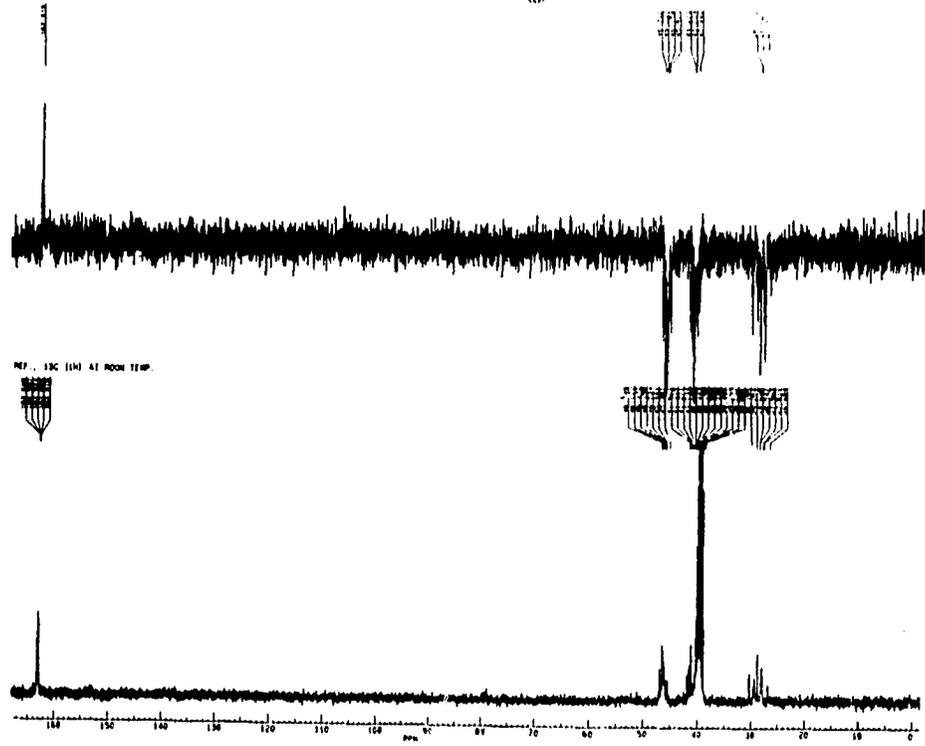


Fig. 4.77.- Espectro de RMN de <sup>13</sup>C del compuesto polimérico macrocíclico mononuclear de europio en <sup>2</sup>H<sub>2</sub>-DMSO a 300 K. (g)

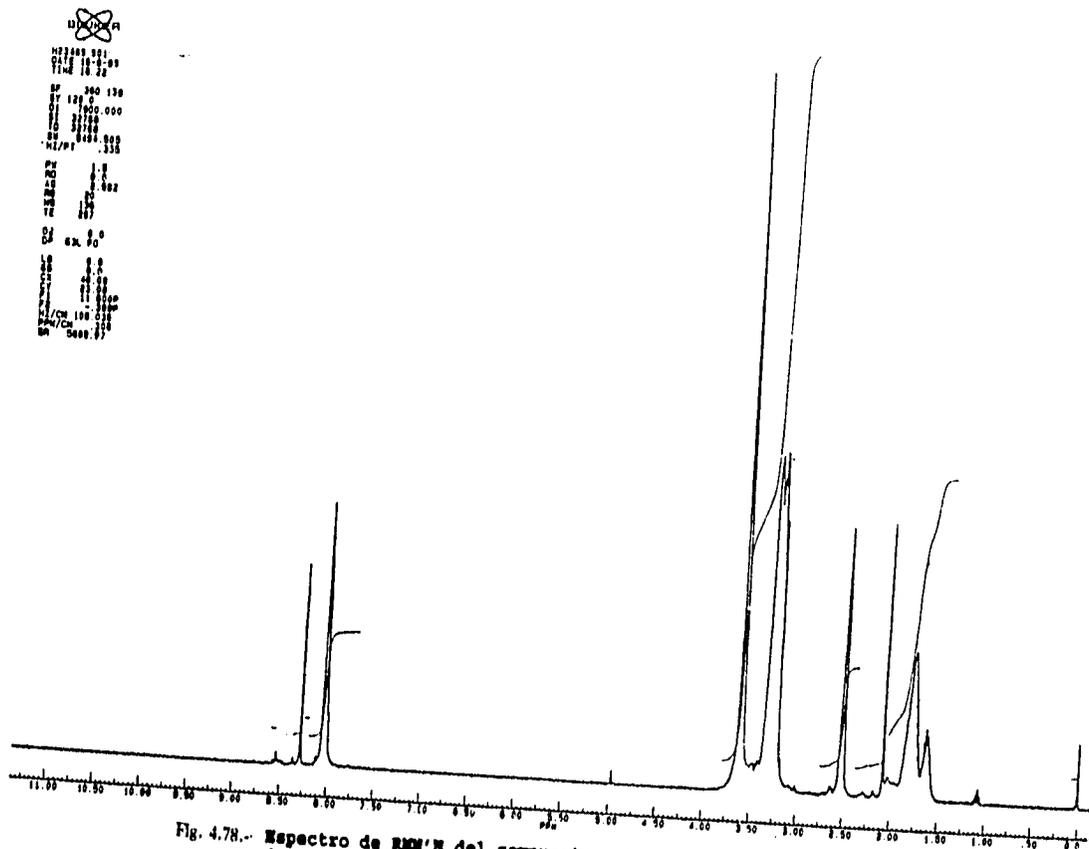


Fig. 4.78.- Espectro de RMN<sup>1</sup>H del compuesto polimérico macrocíclico mononuclear de europio en <sup>2</sup>H<sub>2</sub>-DMSO, intercambiado con D<sub>2</sub>O a 300 K.

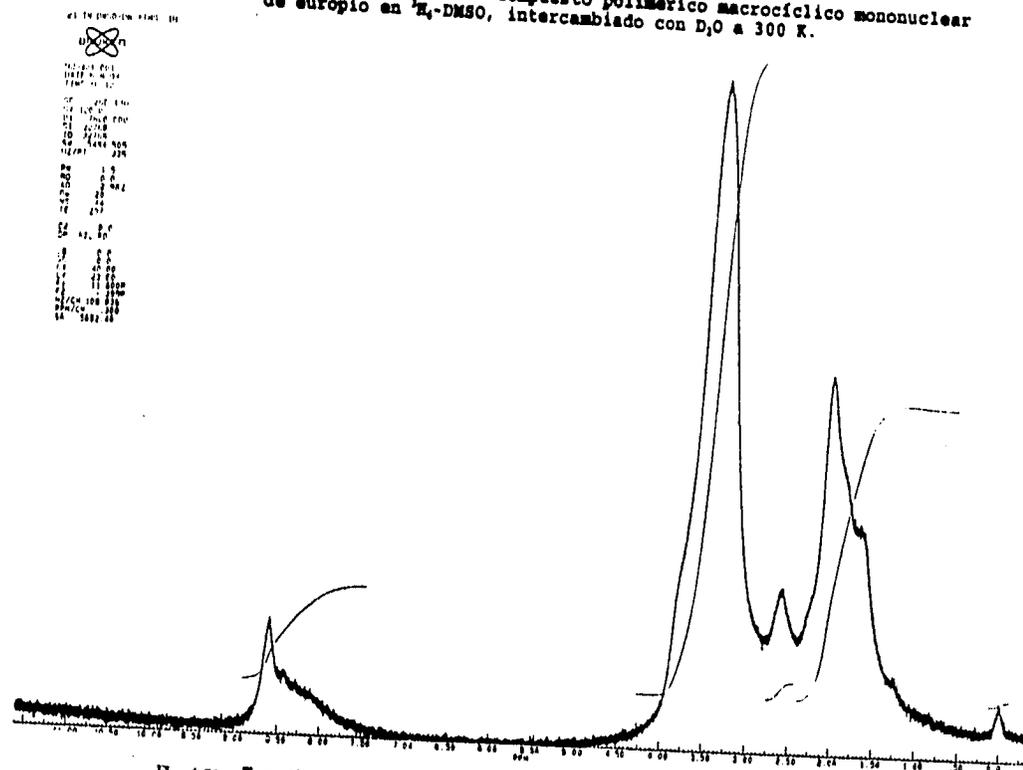


Fig. 4.79.- Espectro de RMN<sup>1</sup>H del compuesto polimérico macrocíclico mononuclear de gadolinio en <sup>2</sup>H<sub>2</sub>-DMSO a 300 K. (9)

macrociclo no son equivalentes, ya que el efecto del paramagnetismo del ion central los separa, 2) El NH que comúnmente aparece alrededor de 8 ppm por desplazamiento químico está adicionalmente desplazado 0.5 ppm hacia campo bajo, por efecto del paramagnetismo del ion metálico, 3) la señal intensa a 4.04 ppm y que integró para dos protones, parecen corresponder a los OH de los ácidos fórmicos, 4) El doblete que se observa entre y 8.20 ppm, y que indica que los protones metínicos corresponden a dos ácidos fórmicos no equivalentes. Las integraciones de las señales corresponden a los hidrógenos del compuesto, y en la *Tabla 4.13* se dan las asignaciones correspondientes.

No se observaron los tres protones metilo del acetonitrilo, los cuales posiblemente fueron desplazados fuera del campo estudiado, por efecto del paramagnetismo del ion central. El intercambio con D<sub>2</sub>O provoca una disminución importante de la señal intensa centrada a 4.04 ppm que integraba para dos protones OH de los ácidos fórmicos por lo que no se integró.

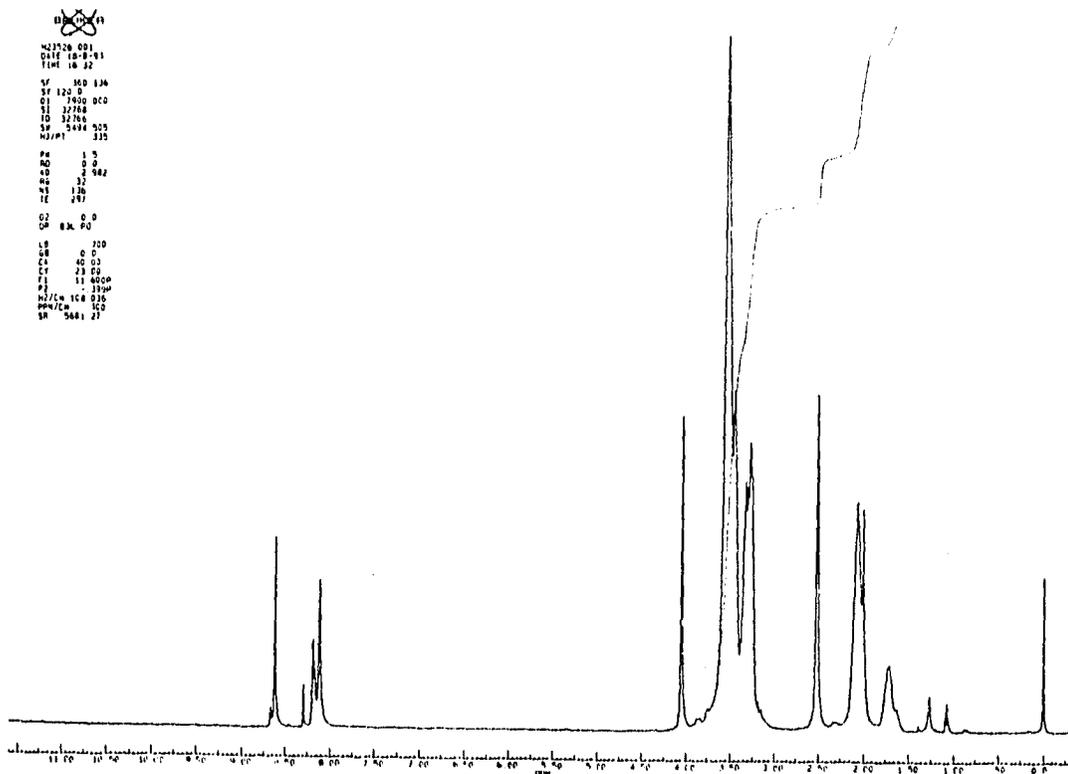


Fig.4.80.- Espectro de RMN<sup>1</sup>H del compuesto polimérico macrocíclico mononuclear de terbio en <sup>2</sup>H<sub>6</sub>-DMSO a 300 K. (10)

Las integraciones de los hidrógenos metilénicos corresponden a los del macrociclo y el NH que aparecía a 2.01 ppm se desplazó hacia la región de los metilenos-alfa. Las señales de los protones metinos de los dos ácidos fórmicos entre 8.0 y 8.25 ppm y el centrado a 8.59 ppm (1 NH) permaneció casi inalterado.

$Er(16\text{-ano-N}_4)(NO_3)_2CHO_2$ . En la Figura 4.81 se da el espectro del compuesto mononuclear de erbio; a diferencia de los espectros de los otros compuestos, este espectro muestra desdoblamientos tales que puede verse con bastante precisión cada uno de los metilenos e inclusive un metileno con sus dos protones no equivalentes. En el caso de los protones de los metilenos alfa se nota también la no equivalencia de estos. Así al integrar en la región donde aparecen los metilenos en posición beta, entre 1.35 ppm y 2.35 ppm la integración corresponde a ocho protones; los protones no equivalentes del mismo metileno son singuletes centrados a 1.72 ppm y 1.90 y

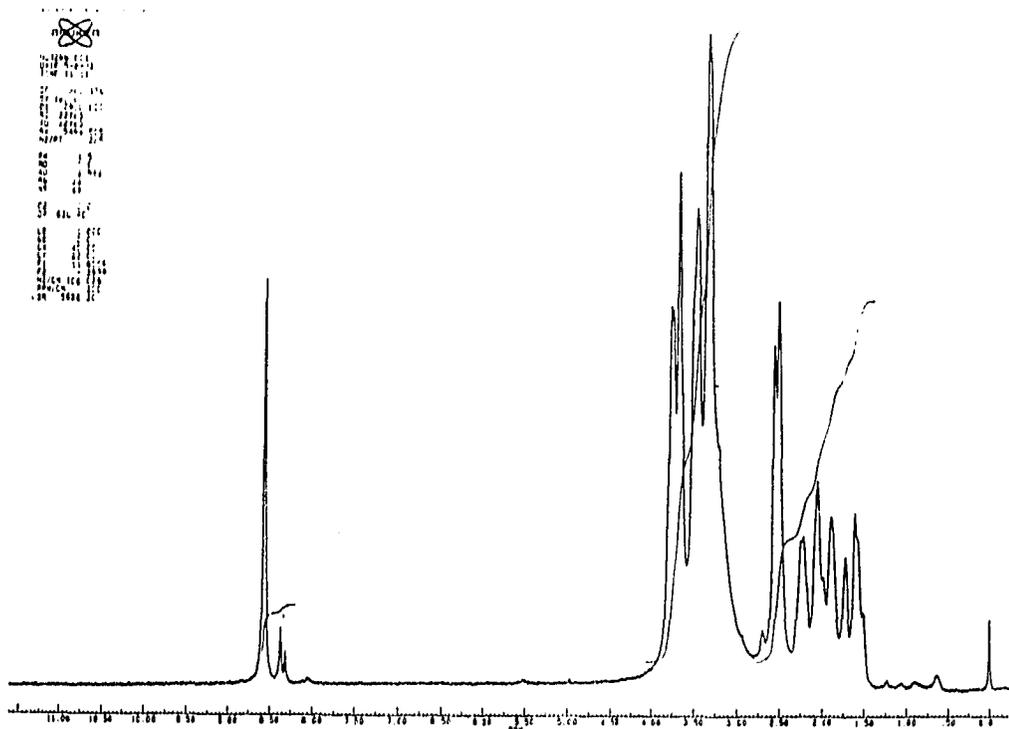


Fig. 4.81 Espectro de  ${}^1H$  NMR del compuesto polimérico macrocíclico mononuclear de erbio en  ${}^2H_6$ -DMSO a 300 K. (II)

cada uno integra para un protón de ese metileno; las tres señales de los metilenos con protones equivalentes son dobletes y tripletes poco resueltos. En esta región los cuatro metilenos- beta no son equivalentes. El pico centrado a 2.55 integra para 2 protones que se asignaron a dos NH del macrociclo. Entre 2.75 y 3.40 ppm se observa una señal que integra para 10 protones y que corresponden a cinco metilenos alfa del macrociclo, entre 3.57 y 4.40 se observa una señal que integra para seis protones correspondientes a tres metilenos-alfa. Entre 8.25 y 8.45 ppm se observa un doblete que integra para un protón de un formiato. El singulete ancho entre 8.45 y 8.75 ppm integra para dos protones, que se asignaron a 2 NH. La presencia de NH en esta posición es el resultado del efecto del paramagnetismo del erbio sobre los protones NH del macrociclo que se desplazan en el complejo, 6 ppm a campo bajo.

En la Figura 4.82 se muestra en la parte inferior, el espectro de  $^{13}\text{C}$  del compuesto mononuclear de erbio.

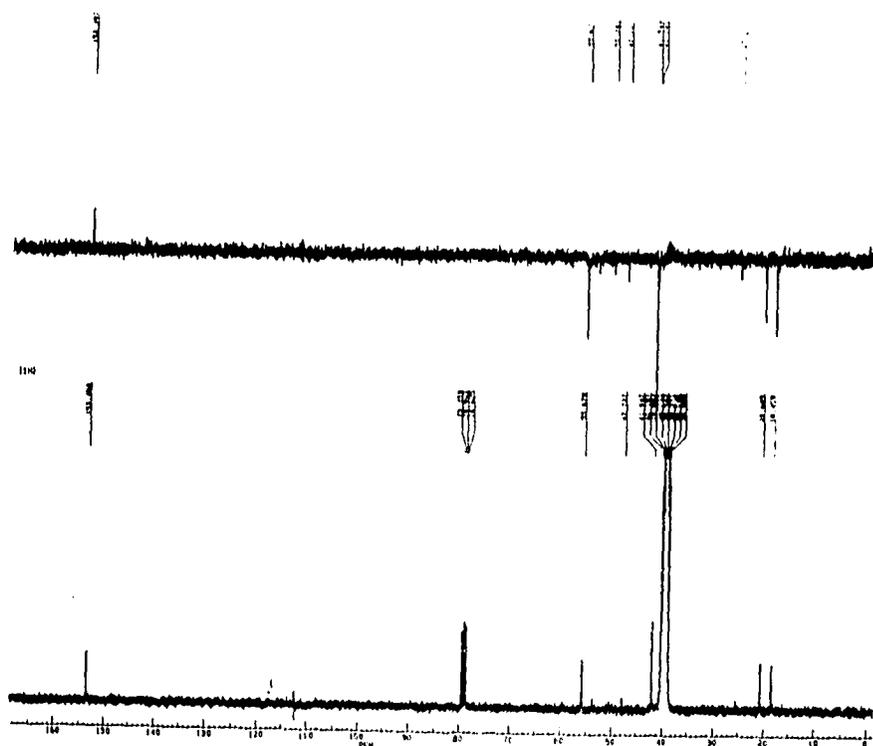


Fig. 4.82.- Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del compuesto polimérico macrocíclico mononuclear de erbio en  $^2\text{H}_2\text{-DMSO}$  a 300 K. (11)

En la *Tabla 4.13* se dan sus asignaciones. Como puede verse hay tres tipos de carbonos- beta marcadamente no equivalentes y desplazados hacia campo alto y cuatro tipos de carbono-alfa también no equivalentes y desplazados que pero hacia bajo. DEPT aparte de que permitió distinguir perfectamente los metilenos no equivalentes beta y alfa, permitió comprobar lo que ya se había observado por IR, y es que en este compuesto existe un formiato coordinado y no un fórmico que como ya se vio es lo que se encuentra en los compuestos de neodimio y europio. Este formiato neutraliza una carga del ion metálico y esta coordinado fuertemente a él por lo cual aparece a 153 ppm, esto es, desplazado 10 ppm a campo alto, con respecto a los fórmicos coordinados en los compuestos de neodimio y europio.

Las características de los espectros de resonancia protónica y de carbono-13, de los compuestos poliméricos macrocíclicos mononucleares pusieron de manifiesto varios aspectos importantes 1) son compuestos de coordinación ya que la interacción del ion lantánido con el macrociclo, cambió completamente las características espectrales en rnm de hidrógeno y carbono-13 del ligante libre, 2) en los compuestos de neodimio (7) y del europio (8) el desplazamiento de NH a la región donde aparecen los protones metínicos haciendo ligeramente compleja la señal, son consecuencia del efecto de par-iónico<sup>189,198</sup> ya que estos compuestos presentan cuando menos un nitrato iónico por unidad elemental. En el caso del compuesto de terbio (10), donde la señal NH está desplazada a campos más bajos que el que provoca el par-iónico, indica un efecto extra que es del paramagnetismo del ion. Sin embargo, en el caso del compuesto de erbio (11) el desplazamiento de los NH es debido sólo al paramagnetismo del metal, ya que este compuesto se comporta como no electrólito inclusive en agua, por lo que no se puede esperar efecto de par-iónico sobre las aminas. En la región de los metilenos alfa y beta la posición y número de NH en la región abajo de 3.5 ppm fueron característicos para cada ion metálico.

Se concluye entonces, por un lado que la rnm protónica y de

En la *Tabla 4.13* se dan sus asignaciones. Como puede verse hay tres tipos de carbonos- beta marcadamente no equivalentes y desplazados hacia campo alto y cuatro tipos de carbono-alfa también no equivalentes y desplazados que pero hacia bajo. DEPT aparte de que permitió distinguir perfectamente los metilenos no equivalentes beta y alfa, permitió comprobar lo que ya se había observado por IR, y es que en este compuesto existe un formiato coordinado y no un fórmico que como ya se vio es lo que se encuentra en los compuestos de neodimio y europio. Este formiato neutraliza una carga del ion metálico y esta coordinado fuertemente a él por lo cual aparece a 153 ppm, esto es, desplazado 10 ppm a campo alto, con respecto a los fórmicos coordinados en los compuestos de neodimio y europio.

Las características de los espectros de resonancia protónica y de carbono-13, de los compuestos poliméricos macrocíclicos mononucleares pusieron de manifiesto varios aspectos importantes 1) son compuestos de coordinación ya que la interacción del ion lantánido con el macrociclo, cambió completamente las características espectrales en rmn de hidrógeno y carbono-13 del ligante libre, 2) en los compuestos de neodimio (7) y del europio (8) el desplazamiento de NH a la región donde aparecen los protones metínicos haciendo ligeramente compleja la señal, son consecuencia del efecto de par-iónico<sup>189,198</sup> ya que estos compuestos presentan cuando menos un nitrato iónico por unidad elemental. En el caso del compuesto de terbio (10), donde la señal NH está desplazada a campos más bajos que el que provoca el par-iónico, indica un efecto extra que es del paramagnetismo del ion. Sin embargo, en el caso del compuesto de erbio (11) el desplazamiento de los NH es debido sólo al paramagnetismo del metal, ya que este compuesto se comporta como no electrólito inclusive en agua, por lo que no se puede esperar efecto de par-iónico sobre las aminas. En la región de los metilenos alfa y beta la posición y número de NH en la región abajo de 3.5 ppm fueron característicos para cada ion metálico.

Se concluye entonces, por un lado que la rmn protónica y de

carbono-13 permitió caracterizar confiablemente estos compuestos y por el otro, que el alcance del efecto del paramagnetismo del ion sobre la posición de los protones en rnm e inclusive de carbono-13 en compuesto de coordinación de lantánidos, está intrínsecamente relacionado con el arreglo estructural de la molécula, y se manifiesta a nivel macromolecular, como es el caso de estos polímeros.

Algo interesante e importante de mencionar aquí es la diferencia marcada entre los espectros de rnm de los compuestos (M) y de los (D), principalmente entre el del compuesto mononuclear de neodimio (7) (Fig. 4.73,) y el del dinuclear de neodimio (1) (Fig. 4.17), y entre el del mononuclear de terbio (10), (Fig. 4.80) y el del dinuclear de terbio (4) (Fig. 4.22), lo cual no sólo indica la diferencia química entre ellos, sino el efecto de la interacción magnética entre los iones metálicos en los compuestos (D), que finalmente afecta la rnm de esos compuestos.

#### 4.4.6.2.-Estudio de RMN a temperatura variable.

Con este estudio lo que se pretendía era saber si el compuesto sufría cambios conformacionales por efecto de la temperatura o no. Con esta finalidad la temperatura se fue incrementando de 10°C en 10°C hasta llegar a 70, 80 ó 100°C, según el caso. En la Tabla 4.15, se dan las asignaciones de las señales de los espectros.

*Nd(16-ano-N<sub>4</sub>)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>3CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y Eu(16-ano-N<sub>4</sub>)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>3CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*

Los espectros de los compuestos de neodimio, Figura 4.83 y europio a 70°C son prácticamente los mismos.

Los cambios principales observados con respecto al espectro obtenido a temperatura ambiental fue en la región de los metilenos-alfa y la posición de los NH que sufrieron desplazamientos el primero a campo alto y el segundo a campo bajo. Esto indica cambios conformacionales en la molécula ya que al registrar nuevamente los espectros una vez que las soluciones alcanzaron la temperatura ambiental, éstos fueron iguales a los obtenidos antes del calentamiento.

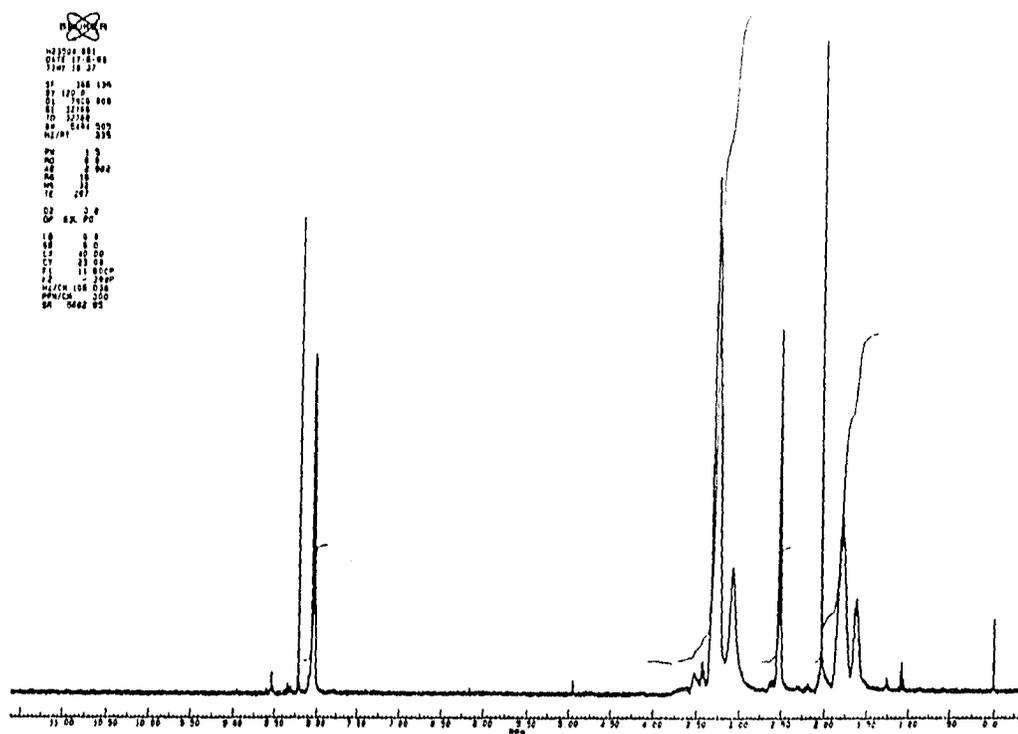


Fig. 4.83.- Espectro de RMN'H del compuesto polimérico macrocíclico mononuclear de neodimio en  $D_6$ -DMSO a 343 K. (7)

$Gd(16-ANO-N_4)(NO_3)_2(CHO_2)_2CH_3CN$ . Este compuesto de gadolinio (**9b**), se calentó hasta 100°C inclusive, Figura 4.84, y se vio que el calentamiento favorecía la resolución del espectro. Por lo que aparte de observar el efecto de la temperatura en el cambio conformacional de la molécula, las integraciones y asignaciones se hicieron con más confianza. Así, en la región de los metilenos beta las señales integraron para ocho protones del macrociclo y dos más que se asignaron a dos NH. A 2.63 se observa un singulete que corresponde a 1NH. En la primera región de los metilenos- alfa las señales integran para 11 protones metilénicos alfa y enseguida enmascarado en la señal del agua se encuentra un protón más, en la segunda a campo más bajo, la señal integra para 3 protones metilenos alfa. Los cambios importantes en el espectro a 100°C, también son indicios de cambios conformacionales en el compuesto.

$Tb(16-ANO-N_4)(NO_3)_3CH_2O_2CH_3CN$ . A 70°C, las señales de los protones de los metilenos en posición alfa del macrociclo son los únicos que sufren cambios importantes con respecto al



obtenido a temperatura ambiental. En la Figura 4.85, puede verse que aquellos se ven mejor ya que la señal de agua absorbida se desplaza a campo alto (0.33 ppm unidades). Este espectro con respecto a los de los compuestos de neodimio y europio a la misma temperatura muestra que los metilenos-alfa son menos equivalentes. A esta temperatura hay cambios conformacionales que se reflejan en la posición de los metilenos directamente unidos a los NH con los cuales el centro metálico se coordina.

*Er(16-ANO-N<sub>4</sub>)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHO<sub>2</sub>*. -A 70°C el espectro (Fig. 4.86) de este compuesto muestra a los metilenos alfa y beta mucho más separado que el obtenido a 27°C y para un metileno en particular la no equivalencia o equivalencia de sus protones se manifestaron claramente. Los NH a esta temperatura no cambiaron de posición con respecto a la que tenían antes del calentamiento, sólo que en el caso de los ubicados a 2.54 ppm su señal singulete se separó mejor de la señal correspondiente a los protones residuales del <sup>3</sup>H<sub>6</sub>-DMSO.

En todos los compuestos, estos cambios en los espectros por efecto de la temperatura son consecuencia de cambios conformacionales, por lo que se reflejan principalmente en los metilenos-alfa directamente enlazados a los grupos NH donadores. En los compuestos más paramagnéticos, el del terbio (10) y del erbio (11), no se nota un efecto adicional en la posición de los NH a esa temperatura, por lo que estos cambios conformacionales tienen que ver necesariamente con otros arreglos moleculares en el polímero en solución.

Por otro lado, es conveniente señalar el alto grado de estabilidad térmica de estos compuestos en solución, ya que sus espectros de rmn definitivamente no cambian cuando se obtienen nuevamente después de enfriarlos.

Estos resultados aunados a los obtenidos durante la caracterización por rmn (ya discutidos, sección 4.4.6.1), son evidencias de la existencia de compuestos de coordinación donde las unidades elementales son estructuras moleculares asimétricas que extienden sus propiedades al polímero.

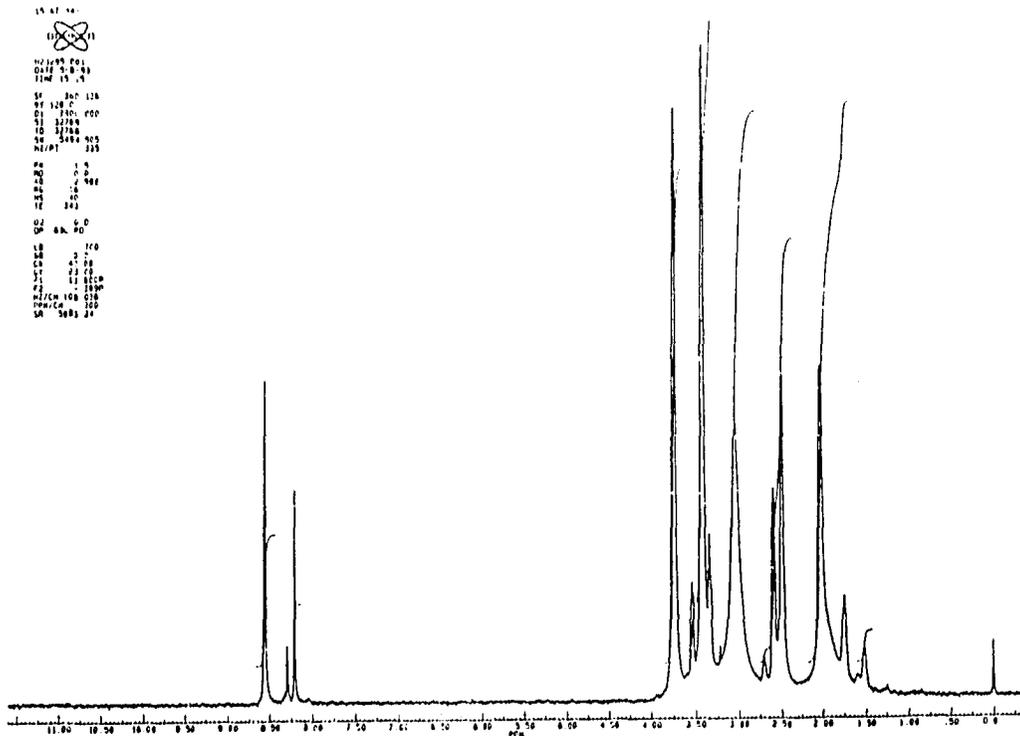


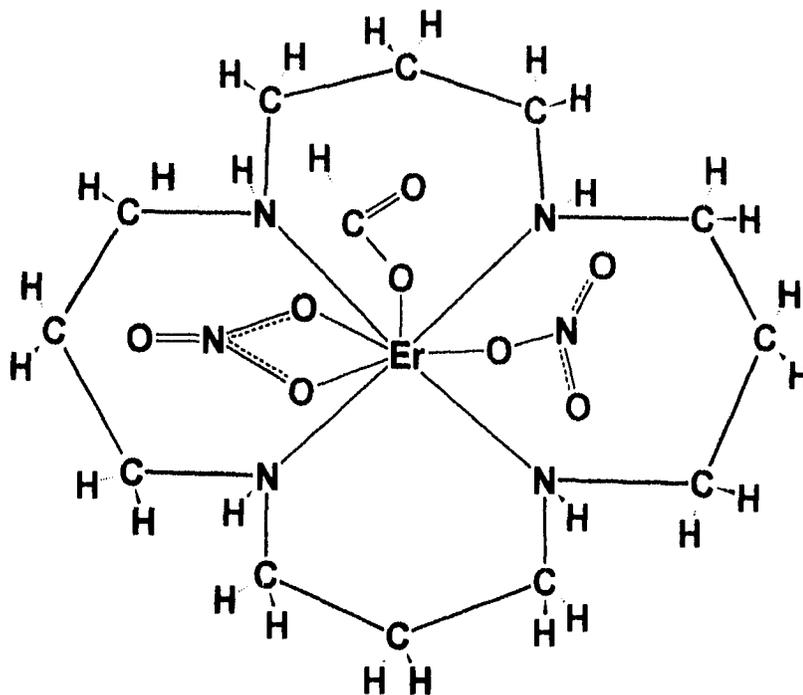
Fig. 4.06.- Espectro de RMN<sup>1</sup>H del compuesto polimérico macrocíclico mononuclear de erbio en <sup>2</sup>H<sub>6</sub>-DMSO a 343 K. (11)

Tabla 4.15.- Resonancias magnéticas protónicas (en ppm) a 360.1 MHz de los complejos poliméricos macrocíclicos mononucleares de lantánidos formados con el ligante [16]-ANO-N<sub>4</sub> en <sup>2</sup>H<sub>6</sub>-DMSO a 343 K\*.

COMPUESTOS	-CH <sub>2</sub> - beta	-CH <sub>2</sub> - alfa	- NH	HCOOH	HCOH
(7)	1.63, 1.75	3.05, 3.23 3.35-3.85	2.07 8.04**	1.95	8.04
(9b)*	1.25, 1.63 1.70, 1.83 2.05**	2.94, 3.25 3.50, 3.75	2.05** 2.63 8.52 8.63	indefi nido	8.10 8.35
(10)	1.67, 2.05	3.25, 3.43 3.52, 3.72	2.05 3.15-3.35 8.55	1.95	8.10 8.20
(11)	1.52, 1.76 2.03	3.04, 3.34 3.55, 3.75	2.54 8.57		8.20 8.30

\* Compuesto de gadolinio (9b) a 373 K ; \*\* singulete de los NH englobados en estas señales.

En la Figura 4.87 se muestra la estructura molecular desarrollada, propuesta para la unidad elemental del polímero del compuesto de erbio (11).



#### 4.4.7. - Visualización computacional de la molécula mononuclear de erbio.

La modelación computarizada de la unidad elemental de los compuestos poliméricos mononucleares, resultó necesaria por todo lo ya expuesto, y se empleó el programa Unichem para lograr la construcción de la molécula que se da en la Figura 4.87a. Puede verse que en esta molécula el arreglo estructural, deja a los grupos nitratos y del formiato orientados de manera tal, que se favorece la polimerización al través de éstos. Además, complementa la propuesta que surgió de los estudios de *rmn*, de que la molécula tiene baja simetría. Desafortunadamente en este caso, no contamos con los parámetros estructurales que proporciona el programa, por lo que no se puede decir más de la molécula, ni compararlos con algunas de las estructuras cristalinas de compuestos macrocíclicos reportados en la literatura<sup>74,75a,b,78,80a</sup>.

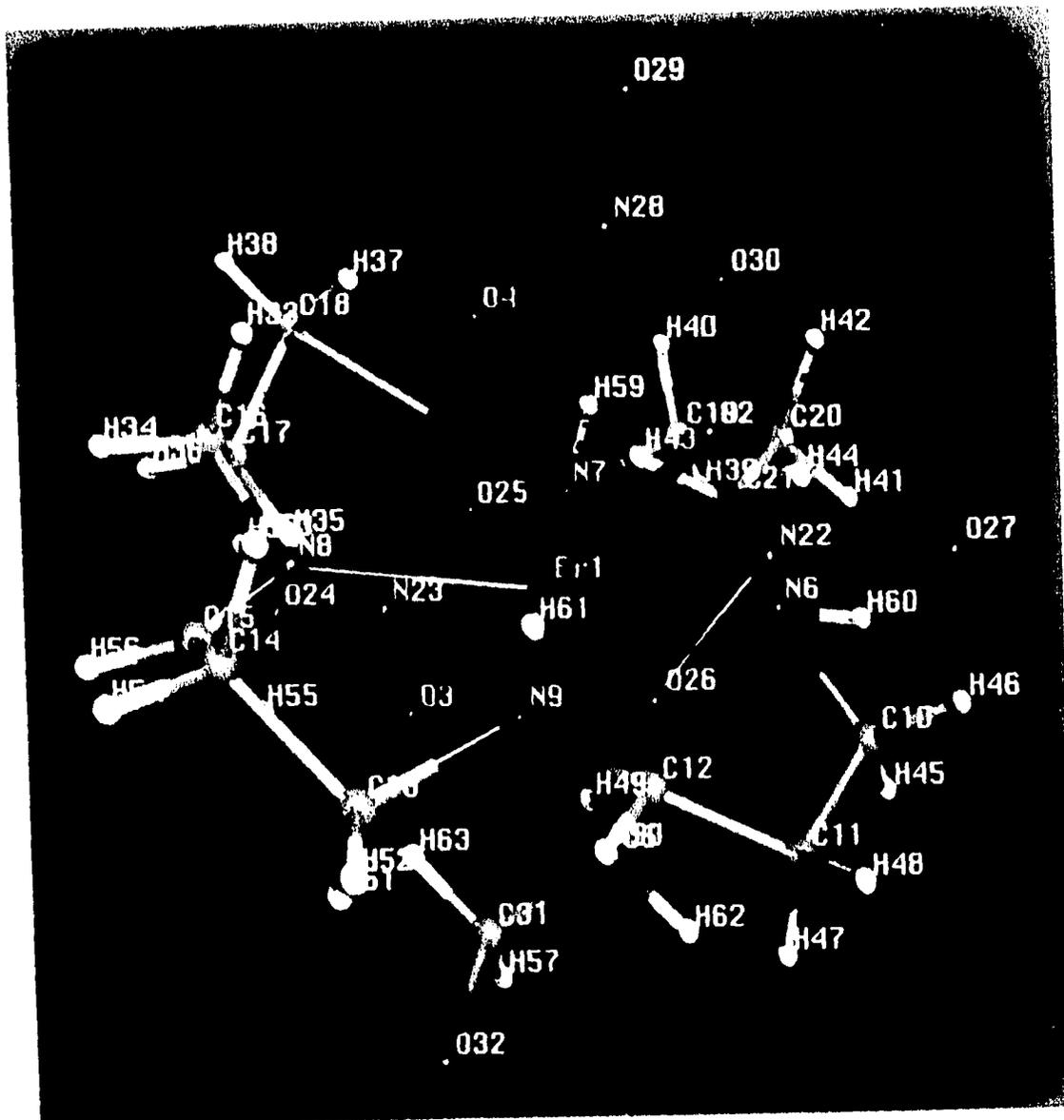


Fig. 4.87a.- Vista en perspectiva de la estructura molecular de la unidad elemental del polímero macrocíclico mononuclear de erbio, compuesto (11), visualizado por Unichem.

#### 4.4.8.- Susceptibilidades magnéticas

Se determinaron las susceptibilidades magnéticas de los compuestos poliméricos macrocíclicos mononucleares y los momentos magnéticos calculados a temperatura ambiental empleando la fórmula  $\mu_{cl} = 2.828 (\chi_{Mcd} \times T)^{1/2}$ , y éstos están dados en la Tabla 4.16. Estos datos experimentales se comparan con los valores teóricos reportados en la literatura científica más reciente<sup>72,11b,14a</sup> que se calcularon con la fórmula  $\mu = g[J(J+1)]^{1/2}$ . Estos compuestos poliméricos presentan algunas diferencias importantes con respecto a las esperadas para compuestos de lantánidos<sup>72,11b,14a</sup>, por ejemplo, el compuesto de gadolinio presenta un momento magnético de 8.91, un magnetón de Bohr mayor que el reportado para el ion libre y para diversos compuestos reportados en la literatura<sup>11b</sup>. Por el contrario el compuesto de erbio presenta un momento magnético, con un magnetón de Bohr menor al reportado para el ion libre, y para diversos compuestos de lantánidos. Buscando una explicación a esta tendencia, resulta que en el caso de gadolinio, es difícil proponer que su incremento en el momento magnético se deba a acoplamiento espín-órbita favorecido por el polímero, porque el siguiente estado al fundamental, *S*, está muy separado de este último (30,000 cm<sup>-1</sup>) como para que se considere su estado excitado. En el caso del erbio la disminución importante en el momento magnético indicaría una eliminación sustancial del acoplamiento espín-órbita, por una interacción fuerte del ion metálico con el medio que lo rodea. Por lo que resulta más apropiado proponer que esta tendencia en los resultados, sólo puede explicarse en función de un polímero no lineal, ramificado, donde las unidades elementales presentan un arreglo estructural tal, que permite de algún modo, la interacción de los centros metálicos-paramagnéticos y esto se manifieste en la magnitud de los momentos magnéticos resultantes.

Con la finalidad de conocer un poco más sobre el origen de ese "paramagnetismo anómalo", se seleccionó el compuesto de gadolinio,  $Gd[16]-ANO-N_4(NO_3)_3 4CH_2O_2$ , para estudiar su

Tabla 4.16.- Momentos magnéticos encontrados para los polímeros macrocíclicos mononucleares de lantánidos.

COMPUESTO	Término espectros cópico basal	f <sup>n</sup>	Electrones desapareados Ln <sup>3+</sup> libre	μ (ENCONTRADO) MB $\mu = 2.828 (\chi_{MCOB} \times T)^{1/2}$	μ (CALCULADO DEL ION LIBRE) Ln <sup>3+</sup> , MB $\mu = g [J(J+1)]^{1/2}$
Nd [16] -ANO-N <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 3CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	3	3	3.88	3.62
Eu [16] -ANO-N <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 3CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<sup>7</sup> F <sub>0</sub>	6	6	3.40	3.61*
Gd [16] -ANO-N <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 4CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<sup>8</sup> S <sub>7/2</sub>	7	7	8.91	7.94
Tb [16] -ANO-N <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 2CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> CN	<sup>7</sup> F <sub>6</sub>	8	1		9.72
Er [16] -ANO-N <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CHO <sub>2</sub> )	<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	11	3	8.54	9.57
Lu [16] -ANO-N <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 3CH <sub>3</sub> CN	<sup>1</sup> S <sub>0</sub>	0	0	0.0	0

Este momento magnético fue calculado incluyendo en el cálculo, efectos de mezclado de los términos en energía fundamental y más alto<sup>193n</sup>.

comportamiento magnético a campo y temperatura variable. Como se verá en secciones posteriores, el compuesto de europio,  $\text{Eu}([16]-\text{ANO}-\text{N}_4)(\text{NO}_3)_4\text{CH}_2\text{O}_2$  (8a), presentó espectro rpe y como de acuerdo a la teoría<sup>139,151</sup> no debe de presentarlo, también se estudió su comportamiento magnético a campo y temperatura variable.

#### 4.4.9.- Comportamiento magnético

Compuesto de europio:  $\text{Eu}([16]-\text{ANO}-\text{N}_4)(\text{NO}_3)_4\text{CH}_2\text{O}_2$ . Acerca de lo que se conoce hasta ahora sobre el comportamiento magnético anómalo del  $\text{Eu}^{3+}$ , en la Figura 2.11a y b, del Capítulo 2, se muestran ejemplos recientes reportados en la literatura<sup>138a,b</sup> sobre tal comportamiento en compuestos de  $\text{Eu}(\text{III})$ .

En nuestro compuesto polimérico mononuclear de  $\text{Eu}(\text{III})$ , se observa un comportamiento magnético muy similar al de la Figura 2.11 y se discute a continuación.

La magnetización y la susceptibilidad magnética ( $\chi$ ) de este compuesto se estudió en función de la temperatura desde 300 K hasta cerca del 0 K, a diferentes campos (10 G a 50,000 G). Se obtuvieron sus gráficas y a partir de estos datos se construyeron las del producto  $\chi T$ , del inverso de la susceptibilidad  $\chi^{-1}$ , y del momento magnético  $\mu_{\text{MB}}$ .

La magnetización se estudió a 10 G, 500 G, 4000 G, 10,000 G, 50,000 G (5T) de campo aplicado y se observó que se incrementaba a medida que la temperatura disminuía; en la Figuras 4.88 a la 4.90, se dan los resultados obtenidos a 10 G, 4000 y 50000 G respectivamente.

Puede observarse que a 10 G al ir disminuyendo la temperatura, hay un incremento en la magnetización y entre 100 y 50 K se logra una meseta, para después incrementar de manera abrupta a partir de los 25 K hasta cerca del cero absoluto. A medida que incrementa el campo, esta meseta se va haciendo menos definida y el incremento notable en la magnetización empieza cerca de los 50 K y el incremento no ocurre de manera tan abrupta. En el mismo orden de incremento en la magnetización, se nota como entre 125 y 75 K se va manifestando un cambio en la forma de la gráfica; el incremento abrupto en la magnetización abajo de esa

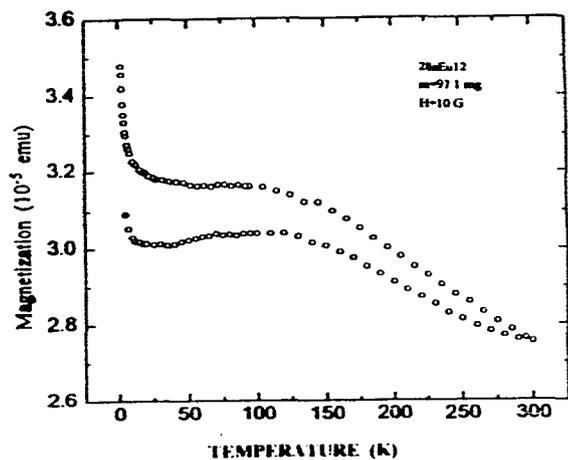


Fig. 4.88.- Magnetización en función de la temperatura para el compuesto polimérico macrocíclico mononuclear de  $\text{Eu}^{2+}$  a 10 gauss. 8a

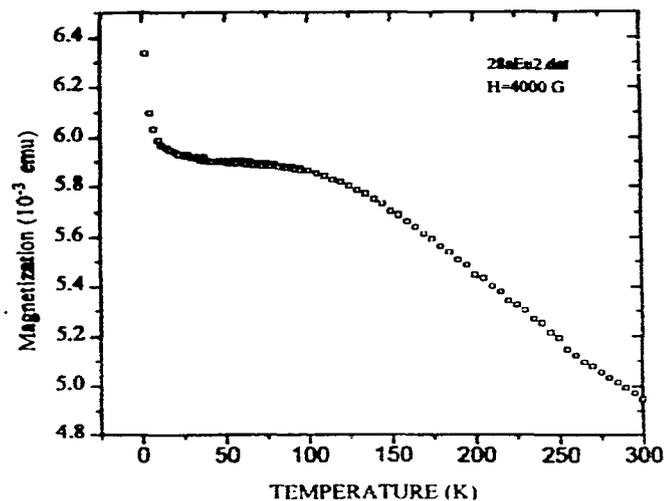


Fig. 4.89.- Gráfica de la magnetización en función de la temperatura, para el compuesto polimérico macrocíclico mononuclear de  $\text{Eu}^{2+}$  a 4000 gauss.

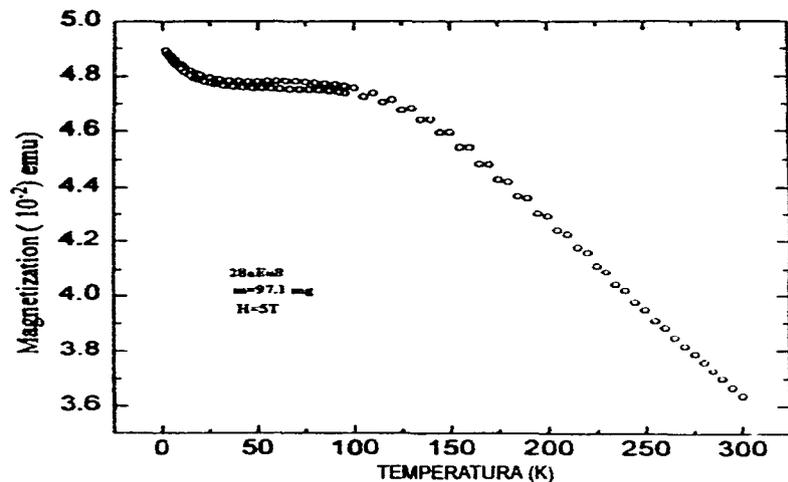


Fig. 4.90.- Magnetización en función de la temperatura del compuesto polimérico macrocíclico mononuclear de  $\text{Eu}(3+)$ , a 50 000 Gauss

temperatura tiene que ver con una impureza de espín  $7/2$  y que se discutirá posteriormente.

Las gráficas de las susceptibilidades magnéticas no se muestran aquí por su gran similitud con las de la magnetización, pero se observó que abajo de 50 K la susceptibilidad magnética no mostraba la tendencia característica de  $\text{Eu}^{3+}$ , que es la de conservar una meseta hasta 0 K (el límite a temperatura-baja de la susceptibilidad  $\chi$  es finita y no cero debido a que el término  $\chi'(0)$  surge del acoplamiento entre los estados  ${}^7F_0$  y  ${}^1F_1$  a través de la perturbación Zeeman), sino que hay un incremento abrupto de la susceptibilidad cuyo origen es el que se ha dado para la magnetización. A medida que aumenta el campo, el incremento se observa pero es suave y la pendiente negativa se vuelve menos pronunciada.

En la Figuras 4.91 a la 4.93, se da el inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura, sólo a 10 G, 4000 G y 50,000 G. Puede notarse que el tipo de gráfica no se puede asociar a ningún comportamiento Curie o Curie-Weiss abajo de  $150^\circ\text{C}$ , pero arriba de esta temperatura sí, al comportamiento Curie-Weiss. En este compuesto se observa que al bajar la temperatura la "recta" se convierte en una meseta y después nuevamente empieza a bajar pero no en forma rectilínea y disminuye aún más abajo de 4.2 K. A medida que se incrementa el campo, la pendiente de la recta se vuelve menos pronunciada. A 10 G la intersección de la recta en el eje de las X es a  $\sim 3$  K, a 4000 G es de  $\sim 25$  K y a 50,000 G es de  $\sim 35$  K. Esto es un indicio de la dependencia de magnetismo molecular dependiente del campo, a campos superiores a 10 G.

Las gráficas de  $\chi T$  en función de la temperatura, independientemente del campo aplicado, manifiestan una disminución  $\chi T$  a medida que la temperatura disminuye, y llega a cero, esto es consistente con el hecho de que el estado fundamental  ${}^7F_0$  no es magnético<sup>138a,b</sup>. En las Figuras 4.94 a la 4.96, se muestra este comportamiento.

El momento magnético observado en función de la temperatura y a varios campos se muestra en las Figuras 4.97 a la 4.99. A medida que el campo se incrementa el momento magnético

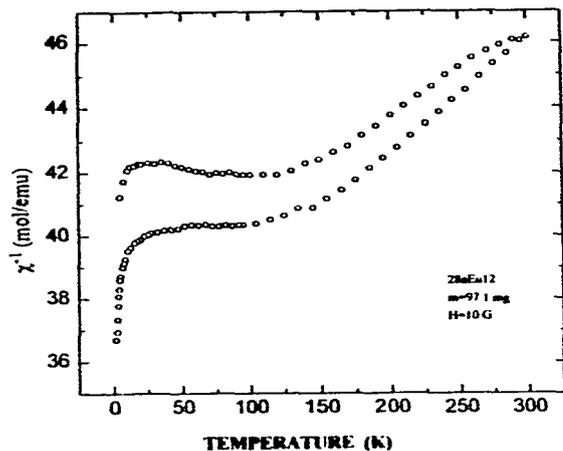


Fig. 4.91.- Gráfica del inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura para el compuesto polimérico macrocíclico mononuclear de  $\text{Eu}^{3+}$  a 10 gauss. 8a

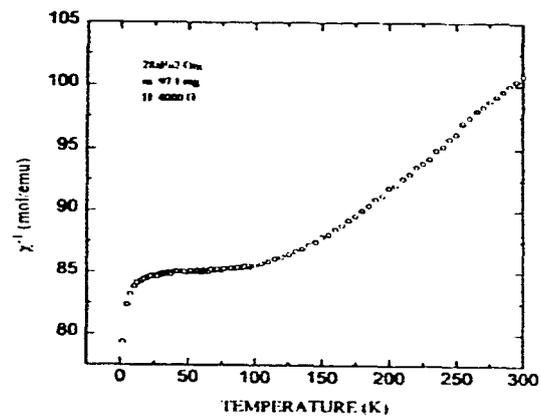


Fig. 4.92.- Gráfica del inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para el compuesto polimérico macrocíclico mononuclear de  $\text{Eu}^{3+}$  a 4000 gauss.

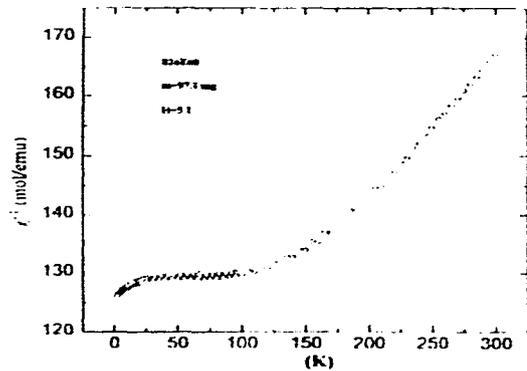


Fig. 4.93.- Gráfica del inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura del compuesto polimérico macrocíclico mononuclear de  $\text{Eu}^{3+}$  a 50,000 gauss.

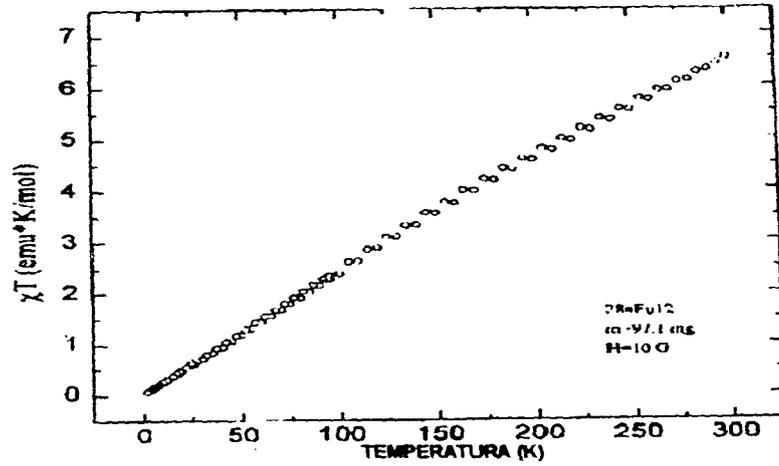


Fig. 4.94.- Producto  $\chi T$  en función de la temperatura para el compuesto polimérico macrocíclico mononuclear de  $\text{Eu}(3+)$ , a 10 Gauss. Na

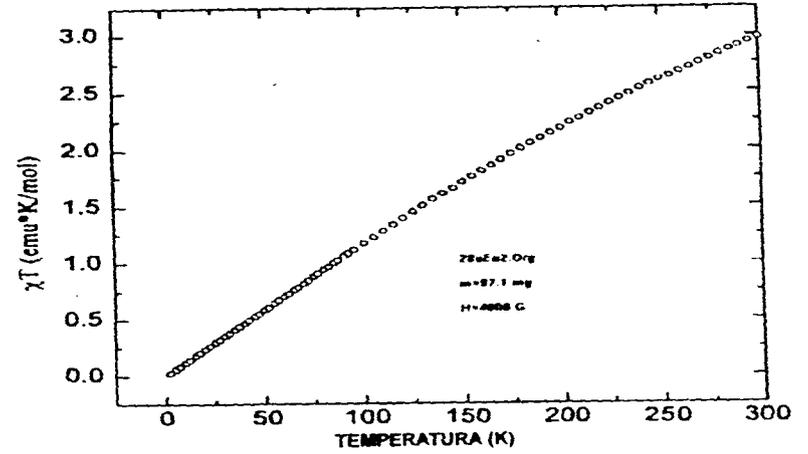


Fig. 4.95.- Producto  $\chi T$  en función de la temperatura para el compuesto polimérico macrocíclico de  $\text{Eu}(3+)$  a 4000 Gauss.

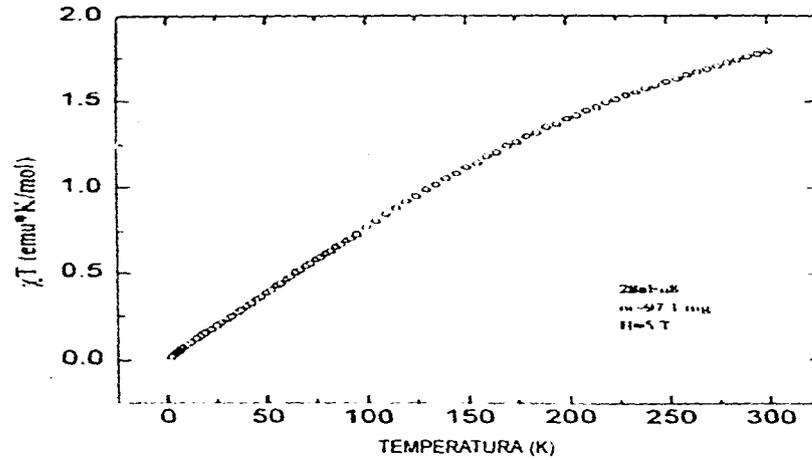


Fig. 4.96.- Producto  $\chi T$  en función de la temperatura para el compuesto polimérico macrocíclico mononuclear de  $\text{Eu}(3+)$  a 50,000 Gauss

disminuye y se acerca más al esperado para europio (III). Sin embargo el comportamiento no muestra una posible saturación a aproximadamente 3.5 MB, porque no se observa una meseta a temperatura ambiental.

También se puede observar un comportamiento activado, y probablemente la  $\chi_T$  se podría escribir como  $\chi_T = \chi_{\text{CURIE}}(T) + C/T \exp[-\Delta/\Delta_0 T]$  en donde el  $\Delta$  es una energía de activación. Con la finalidad de conocer el origen del incremento abrupto en la magnetización y la susceptibilidad a temperaturas cercanas a 0 K, se estudió el momento magnético en función del campo y se encontró que el momento magnético incrementaba con la disminución del campo y que abajo de 10 G, el valor tendía a 7.9 magnetones de Bohr. Este valor de momento magnético bien podría corresponder a  $\text{Eu}^{2+}$  o  $\text{Gd}^{3+}$  ya que ambos tienen espín de 7/2; por lo que el compuesto fue estudiado también por luminiscencia. La técnica de luminiscencia es extraordinariamente sensible para estudiar al europio en estados de oxidación 3+ y 2+, y es más sensible para el  $\text{Eu}^{2+}$ . Se encontró que sólo existía  $\text{Eu}^{3+}$ , lo cual indicó que el responsable del comportamiento anómalo a baja temperatura es una impureza de  $\text{Gd}^{3+}$ . Es importante mencionar, que la presencia de  $\text{Gd}^{3+}$  en el compuesto, no se refleja en el momento magnético obtenido a temperatura ambiental

(encontrado: 3.64MB, teórico : 3.50 MB). Al aplicar campos magnéticos altos aproximadamente 5T se canceló el efecto de la impureza magnética y el momento magnético refleja únicamente al del  $\text{Eu}^{3+}$ . Esto se muestra en la *Figura 4.100*. Todos los compuestos estudiados en este trabajo resultaron ser polímeros, y hemos encontrado en el estado sólido y en solución comportamientos muy particulares de estas especies. Además, todos los estudios que se han realizado para conocer sobre la naturaleza de este polímero, apuntan hacia que el polímero no es lineal. Las siete unidades elementales (*Fig. 4.87a*) que constituyen el polímero se van enlazando de tal manera que probablemente adquieren el arreglo de un polímero ramificado, donde el entrecruzamiento de los nitratos y fórmicos que básicamente constituyen los puentes entre las unidades elementales, forman puentes entre los centros metálicos, y provocan, junto con el macrociclo, que haya un

cierto tipo de interacción magnética entre estos últimos, y esto se manifieste en su comportamiento magnético particular, ante la temperatura y el campo aplicado, lo que hace que éste se salga de cualquier explicación magnética convencional, esto es, de la que existe en la literatura para interpretar el comportamiento magnético de polímeros con metales de transición<sup>138a</sup>.

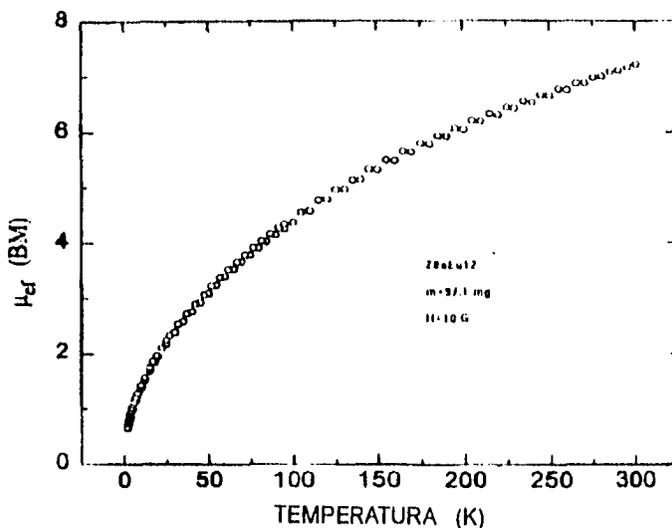


Fig. 4.97.- Momento magnético en función de la temperatura del compuesto polimérico macrocíclico mononuclear de  $\text{Eu}^{3+}$  a 10 gauss

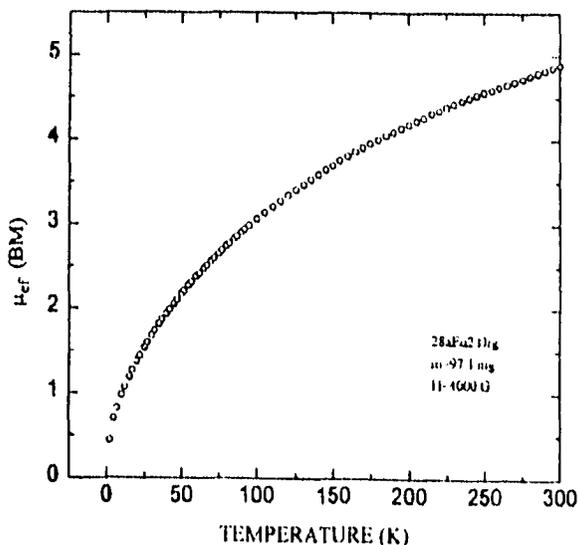


Fig. 4.98.- Gráfica del momento magnético efectivo en función de la temperatura, para el compuesto polimérico macrocíclico mononuclear de  $\text{Eu}^{3+}$  a 4000 gauss. 8a

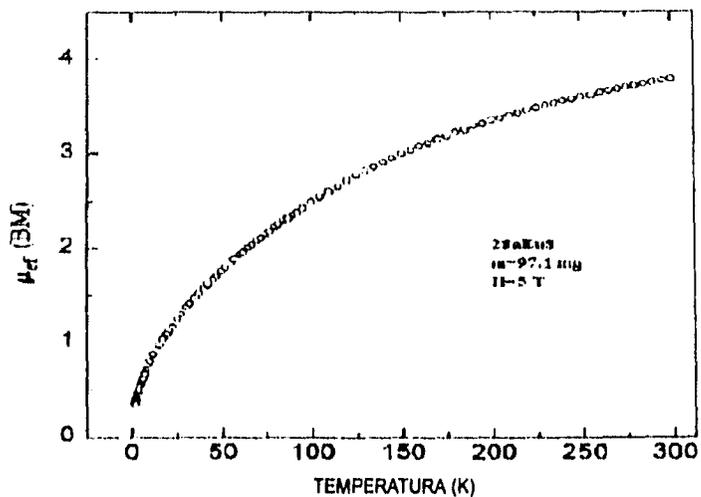


Fig. 4.99.- Momento magnético en función de la temperatura del compuesto polimérico macrocíclico mononuclear de  $\text{Eu}(3+)$ , a 50,000 Gauss

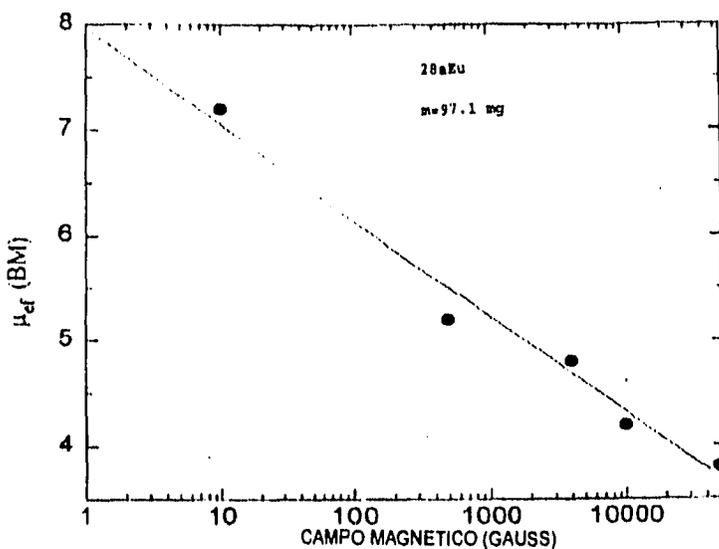


Fig. 4.100.- Gráfica del momento magnético en función del campo magnético, del compuesto polimérico macrocíclico mononuclear de  $\text{Eu}(3+)$  8a

Gd([16]-ANO-N<sub>4</sub>) (NO<sub>3</sub>ACH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (9) .

Se conoce que los compuestos de gadolinio tienen un comportamiento magnético que obedece la ley de Curie<sup>138b,c</sup>. Nuestro compuesto polimérico macrocíclico mononuclear de gadolinio (9), no es la excepción.

En las Figuras 4.101 a la 4.104 se presentan las gráficas de  $\chi$ ,  $\chi^{-1}$ ,  $\chi T$  y momento magnético efectivo en función de la temperatura. Las formas de las líneas en todas ellas indican que este compuesto es paramagnético. Sin embargo, en la Figura 4.102, se nota con claridad que  $\theta$ , la temperatura de Weiss, es ligeramente diferente de 0, lo cual indica un cierto grado de antiferromagnetismo con una constante de Weiss,  $\theta = -1.44$ .

En la Figura 4.101, se graficó la susceptibilidad experimental del compuesto y la calculada, en función de la temperatura, el ajuste de la ecuación de la susceptibilidad ( $\chi_M = Ng^2\beta^2S(S+1)/3k(T\pm\theta)$ ), donde  $S = J$ , es excelente.

El estudio del comportamiento magnético de este polímero se realizó como ya se mencionó para obtener información sobre el origen del momento magnético de 8.91 MB, en lugar del cercano al reportado<sup>199 y 200</sup> (7.9 MB). Pero el hecho de que se comporte como un paramagneto simple, como se ve en la gráfica del momento magnético en función de la temperatura o el producto  $\chi T$  excluye la posibilidad de un radical libre. Ahora bien, el primer estado excitado<sup>138a</sup> con  $L=1$ , está muy separado del fundamental, por 30,000 cm<sup>-1</sup>, por lo que es poco probable que participe en un acoplamiento espín-órbita y aumente el momento magnético. Por esta razón, se piensa que esa anomalía en la magnitud del momento magnético de este compuesto está favorecida por su naturaleza polimérica no lineal.

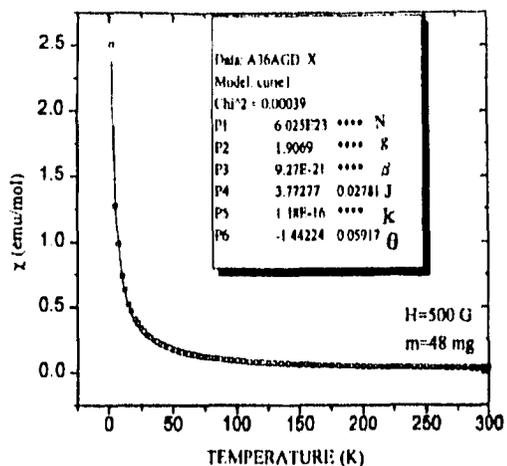


Fig. 4.101.- Gráfica de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para el compuesto polimérico macrocíclico mononuclear de  $Gd^{3+}$ . (9)

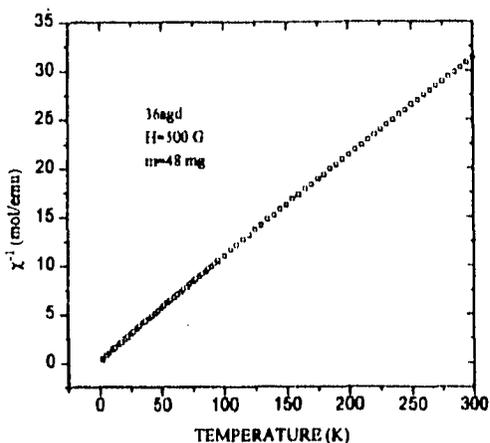


Fig. 4.102 Gráfica del inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para el compuesto polimérico macrocíclico mononuclear de  $Gd^{3+}$ .

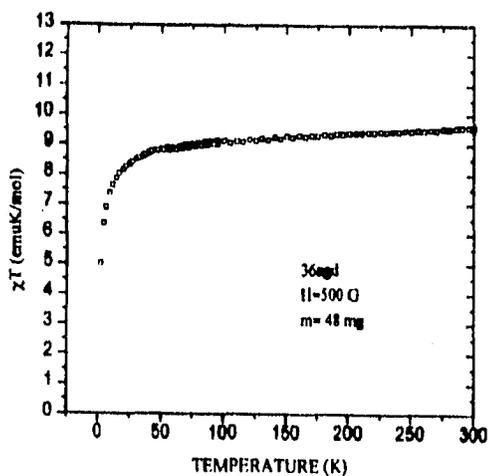


Fig. 4.103.- Gráfica del producto  $\chi T$  en función de la temperatura para el compuesto polimérico macrocíclico mononuclear de  $Gd^{3+}$ .

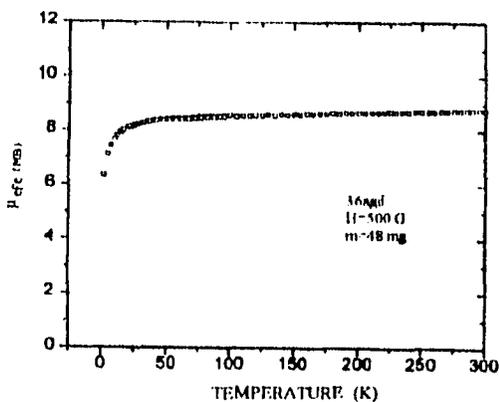


Fig. 4.104.- Gráfica del momento magnético en función de la temperatura para el compuesto polimérico macrocíclico mononuclear de  $Gd^{3+}$ .

#### **4.4.10.- Resonancia paramagnética electrónica.**

##### 4.4.10.1.-Estudios a temperatura ambiental, en polvo

*Compuestos poliméricos mononucleares del neodimio, del europio y erbio:*

De acuerdo a la literatura<sup>1</sup>, a temperatura ambiental el único lantánido en estado de oxidación +3, que presenta espectro rpe es el gadolinio, ésto, como ya se comentó en los antecedentes se debe a que es el único de ellos con tiempo de relajación electrónico lo suficientemente grande ( $1 \times 10^{-8}$  s) como para ser captado en el intervalo de detección del equipo de rpe a esa temperatura.

Sin embargo, en este trabajo se detectaron en los compuestos poliméricos mononucleares de neodimio (7), (Figura 4.105), erbio (11), (Figura 4.106) y europio (8) (Figura 4.107), señales características en cada caso. Las medidas se realizaron en polvo, y las señales acumuladas en el tiempo se intensificaron, lo cual indicó que eran reales. En el caso del compuesto polimérico de europio (III) (8) este resultado fue sorprendente, pues se sabe que el  $\text{Eu}^{3+}$ , no presenta espectro rpe a ninguna temperatura. Para identificar su origen y el de las señales de los compuestos (7) y (11) se determinó mediante la técnica de activación neutrónica, la presencia de impurezas metálicas; las encontradas fueron sodio, magnesio, zirconio y manganeso. Por la cantidad tan pequeña de manganeso presente en el compuesto y las características de la señal rpe, se dedujo que no correspondía al manganeso.

En estas muestras, se buscó la presencia de gadolinio, irradiándolas durante tiempos largos y se encontró que la de neodimio y erbio no lo presentan. En el caso del compuesto de europio, dada su alta sensibilidad a la activación neutrónica y a que la energía de radiación gamma a la cual se identifica el gadolinio era muy cercana a una de las del europio, no fue posible saber mediante esta técnica, si el gadolinio estaba presente o no. Entonces nos dedicamos

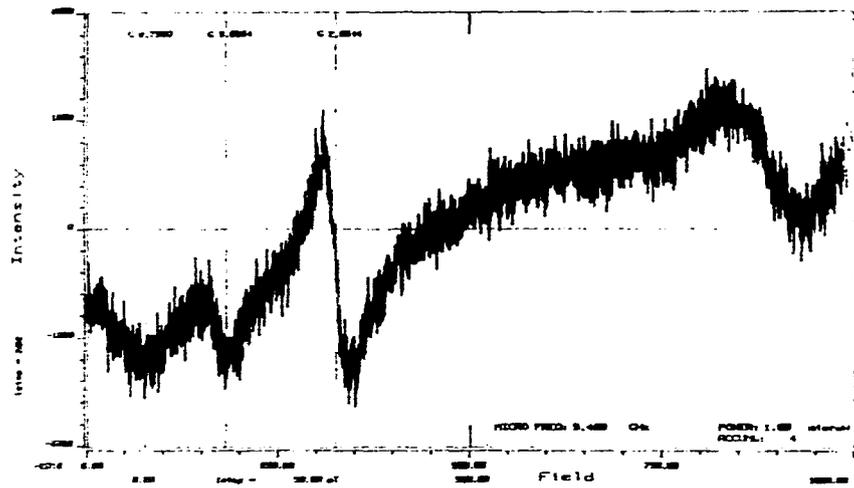


Fig. 4.105.- Espectro de rpe experimental a 300 K del compuesto polimérico macrocíclico mononuclear de neodimio en polvo y en banda-X. (7)

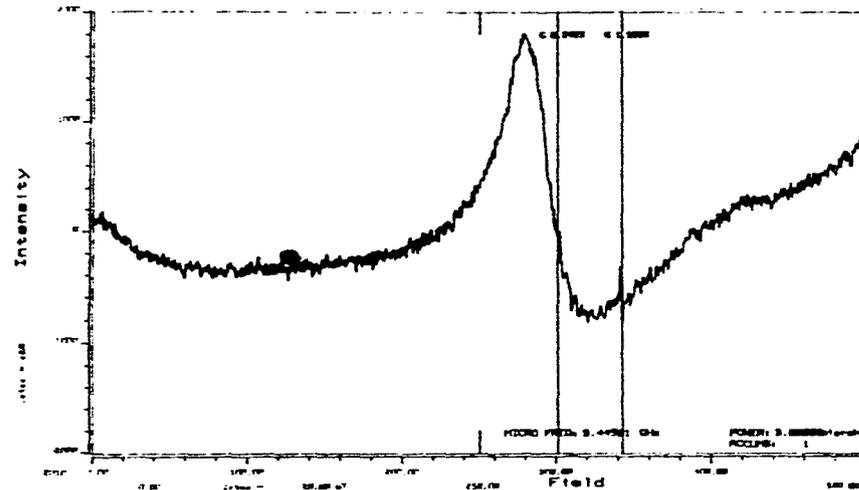


Fig. 4.106.- Espectro de rpe experimental a 300 K del compuesto polimérico macrocíclico mononuclear de erbio en polvo y en banda-X. (11)

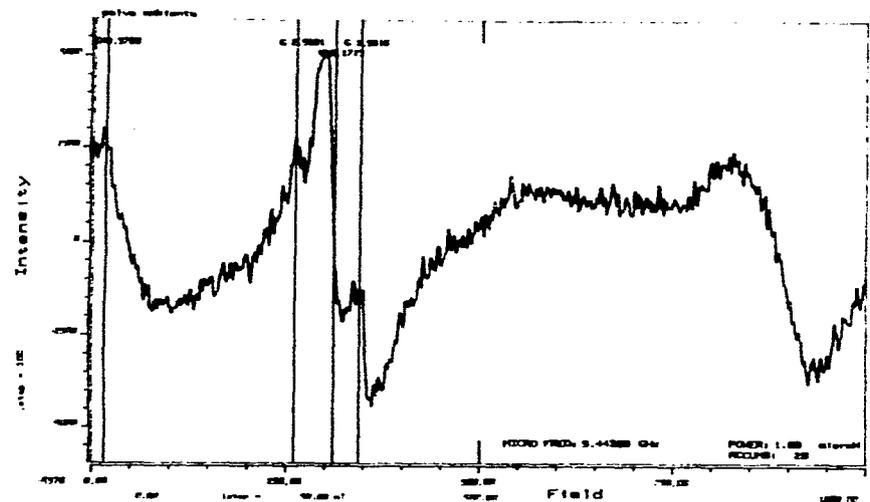


Fig. 4.107.- Espectro de rpe experimental a 300 K del compuesto polimérico macrocíclico mononuclear de europio en polvo y en banda-X (8)

afanosamente a estudiar si el espectro observado en el compuesto (8) se debía a una impureza. Por esta razón, la muestra se estudió por luminiscencia para saber si había en ella  $\text{Eu}^{2+}$ , y este diera origen al espectro rpe, ya que se sabe que el  $\text{Eu}^{2+}$ , si da espectro rpe, pero no se encontró  $\text{Eu}^{2+}$  en el compuesto. Hasta el momento no se sabe si el espectro se originó por alguna impureza metálica no identificada o por efecto de estado sólido.

Por otro lado, el espectro del compuesto de neodimio y el del erbio sí parecen ser debido al compuesto mismo, y que en la escala de tiempo de detección del equipo rpe utilizado, fue posible captarlos a temperatura ambiental.

#### 4.4.10.2. -Estudios a 4.2 K en polvo, en banda-X.

*Compuesto polimérico mononuclear de neodimio:  $\text{Nd}([16]\text{-ANO-N}_4)(\text{NO}_3)_3\text{CH}_2\text{O}_2$*

El espectro del compuesto mononuclear de neodimio obtenido a 4.2 K en polvo se da en la *Figura 4.108* y muestra varias señales; una muy intensa y otras pequeñas separadas regularmente, por lo que se dice que presenta estructura. El neodimio tiene dos isótopos con espín nuclear 7/2, el  $^{143}\text{Nd}$  y  $^{145}\text{Nd}$ , por lo que en el caso de que hubiera interacción hiperfina (interacción del espín electrónico de un átomo con su propio espín nuclear diferente de cero) debe de presentar ocho señales ( $2nI+1$  señales) y al grupo de señales originadas por esta interacción, se le llama estructura hiperfina. En el espectro se pueden contar 5 señales y otra posiblemente englobada dentro de la señal más intensa, la que no se alcanza a ver seguramente aparece arriba de 10,000 gauss. La estructura hiperfina observada en este compuesto, sugiere un efecto importante sobre este ion metálico en particular del ambiente químico que lo rodea. Con la finalidad de entender el espectro, se simuló<sup>193b,c</sup> usando el Hamiltoniano de espín:

$$\hat{H} = \beta \hat{S}_z g_H H_z + \beta g_L (\hat{S}_x H_x + \hat{S}_y H_y) + A_1 \hat{S}_z \cdot \hat{I}_z$$

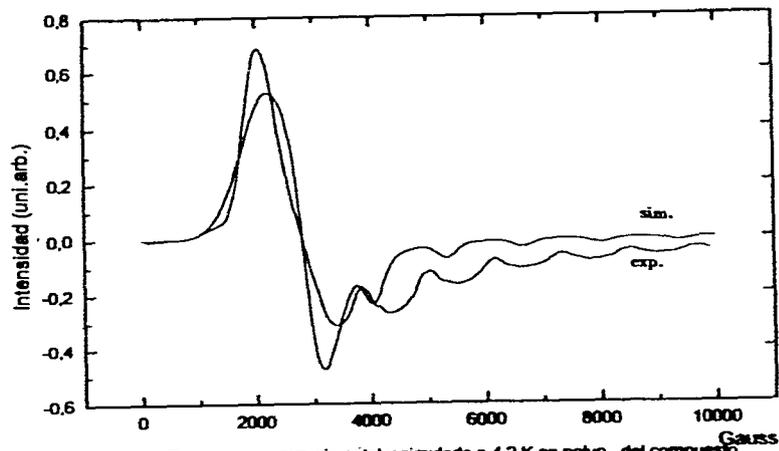


Fig. 4.108.- Espectro rpe experimental y simulado a 4.2 K en polvo, del compuesto polimérico macrocíclico mononuclear de  $Nd^{3+}$ . (7)

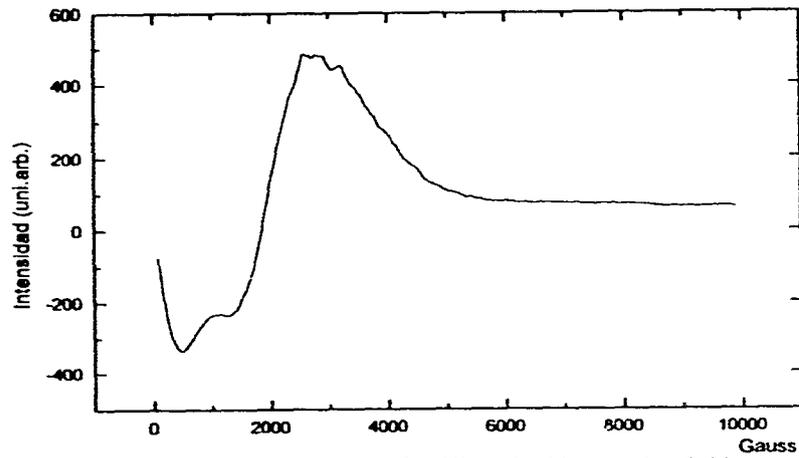


Fig. 4.109.- Espectro rpe experimental a 4.2K en polvo del compuesto polimérico macrocíclico mononuclear de  $Er^{3+}$ . (11a)

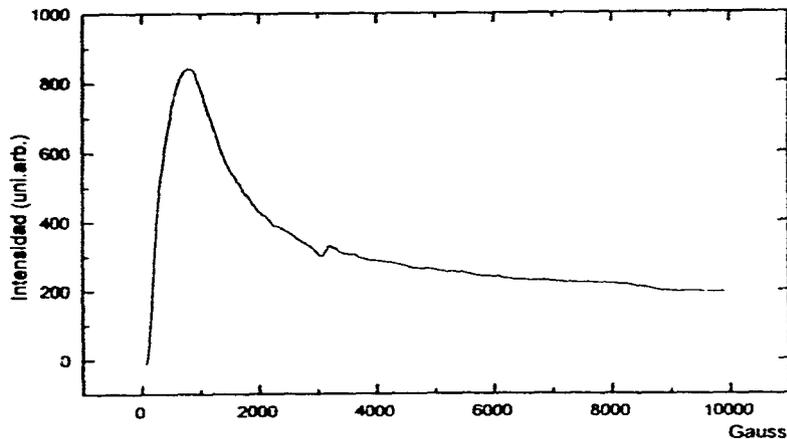


Fig. 4.110.- Espectro rpe experimental a 4.2K en polvo del compuesto polimérico macrocíclico mononuclear de  $Tb^{3+}$ . (10)

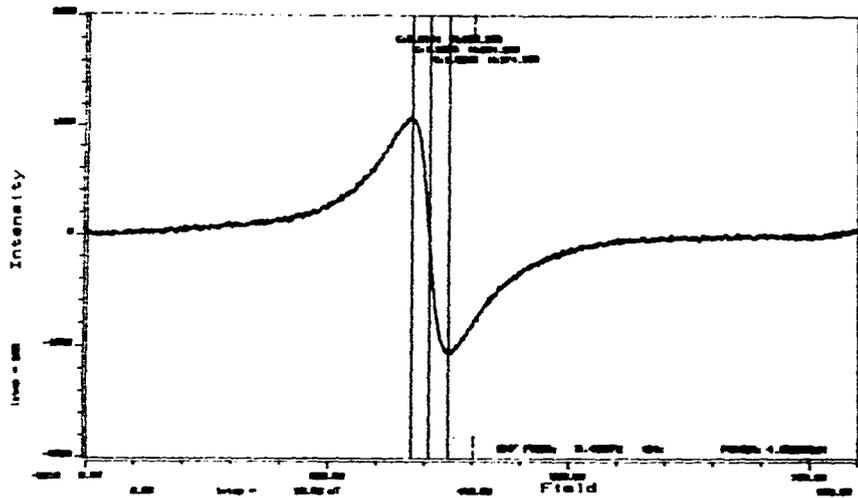
que como ya se describió en antecedentes, no incluye el acoplamiento espín-orbita. Sin embargo, en los lantánidos con electrones desapareados y un momento angular orbital  $L$ , diferente de cero, excepto el gadolinio, el acoplamiento espín-órbita es importante. En el caso de este compuesto de neodimio usando este Hamiltoniano se pudo reproducir bien el espectro experimental sin considerar explícitamente tal acoplamiento. Esto puede ser debido a que como el acoplamiento espín-órbita en el caso del neodimio es de los más pequeños<sup>201</sup>, no se afecta de manera importante la simulación de su espectro. La anchura de la señal más intensa, puede asociarse a la interacción dipolar entre los centros metálicos de las unidades elementales del polímero por medio de los puentes que las unen, y a la concentración magnética inevitable en el polvo.

*Compuesto polimérico mononuclear de erbio: Er([16]-ANO-N<sub>4</sub>)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.*

En la *Figura 4.109*, se presenta el espectro del compuesto polimérico mononuclear de erbio, a 4.2 K. Este espectro fue obtenido a una potencia de microondas de 20 mW. Para ratificar que las señales eran verdaderas se corrió a diferentes tiempos, 0.5 min, 1 min y 2 min, y el espectro fue el mismo. Dos cosas importantes de señalar y sólo de manera cualitativa son: 1) las señales son anchas como producto de las interacciones dipolares intrínseca entre los centros magnéticos de las unidades elementales del polímero y porque la matriz está magnéticamente concentrada, 2) por la separación entre las señales principales se pensaría que hay un cierto efecto de interacción fina, y por el desdoblamiento que se logra notar en la señal ancha asimétrica arriba de 1500 gauss, se deduce que hay otros tipos de interacciones en este polímero mononuclear.

*Compuesto mononuclear de terbio: Tb([16]-ANO-N<sub>4</sub>)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CHO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CN*

Cualitativamente puede verse que este compuesto a 4.2 K presenta en polvo, una señal ancha que empieza prácticamente casi a campo cero, *Figura 4.110*, se nota en este compuesto



v. Fig. 4.111.- Espectro de rpe experimental a 300 K del compuesto polimérico macrocíclico mononuclear de gadolinio en polvo y en banda-X.

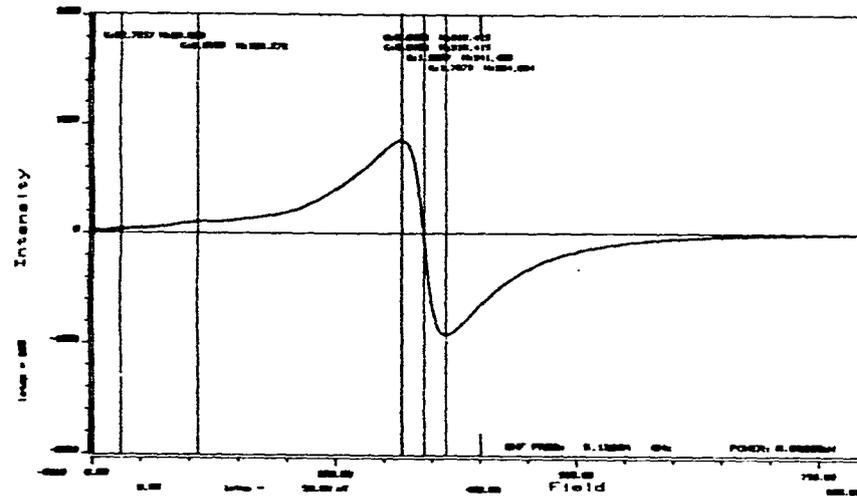


Fig. 4.112.- Espectro de rpe experimental a 77 K del compuesto polimérico macrocíclico mononuclear de gadolinio en polvo y en banda-X.

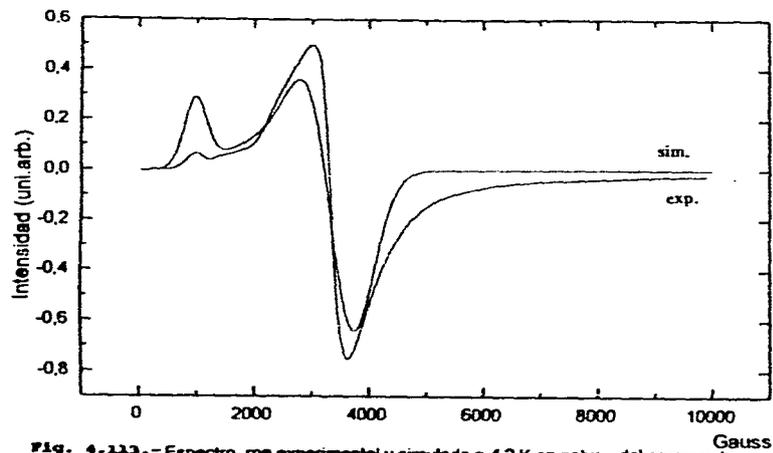


Fig. 4.113.- Espectro rpe experimental y simulado a 4.2 K en polvo, del compuesto polimérico macrocíclico mononuclear de  $Gd^{3+}$ . (9)

que además de la señal asimétrica intensa y ancha que refleja la interacción dipolar fuerte en el compuesto hay un pequeño efecto de campo cristalino y otras interacciones aún no identificadas.

Compuesto mononuclear de gadolinio:  $Gd([16]-ANO-N_4)(NO_3)_3 \cdot 4CH_2O_2$ .

Este compuesto fue el más estudiado desde el punto de vista magnético experimental y teórico, por ser el más simple en este contexto.

En la Figura 4.111, se muestra el espectro a 300 K en polvo, y sólo presenta una señal ancha con  $g = 1.9053$ .

En la Figura 4.112, se distingue que a 77 K, aparece una señal muy pequeña hacia bajo campo con un valor de  $g = 6.0193$ , y una señal intensa centrada a 1.9087.

Este espectro muestra axialidad en  $g$ . En este compuesto la axialidad en  $g$  podría ser la manifestación de una interacción magnética favorecida por su naturaleza polimérica.

Sin embargo, como se ve en la Figura 4.113, a 4.2 K, el compuesto manifiesta una simetría axial real que al simularla resulta que ajusta bien para una curva Lorentziana<sup>199</sup>, con valores de  $g_1 = 1.9$  y  $g_2 = 6.1$ , y con un  $w_1 = 500$  gauss y  $w_2 = 200$  Gauss asociados con el ancho de la señal. El Hamiltoniano de espín utilizado para el cálculo<sup>193</sup> del espectro fue :

$$\hat{H} = \beta \hat{S}_z g_H H_z + \beta g_1 ( \hat{S}_x H_x + \hat{S}_y H_y )$$

El espectro del compuesto de gadolinio en DMSO y enfriado a temperatura del nitrógeno líquido (77 K), es rico en señales y por lo mismo sumamente complejo; como puede verse en la Figura 4.114. Sin embargo, se nota que hay un efecto de campo cristalino a campo cero. El desdoblamiento de las señales puede deberse a que la muestra está diluída magnéticamente, y las interacciones dipolares (espín-espín) disminuyen. Este espectro es similar al obtenido para el compuesto polimérico dinuclear en DMSO a 77 K.

El espectro obtenido en DMSO a 4.2 K se da en la Figura 4.115. Puede notarse que en éste hay señales adicionales a

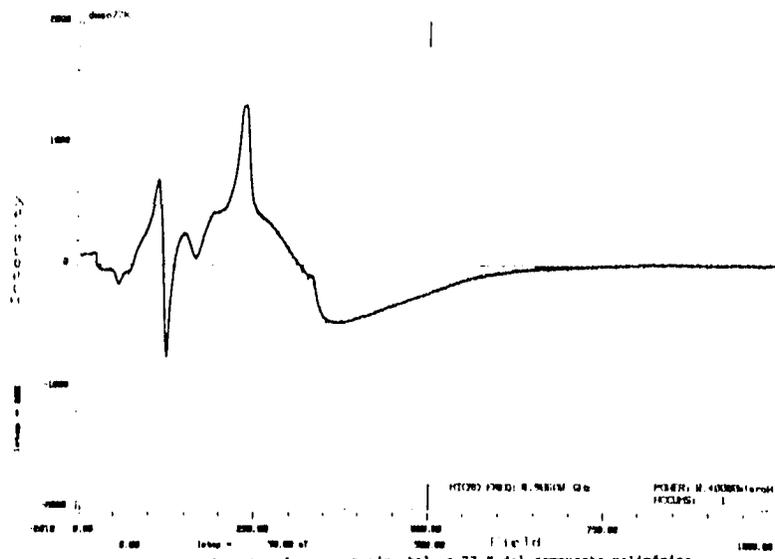


Fig. 4.114.- Espectro de rpe experimental a 77 K del compuesto polimérico macrocíclico mononuclear de gadolinio en DMSO y en banda-X.

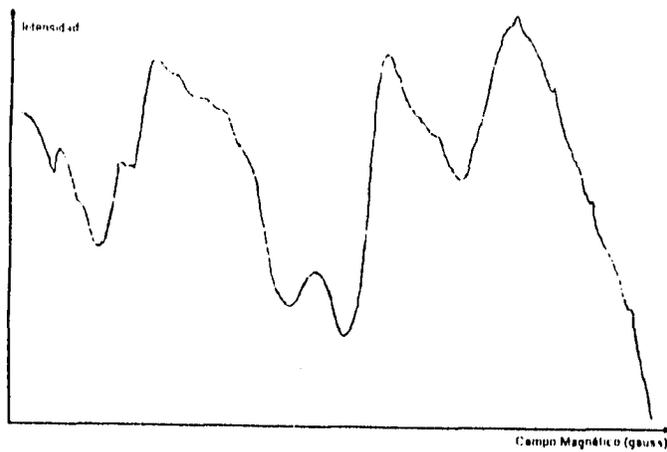


Fig. 4.115.- Espectro de RPE experimental del compuesto polimérico macrocíclico mononuclear de gadolinio en DMSO a 4.2 K

las ya observadas a 77 K, y que además, se observan señales a campos mucho más altos para la misma concentración del compuesto. La observación de las señales a campos arriba de 500 mT (5000 Gauss) no se deben únicamente al efecto de la temperatura sino a que a 4.2 K, se usó una potencia de 10 mW y a 77 K de 4 mW. El incremento de la potencia permitió distinguir señales adicionales, pero no se pudieron captar todas en el intervalo de campo magnético aplicado, estas señales manifiestan un efecto de campo cristalino, que hasta el momento no puede decirse sobre su origen verdadero, esto es, si es de una sola especie de la muestra misma o es de una nueva especie con dimetilsulfóxido coordinado a ella o una mezcla de ambas especies.

Los estudios de rpe a 300, 77 y 4.2 K en polvo de los compuestos de gadolinio fueron útiles en el sentido de que se pudieron observar señales importantes con la disminución de los tiempos de relajación al ir bajando la temperatura. Se ha propuesto en cúmulos grandes<sup>139</sup> que varios estados de espín total con la misma S, pueden provocar relajación rápida vía modulación del intercambio isotrópico aún a bajas temperaturas, por lo que es muy probable que debido a su naturaleza polimérica en este compuesto e inclusive en los de neodimio, erbio y terbio ocurra algo similar y por lo tanto se conserve la señal ancha e intensa en una posición de campo característica de cada compuesto.

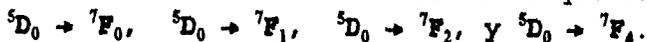
#### **4.4.11.- Estudios de luminiscencia**

##### **4.4.11.1.-Espectro de emisión del compuesto mononuclear de europio.**

Se obtuvo el espectro de emisión del compuesto  $Eu(16-ANO-N_4)(NO_3)_3 \cdot 3CH_2O_2$  (8), Figura 4.116, de la misma manera como se obtuvo el del compuesto dinuclear de europio (2) (sección 4.3.10)

El espectro de emisión del compuesto mononuclear de europio mostró características particulares con respecto a otros complejos de europio<sup>1,32</sup>.

Se observaron cuatro transiciones que fueron las siguientes:



La transición  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  es una transición prohibida no degenerada, y sólo cuando hay mezclado de  $J$  en simetrías  $C_s$ ,  $C_n$  y  $C_{nv}$  gana intensidad y puede observarse, pero por lo general es muy débil. El compuesto mononuclear de europio, la muestra muy claramente en su espectro, aunque pequeña, alrededor de 580 nm. En la literatura existen tablas reportadas<sup>202</sup> para cada una de las transiciones  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$  y contra las cuales uno puede comparar el número de picos observados para cada sistema de bandas del espectro, y así obtener el sitio de simetría de la especie de Eu(III) emisora.

La banda  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  es importante porque permite decir por el número de picos que presente, cual es el sitio de simetría del ion metálico. En este compuesto, esta banda sólo presenta un pico que de acuerdo a lo indicado en las tablas, la simetría del  $\text{Eu}^{3+}$  en el compuesto, no puede ser arriba de  $C_{2v}$ . Además esta transición, no puede ser desdoblada por ningún campo cristalino, por lo que el número de picos en esta región del espectro, es indicativo del número de especies no octaédricas emisoras presentes en la muestra, es decir el número de especies diferentes de Eu(III) presentes en el compuesto. Con base en esta información se puede decir que en este compuesto hay un sólo polímero y no mezcla de ellos porque solamente se observa una banda.

La transición  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ , y  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  observadas, indican que no existe centro de simetría en este compuesto.

La transición  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ , es sensible al medio que rodee al sitio y en este compuesto se manifiesta en su anchura y la ligera estructura que presenta. Este compuesto también se estudió a 20 K, y no se observó desdoblamiento de las bandas ni angostamiento de las mismas, por lo que proponemos que su anchura es consecuencia de que es polímero y no de la presencia de transiciones vibrónicas<sup>1</sup> o de impurezas.

#### 4.4.11.1.-Emisión intrínseca del compuesto mononuclear de europio.

En este compuesto mononuclear de europio se observó emisión intrínseca, lo cual muestra que este tipo de emisión no es una característica particular de los compuestos dinucleares, como se había pensado cuando se estudiaron los compuestos

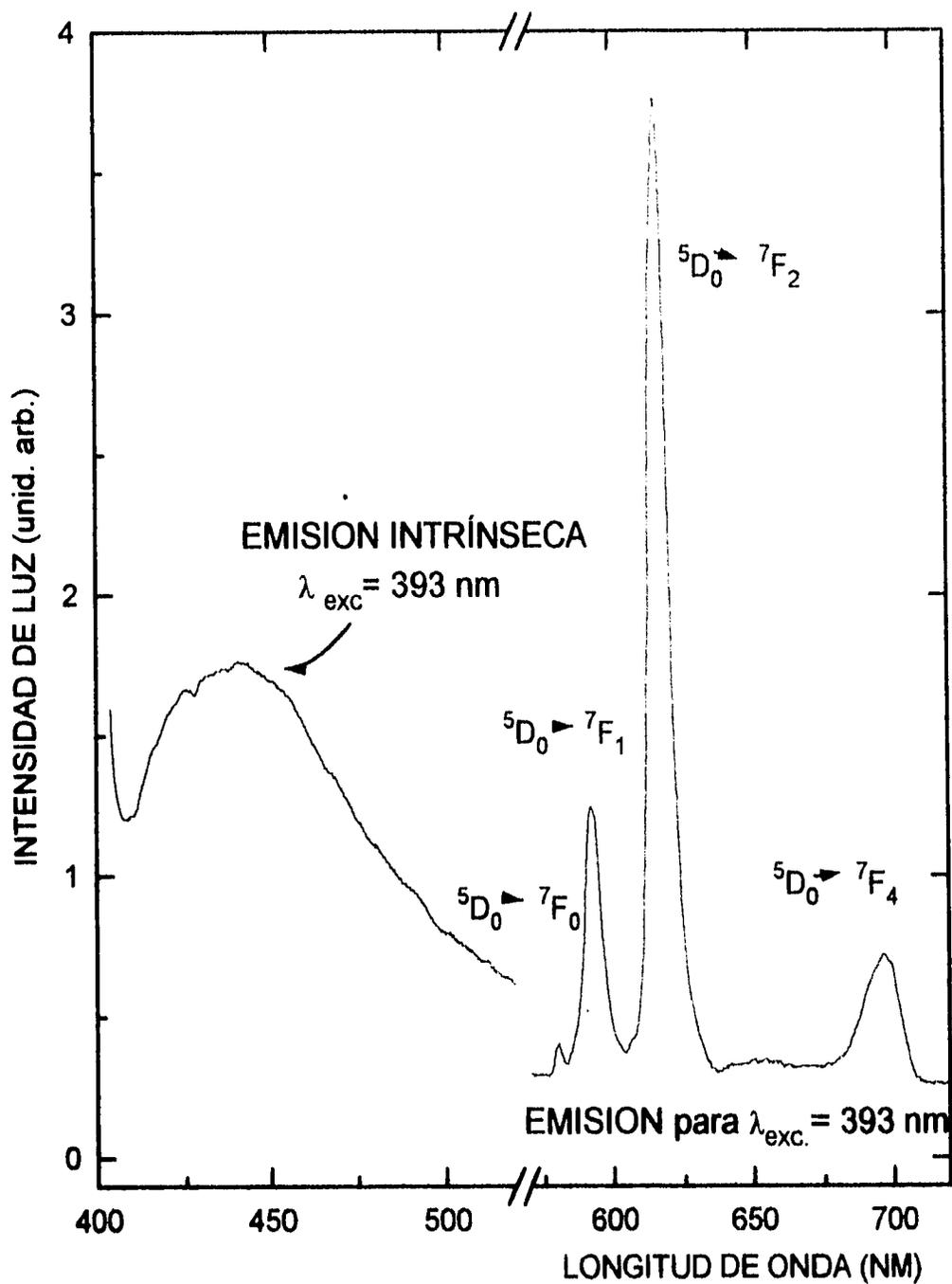


Fig. 4.116.- Espectro de emisión del compuesto polimérico macrocíclico mononuclear de  $\text{Eu}^{+3}$ , (8) .

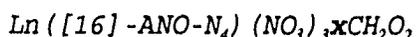
dinucleares, sino de la naturaleza polimérica ramificada de los compuestos. En este compuesto mononuclear, la emisión intrínseca se observa por la excitación del ion metálico con una línea de longitud de onda de 393 nm.

Entonces, el origen de la emisión intrínseca en el compuesto mononuclear es el mismo que en el dinuclear y por lo tanto, no se promueve por interacción intramolecular sino por la interacción intermolecular entre las unidades elementales del polímero como consecuencia de su arreglo estructural. Esto es, la emisión intrínseca es favorecida por los puentes nitratos y fórmicos y/o formiatos, que unen los centros metálicos de cada unidad elemental, además del ligante macrocíclico en el polímero. Su presencia en el compuesto mononuclear es una evidencia más de la interacción de los ligantes con el centro metálico.

#### **4.4.12.-Discusión y conclusiones**

Los compuestos poliméricos macrocíclicos mononucleares de lantánidos estudiados en esta sección pueden ser preparados por precipitación espontánea o inducida.

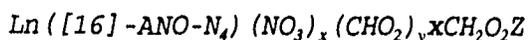
De acuerdo a sus análisis elementales los obtenidos por precipitación espontánea pueden representarse mediante la fórmula general:



donde

$$x = 3 \text{ ó } 4.$$

y los obtenidos por precipitación inducida mediante la fórmula general:



$$x = 2 \text{ ó } 3$$

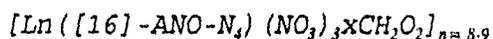
$$y = 0 \text{ ó } 1$$

$$z = 0-2$$

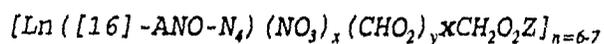
Z= 0-3, CH<sub>3</sub>CN

La determinación de los pesos moleculares para los compuestos indicó pesos moleculares y un grado de polimerización mayor para los obtenidos por precipitación espontánea que los obtenidos por precipitación inducida. Fue interesante observar esta tendencia y que además independientemente de la fórmula mínima del compuesto el tipo de precipitación define el crecimiento de la cadena polimérica. El compuesto de erbio (11a) es un ejemplo de que son los nitratos los que inician y propagan la polimerización, y el de neodimio (7) de que son los fórmicos los que promueven un crecimiento mayor de la cadena y además favorecen una mayor estabilidad del polímero al medio ambiental.

Entonces dos formulaciones generales pueden ser propuestas para estos polímeros:



y



En estos polímeros se propone que la unidad elemental o monomérica se conforma como se ejemplifica en la Figura 4.85a para el compuesto de erbio (11). El ion metálico se coordina a los cuatro átomos donadores del macrociclo, los dos nitratos y el formiato de tal manera que obtiene un número de coordinación probablemente de 8. Sin embargo, todo indica que el tamaño de su esfera de coordinación no queda satisfecha completamente por lo que ésto aunado a la orientación de los nitratos, fórmicos y formiatos favorece la polimerización. En lo general estos compuestos mostraron espectros de IR que indicaron la presencia de nitratos coordinados y iónicos y la coordinación del macrociclo al centro metálico. La simplicidad de sus diagramas térmicos fueron indicios de la ausencia de mezclas de polímeros. La caracterización por *rmn* protónica y C-13 indicaron que los compuestos presentaban una asimetría molecular que se

conservaba en el polímero, los estudios de *rmn* a temperatura variable indicaron cambios conformacionales importantes sobre todo en los compuestos del erbio (Fig. 4.86) y del terbio (Fig. 4.85).

Fue realmente interesante observar la gran diferencia existente entre los espectros de *rmn* protónicos de estos compuestos poliméricos macrocíclicos mononucleares y los dinucleares, el ejemplo más claro fue el del compuesto mononuclear de neodimio,  $\text{Nd}([16]\text{-ANO-N}_4)(\text{NO}_3)_3\text{CH}_2\text{O}_2$ , (Fig.4.71) y el del dinuclear  $\text{Nd}_2([16]\text{-ANO-N}_4)(\text{NO}_3)_3(\text{CHO}_2)_3\text{CH}_3\text{CN}$ , (Fig. 4.15).

Esta diferencia indica que el compuesto mononuclear no tiene mezcla del dinuclear (ambos formados por precipitación espontánea) y que cada compuesto a pesar de que tienen el mismo ion lantánido tienen características magnéticas propias, que están siendo manifestadas de manera diferente en sus espectros de *rmn*. También los espectros de *rpe* de estos compuestos a 4.2 K (Fig.4.105) y (Fig.4.55) respectivamente, son esencialmente distintos. Esto permite proponer que estos iones metálicos participan en el enlace de una manera importante y que su magnitud depende del entorno químico.

Por otro lado, hasta el momento no se sabe con exactitud el porqué de la discrepancia entre el momento magnético teórico y el encontrado en los compuestos mononucleares de gadolinio (9) y del erbio (11), por lo que con base en la información que hemos obtenido a lo largo del estudio de estos compuestos, sólo podemos proponer que es precisamente su naturaleza polimérica la que promueve la anomalía en sus momentos magnéticos.

Los espectros de *rpe* de cada uno de los compuestos mostraron características propias y particularmente, en los del neodimio (Fig.4.105) y del gadolinio (Fig.4.110) a 4.2 K en polvo, los espectros obtenidos reflejaron la interacción importante del ion metálico con su entorno químico.

El espectro de luminiscencia del compuesto mononuclear de europio (8), indicó que el polímero era una especie única y mostró una asimetría molecular importante, ya que las transiciones  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ , y  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  se observan sólo cuando la

molécula no presenta centro de inversión.

Se puede concluir entonces con base a las evidencias proporcionadas en esta sección, que los compuestos poliméricos macrocíclicos mononucleares de lantánidos obtenidos, manifiestan las propiedades de compuestos de coordinación y que además su naturaleza polimérica ocasiona que no se comporten como compuestos típicos de lantánidos.

#### **4.5.- Complejos poliméricos macrocíclicos mononucleares de lantánidos tipo emparedado**

$(Nd([16]-ANO-N_4)_2(NO_3)_3CH_2O_5CH_3CN)_n$  (13),  $(Eu([16]-ANO-N_4)_2(NO_3)_3CH_2O_6CH_3CN)_n$  (14),  $(Gd([16]-ANO-N_4)_2(NO_3)_3CH_2O_5CH_3CN)_n$  (15),  $(Tb([16]-ANO-N_4)_2(NO_3)_3CHO_3CH_3CN)_n$  (16),  $(Er([16]-ANO-N_4)_2(NO_3)_3CH_2O_6CH_3CN)_n$  (17) y  $(Lu([16]-ANO-N_4)_2(NO_3)_3CH_2O_7CH_3CN)_n$  (18).

##### **4.5.1.- Análisis elemental**

Del análisis elemental de carbono, nitrógeno, hidrógeno en las muestras, se encontró en cada caso, una fórmula mínima que correspondía a una relación estequiométrica *ligante macrocíclico: metal* = 2:1 como se muestra arriba. En la *Tabla 4.17*, se han reunido los resultados de los compuestos del neodimio (13), del europio, (14), del gadolinio, (15), del terbio, (16), del erbio, (17), y del lutecio, (18), los cuales se denominaron complejos poliméricos macrocíclicos mononucleares de lantánidos tipo emparedado, **E**.

De las tres series de compuestos preparados, estos compuestos fueron los que se obtuvieron con menor rendimiento.

Fueron los más difíciles de obtener y sólo se logró en condiciones ultra anhidras (Cap. 3 sección 3.4.3. inciso g). Estos, también fueron los más higroscópicos, su manejo prácticamente requiere realizarse en un medio inerte. Como puede verse en la *Tabla 4.17*, los compuestos tipo emparedado,

Tabla 4.17.- Análisis elemental de los complejos poliméricos macrocíclicos mononucleares de lantánidos tipo emparejado, formados con el ligante [16]-ANO-N<sub>4</sub>.

	Requerido (%)				Encontrado (%)			
	C	H	N	Ln	C	H	N	Ln
[16]-ANO-N <sub>4</sub>	63.16	12.28	24.56		63.24	12.13	24.76	
$\text{NdC}_{37}\text{H}_{76}\text{N}_{17}\text{O}_{11}$ (13) Nd ([16]-ANO-N <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 6CH <sub>3</sub> CN	41.17	7.10	22.06		41.08	7.72	22.97	
$\text{EuC}_{37}\text{H}_{76}\text{N}_{17}\text{O}_{11}$ (14) Eu ([16]-ANO-N <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 6CH <sub>3</sub> CN	40.88	7.05	21.90		41.48	7.62	22.08	
$\text{GdC}_{35}\text{H}_{73}\text{N}_{16}\text{O}_{11}$ (15) Gd ([16]-ANO-N <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 5CH <sub>3</sub> CN	39.99	7.00	21.32		40.09	8.23	21.94	
$\text{TbC}_{31}\text{H}_{66}\text{N}_{13}\text{O}_8$ (16) Tb ([16]-ANO-N <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHO <sub>2</sub> 3CH <sub>3</sub> CN	41.01	7.33	20.06		39.13	6.98	21.32	
$\text{ErC}_{37}\text{H}_{76}\text{N}_{17}\text{O}_{11}$ (17) Er ([16]-ANO-N <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 6CH <sub>3</sub> CN	40.31	6.95	21.60		41.62	6.66	20.84	
$\text{LuC}_{35}\text{H}_{79}\text{N}_{18}\text{O}_{11}$ (18) Lu ([16]-ANO-N <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 7CH <sub>3</sub> CN	40.03	6.90	21.45		43.03	7.03	21.34	

presentan un alto contenido de acetonitrilos (3-7) y sólo un ácido fórmico o un formiato. Dado que en estos compuestos la relación ligante:metal es 2:1, no se esperaba la presencia de tantas moléculas de acetonitrilo en el compuesto y lo más probable es que no todas las moléculas de acetonitrilo esten coordinadas al ion metálico.

Del único compuesto que se determinó peso molecular fue del compuesto de terbio, (16). Este fue de 3531 g/mol y la unidad elemental, se repitió cuatro veces.

#### **4.5.2.- Espectroscopía infrarroja.**

Los espectros en el infrarrojo de los seis compuestos poliméricos mononucleares tipo emparedado se registraron en matrices de KBr. Se muestran sólo los del compuesto de terbio (16) y el del erbio (17) en las Figuras 4.117 y 4.118 respectivamente. En estos compuestos puede notarse que las bandas del ligante son más intensas que en los compuestos D (sección 4.3) y M (sección 4.4). En la Tabla 4.18 se muestran las bandas observadas en los compuestos E; varias de ellas ya han sido discutidas para los compuestos D y M, por lo que aquí sólo se discutirán las bandas características y los puntos relevantes en estos compuestos. Es importante señalar que en los compuestos poliméricos mononucleares tipo emparedado E, debido a la presencia de un sólo ácido fórmico por cada unidad elemental en el polímero, los grupos OH no ensanchan tanto la señal, por lo que las bandas de vibración asimétrica de estiramiento en la región de los NH son mucho más claras que en los otros compuestos D y M; desde luego que debido a la naturaleza polimérica de los compuestos, existe la posibilidad de formación de puentes hidrógenos entre los NH y los grupos carboxilatos, por lo que las bandas asimétricas alrededor de 3400-3500  $\text{cm}^{-1}$  no son tan angostas. de todas maneras en el caso de los compuestos de neodimio (13), gadolinio (15), terbio (16) y lutecio (18), se logran observar las bandas de NH simétricas de estiramiento ( $\sim 3260 \text{ cm}^{-1}$ ) que comprueba la presencia de las aminas secundarias, pero en los otros compuestos de europio (14) y erbio (17) no se definen bien. También puede verse en los espectros y en

la Tabla 4.18, las bandas correspondientes a vibraciones de estiramiento asimétrico alrededor de  $2940\text{ cm}^{-1}$  y la simétrica alrededor de  $2840\text{ cm}^{-1}$  de los grupos  $(-\text{CH}_2)-$  y  $\text{CH}_3-$  (de los acetonitrilos). Estos modos de vibración difícilmente se distinguen en moléculas pequeñas por lo que, la presencia de tales vibraciones se debe principalmente a los grupos metilénicos del macrociclo más que a los metilos de los acetonitrilos.

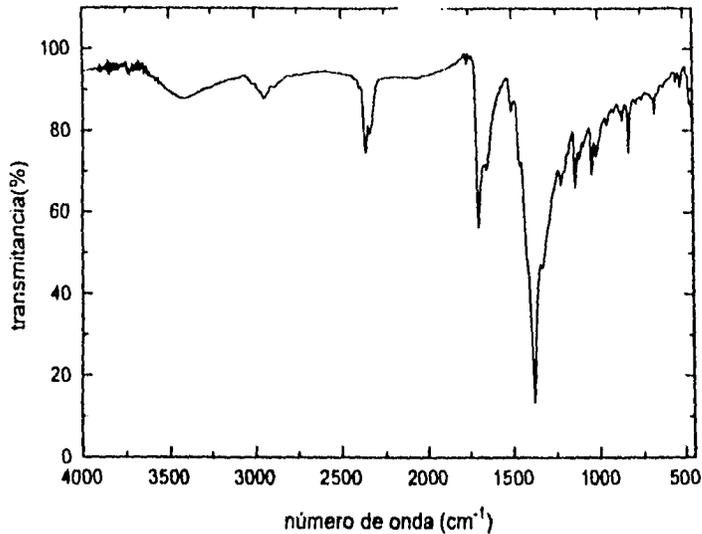


Fig. 4.118. - Espectro infrarrojo en la región media del IR, del compuesto polimérico macrocíclico mononuclear de erbio tipo emparedado en KBr (17)

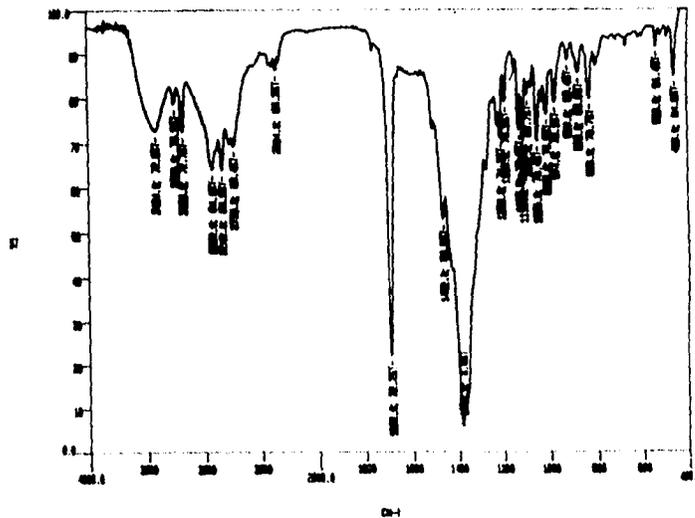


Fig. 4.117. - Espectro infrarrojo en la región media del IR del compuesto polimérico macrocíclico mononuclear de terbio, tipo emparedado, en KBr. (16)

En estos compuestos donde sólo existe un ácido fórmico, la banda de vibración de estiramiento asimétrico de los carboxílicos es muy débil y sólo en el caso del compuesto de erbio, (17), ésta es medianamente intensa. Quizá lo que esté sucediendo, es que en los casos que existen ácidos fórmicos la banda de 1648 queda engoblada en la de 1692  $\text{cm}^{-1}$ , puede verse que en el caso del terbio, (16), donde no existe ácido fórmico sino formiato, la banda está como un hombro pequeñísimo y fino alrededor de 1648  $\text{cm}^{-1}$  y en esa región no se ensancha la banda de 1690  $\text{cm}^{-1}$ . Esta banda ya ha sido asignada a la vibración combinada  $\nu(\nu_2+\nu_3)$  de nitratos coordinados<sup>49b,176-180</sup>.

Otro punto importante es que los compuestos de europio, del gadolinio y del erbio en esta matriz de KBr, presentan nitratos coordinados ya que aparece definida la banda de 1378  $\text{cm}^{-1}$ , los de neodimio terbio y lutecio presentan la banda de nitrato iónico a 1384  $\text{cm}^{-1}$ . La diferencia fue que las últimas tres se registraron en una matriz mucho más diluída (intercambio aniónico, sección 4.3 y 4.4) que las tres primeras, donde la matriz estaba más concentrada.

Los desplazamientos hacia altas o bajas energías de las bandas de vibración de los grupos funcionales del ligante, así como del ácido fórmico o formiato, son evidencia de la coordinación del ion lantánido a los ligantes.

#### **4.5.3.- Análisis térmicos.**

Se obtuvieron los termogramas (ATG) de los compuestos del terbio, lutecio y neodimio; los del europio y del gadolinio fueron estudiados también por ATD. En todos los casos, las pérdidas en peso indicaron que las moléculas de acetonitrilo se perdieron antes de 270°C; los ligantes se pierden después de ésta y hasta 390°C y entre esta temperatura y 430°C, se pierden los fórmicos. El esquema de degradación térmica hasta 1000°C, es muy similar en todos los compuestos por lo que sólo se discutirán los de neodimio, (13), terbio (16) y lutecio (18). En las Figuras 4.119 a la 4.121, se muestran sus diagramas térmicos.

Tabla 4.18 Bandas principales en la región del infrarrojo medio de los compuestos poliméricos macrocíclicos mononucleares de lantánidos tipo emparedado en matriz de KBr.

COMPUESTO	$\nu$ -NH-	$\nu$ -CH <sub>2</sub> -	$\nu$ -C-N-C	$\nu$ -CN	$\nu(\nu_2 + \nu_3)$ - NO <sub>2</sub>	$\nu(\nu_2 + \nu_3)$ - NO <sub>2</sub>	$\nu_{\text{COO}}$ / $\nu_{\text{COOH}}$	$\nu_{\text{COO}}$ / $\nu_{\text{NH}}$ / $\nu_{\text{NO}_2}$	$\nu_1(A_1)$ NO <sub>2</sub>
[16] -ANO-N <sub>4</sub>	$\nu_1$ 3490 <sub>d</sub> 3280 <sub>d</sub> 3180 <sub>md</sub> $\nu_b$ 1545 <sub>d</sub> $\nu_r$ 914 <sub>m</sub> , 854 <sub>d</sub>	$\nu_1$ 2920 <sub>d</sub> , 2866 <sub>d</sub> 2800 <sub>d</sub> , 2736 <sub>d</sub> 2660 <sub>mm</sub> $\nu_b$ 1478 <sub>d</sub> , 1464 <sub>r</sub> 1426 <sub>m</sub> , 1336 <sub>m</sub> $\nu_r$ 779 <sub>r</sub> , 514 <sub>d</sub>	$\nu$ 1294 <sub>r</sub> 1254 <sub>m</sub> , 1136 <sub>r</sub> 1070 <sub>r</sub> , 1024 <sub>m</sub>						
Compuesto (13)	3426 <sub>m</sub> , 3256 <sub>dh</sub> 3198 <sub>m</sub> 1528 <sub>dh</sub> , 916 <sub>d</sub>	2936 <sub>r</sub> , 2836 <sub>r</sub> 2800 <sub>m</sub> , 2736 <sub>m</sub> 1328 <sub>mh</sub>	1004 <sub>m</sub> , 972 <sub>d</sub> 456 <sub>d</sub>	2400 <sub>md</sub>	1762 <sub>m</sub>	1692 <sub>Mf</sub>	1618 <sub>d</sub>	1462 <sub>mfh</sub>	
Compuesto (14)	3460 <sub>r</sub> , 1508 <sub>md</sub> , 866 <sub>md</sub>	2946 <sub>r</sub> , 2866 <sub>mdh</sub> 776 <sub>Md</sub>	1328 <sub>mh</sub> , 1210 <sub>m</sub> 1162 <sub>md</sub> , 1088 <sub>md</sub> 1014 <sub>m</sub> , 948 <sub>d</sub> 456 <sub>m</sub>	2394 <sub>d</sub>	1762 <sub>d</sub>	1698 <sub>Mf</sub>	1620 <sub>mh</sub>	1462 <sub>r</sub>	1378 <sub>Mf</sub>
Compuesto (15)	3490 <sub>m</sub> , 3258 <sub>mf</sub> 3198 <sub>m</sub> , 920 <sub>d</sub> 874 <sub>md</sub>	2932 <sub>r</sub> , 2840 <sub>r</sub> 1340 <sub>mf</sub> 796 <sub>md</sub>	1212 <sub>m</sub> , 1188 <sub>mdh</sub> 1092 <sub>d</sub> , 1008 <sub>md</sub> 456 <sub>m</sub>	2394 <sub>md</sub>	1762 <sub>md</sub>	1692 <sub>Mf</sub>	1600 <sub>md</sub>		1378 <sub>Mf</sub>
Compuesto (16)	3424 <sub>r</sub> , 3256 <sub>mf</sub> 3198 <sub>r</sub> , 876 <sub>md</sub>	2932 <sub>m</sub> , 2842 <sub>m</sub> 2738 <sub>mm</sub> 1515 <sub>mh</sub>	1275 <sub>mh</sub> , 1225 <sub>d</sub> 1208 <sub>m</sub> , 1188 <sub>md</sub> 1126 <sub>md</sub> , 1092 <sub>d</sub> 1008 <sub>md</sub> , 974 <sub>md</sub> 790 <sub>Md</sub> , 456 <sub>md</sub>	2364 <sub>d</sub>	1760 <sub>d</sub>	1692 <sub>Mf</sub>	1648 <sub>Mdh</sub>	1462 <sub>m</sub>	
Compuesto (17)	3414 <sub>mf</sub> , 1530 <sub>md</sub> , 862 <sub>md</sub>	2946 <sub>mf</sub> , 2840 <sub>dh</sub> , 1340 <sub>m</sub>	1226 <sub>mm</sub> , 1188 <sub>dh</sub> 1092 <sub>d</sub> , 1012 <sub>mm</sub>			1696 <sub>r</sub>	1648 <sub>m</sub>	1470 <sub>mh</sub>	1378 <sub>Mf</sub>
Compuesto (18)	3430 <sub>r</sub> , 3256 <sub>dh</sub> 3188 <sub>m</sub> , 1506 <sub>m</sub> 864 <sub>d</sub>	2946 <sub>r</sub> , 2890 <sub>mm</sub> 2840 <sub>mm</sub> , 2795 <sub>m</sub> , 2720 <sub>m</sub>	1284 <sub>m</sub> , 1182 <sub>d</sub> 1212 <sub>m</sub> , 1014 <sub>m</sub> 454 <sub>m</sub>	2396 <sub>md</sub>	1760 <sub>d</sub>	1698 <sub>Mf</sub>	aprox 1648 <sub>dh</sub>	1460 <sub>mf</sub>	

continuación de la Tabla 4.18

	v <sub>3</sub> (D <sub>3</sub> h) NO <sub>3</sub>	v <sub>1</sub> -C-N-C	v <sub>1</sub> -C-N-C-	v <sub>1</sub> -C-N-C	v <sub>2</sub> (A <sub>1</sub> ) NO <sub>3</sub>	v <sub>3</sub> (A <sub>1</sub> ) NO <sub>3</sub>	v <sub>4</sub> (B <sub>1</sub> ) NO <sub>3</sub>	v <sub>5</sub> -C-H
Compuesto (13)	1384 <sub>Mf</sub>	1208 <sub>md</sub>	1140 <sub>md</sub>	1110 <sub>m</sub>	1044 <sub>m</sub>	826 <sub>mf</sub>		538 <sub>md</sub> 596 <sub>md</sub>
Compuesto (14)		1228 <sub>m</sub>	1140 <sub>f</sub>	1112 <sub>md</sub>	1040 <sub>mf</sub>	826 <sub>m</sub>		518 <sub>d</sub>
Compuesto (15)		1240 <sub>mh</sub>		1112 <sub>m</sub>	1046 <sub>m</sub>	826 <sub>m</sub>	712 <sub>d</sub>	668 <sub>md</sub> 520 <sub>md</sub>
Compuesto (16)	1382 <sub>Mf</sub>	1234 <sub>md</sub>	1140 <sub>Md</sub>	1110 <sub>m</sub>	1050 <sub>m</sub>	828 <sub>md</sub>	744 <sub>md</sub>	670 <sub>Md</sub> 538 <sub>Md</sub>
Compuesto (17)			1138 <sub>m</sub>	1108 <sub>md</sub>	1038 <sub>m</sub>	826 <sub>m</sub>		668 <sub>md</sub> 520 <sub>d</sub>
Compuesto (18)	1382 <sub>f</sub>		1140 <sub>m</sub>	1108 <sub>m</sub>	1042 <sub>m</sub>	826 <sub>m</sub>		518 <sub>d</sub>

f = fuerte. d = débil  
Mf = muy fuerte  
Md = muy débil  
m = medianamente  
mm = media mediana  
mf = medianamente fuerte  
md = medianamente débil  
h = hombro

$Nd([16]-ANO-N_4)_2(NO_3)_3CH_2O_26CH_3CN$ . Este compuesto muestra, (Figura 4.119) un diagrama de degradación muy limpio. La pérdida en peso correspondiente a los seis acetonitrilos ocurre entre 140 y 255°C, y dentro de este intervalo tan amplio se observa la pérdida de dos acetonitrilos entre 140 y 200°C, entre esta temperatura y 225°C se pierden otros dos y entre ésta y 260°C los dos restantes. Esto, indica que por lo menos dos acetonitrilos son de solvatación y los otros cuatro de coordinación. De 260°C a 300°C se pierden los dos ligantes pero no simultáneamente como se ve en la Figura 4.119, entre 300 y 340°C se pierde un nitrato y entre esta última y 460°C se descompone el ácido fórmico; el residuo encontrado a 600°C correspondió a  $Nd(NO_3)_2$ .

$Tb([16]-ANO-N_4)_2(NO_3)_2CHO_23CH_3CN$ . Este compuesto pierde entre 90 y 236°C, los tres acetonitrilos, entre 236 y 312°C pierde los dos ligantes macrocíclicos casi simultáneamente y enseguida el formiato. Entre 312 y 591°C pierde un nitrato. El residuo encontrado corresponde a una especie, que el termograma claramente indica que continúa degradándose, el  $[TbNO_3]$ . La Figura 4.120 muestra este proceso térmico.

$Lu([16]-ANO-N_4)_2(NO_3)_3CH_2O_27CH_3CN$ . En este compuesto abajo de 160°C se observa una ligera pérdida en peso que corresponde a humedad atrapada en el polímero. Entre 159 y 300°C se pierden siete acetonitrilos, entre 300°C y 414°C se pierden los dos ligantes macrocíclicos pero no simultáneamente. Entre 414 y 590°C se degrada el ácido fórmico, y el residuo corresponde a  $Lu(NO_3)_3$ , el cual queda en proceso de iniciar la pérdida de nitratos. En la Figura 4.121, se muestra este diagrama térmica.

De acuerdo a estos resultados todo parece indicar que abajo de 200°C se pierden acetonitrilos de solvatación y arriba de esta temperatura, se pierden los acetonitrilos coordinados pero no más allá de 300°C. De hecho, la temperatura máxima de pérdida depende del metal, como se pudo notar. Ahora bien, como los ligantes macrocíclicos no se pierden simultáneamente, se propone que se coordinan al ion metálico de manera diferente.

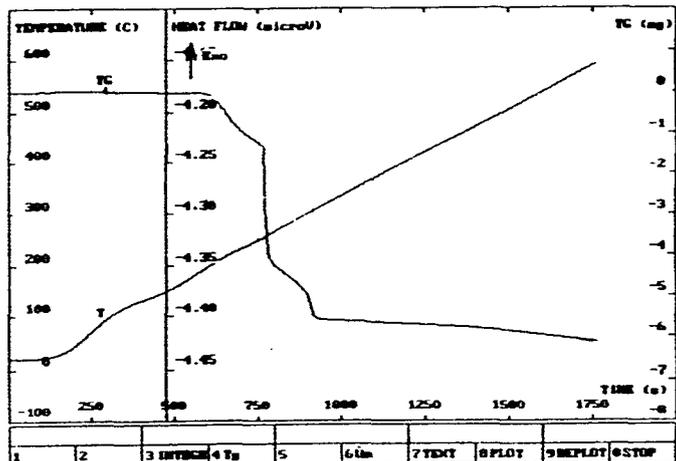


Fig. 4.119.- Diagrama termogravimétrico y diferencial del compuesto polimérico macrocíclico mononuclear de neodimio, tipo emparedado, en KBr. (13)

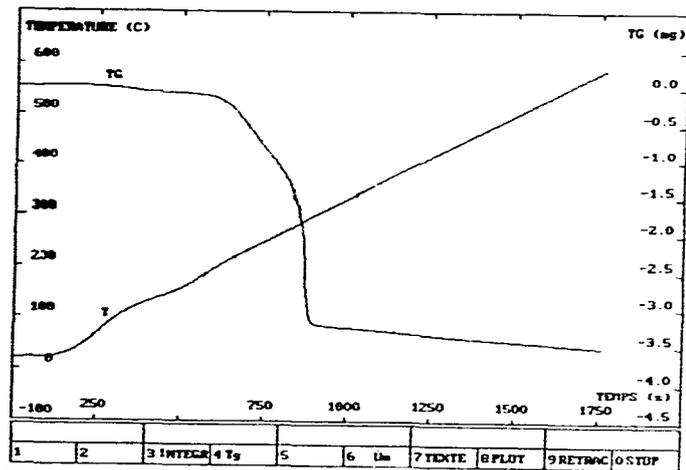


Fig. 4.120.- Diagrama termogravimétrico y diferencial del compuesto polimérico macrocíclico mononuclear de tario, tipo emparedado, en KBr. (16)

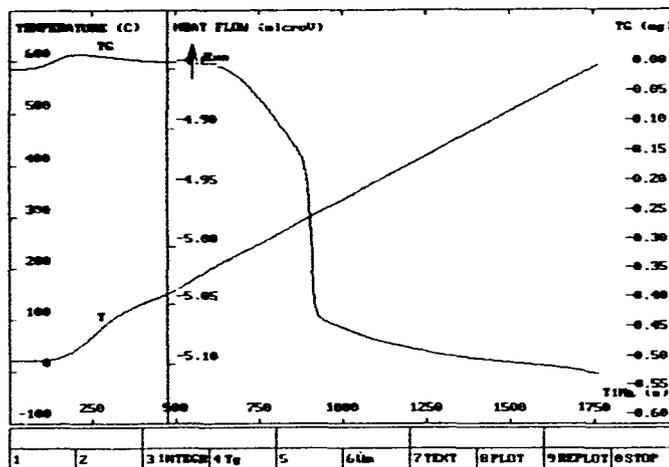


Fig. 4.121.- Diagrama termogravimétrico y diferencial del compuesto polimérico macrocíclico mononuclear de lutecio, tipo emparedado, en KBr. (18)

El diagrama térmico de lutecio es muy interesante, ya que todo indica que al menos varias moléculas de acetonitrilo están coordinadas al metal. Si se considera que al menos un nitrato está coordinado y el ácido fórmico también, es poco probable que los dos macrociclos estén completamente coordinados al lutecio, si lo están, será parcialmente, porque no se conoce compuestos de lutecio con número de coordinación mayores a 10. Además este compuesto fue el más inestable de todos al medio ambiental.

Todos los compuestos poliméricos macrocíclicos (D), (M) y (E) perdieron sus ligantes macrocíclicos abajo de 350°C. Este compuesto de lutecio (18) fue el único que los perdió arriba de 350°C.

En el caso de los compuestos de neodimio (13) y terbio (16), los resultados sugieren que los dos ligantes están completamente coordinados al centro metálico, aunque posiblemente con un arreglo diferente alrededor del ion metálico.

#### **4.5.4.- Conductancia molar.**

Los compuestos tipo E, son muy inestables en solución y a concentraciones del orden de  $1 \times 10^{-4}$  el polímero está completamente hidrolizado, como lo indicaron sus conductancias molares muy altas en DMSO. La conductancia molar del compuesto de neodimio (13), para una concentración de  $2.25 \times 10^{-4}$  M, fue de  $550 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ; el compuesto de europio, (14), a  $1.92 \times 10^{-4}$  M fue de 649; en el compuesto de gadolinio, (15), a  $1.63 \times 10^{-4}$  M fue de 682, de terbio (16), a  $3.47 \times 10^{-4}$  M, fue de  $580 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

#### **4.5.5.- Espectroscopía de rmn de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$ .**

4.5.5.1.-Caracterización y estudio a temperatura variable del compuesto  $\text{Tb}([\text{16}]-\text{ANO}-\text{N}_4)_2(\text{NO}_3)_2\text{CHO}_2\text{3CH}_2\text{CN}$ , (16).

Caracterización.- El espectro de hidrógeno del compuesto de terbio (16), se muestra en la Figura 4.122 y en la Tabla 4.19

se dan las asignaciones de las resonancias protónicas. En este compuesto la señal ancha que se localiza entre 3.58 y 4.70 ppm, centrada a 3.90 ppm corresponde al agua absorbida por el  $^2\text{H}_6$ -DMSO y por el compuesto, que como se comentó es muy higroscópico.

El espectro muestra un comportamiento de las aminas diferente al observado en los compuestos de terbio (8) y (10).

En el espectro del compuesto de terbio (16) arriba de 7.5 ppm a campo bajo, se encuentran singuletes ligeramente anchos poco intensos pero bien definidos. Todas las otras señales corresponden exclusivamente al compuesto. La sencillez del espectro permitió que se pudiera integrar directamente de él, para las cuatro unidades elementales del polímero. La señal a 1.69 ppm integra para 25 protones metilénicos beta y la localizada a 3.37 ppm para 39 protones también en posición beta.

A 1.87 ppm se localiza una señal casi singulete que integró para 36 protones y que se asignaron a los hidrógenos metílicos de los acetonitrilos. La integración de las señales centradas a 2.80 (76H), 2.87 (16H) y 3.57 (37H) ppm corresponden a metilenos-alfa. Comparando el espectro del ligante libre con el del complejo se encontró, dos grupos de hidrógenos-beta y dos de hidrógenos-alfa, esto es dos tipos de desplazamiento en el caso de los metilenos beta y tres en el caso de los alfa, en ambos casos a campo bajo y menores de 2 ppm. Con respecto a los hidrógenos de los NH, a 2.03 ppm se encontró una señal que integró para 19 protones y que fueron asignados a hidrógenos de aminas secundarias del macrociclo. A 7.5 , 9.72, 10.25, 11.25 y 13.25 ppm se encuentra en cada posición un singulete pequeño y semiancho que integra para 1 protón en cada caso. A 8.30 se encuentra un singulete que integra para dos protones y a 8.43 ppm la señal integra para 10 protones. Como la integración del espectro corresponde al tetrámero encontrado, a 8.43 ppm sólo 4 protones corresponden a los hidrógenos metilénicos del formiato, por lo que el resto corresponden a 6 hidrógenos NH; la integración de protones amínicos totales fueron 32. Los protones de las aminas se desplazaron a campo alto y bajo como ya se había observado en los compuestos del terbio del

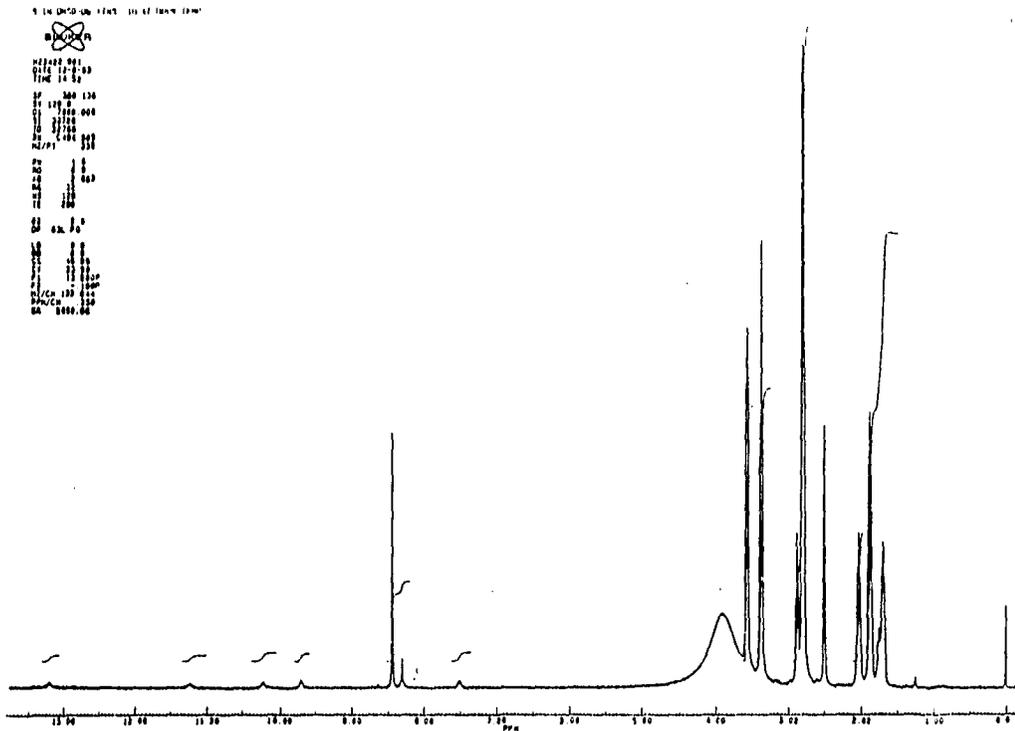


Fig. 4.122.- Espectro de RMN<sup>1</sup>H del compuesto polimérico macrocíclico mononuclear de terbio, tipo emparedado, [Tb((16)-ANO-N4)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHO<sub>2</sub>3CH<sub>2</sub>CN]<sub>n</sub>, en <sup>2</sup>H<sub>2</sub>-DMSO. (16)

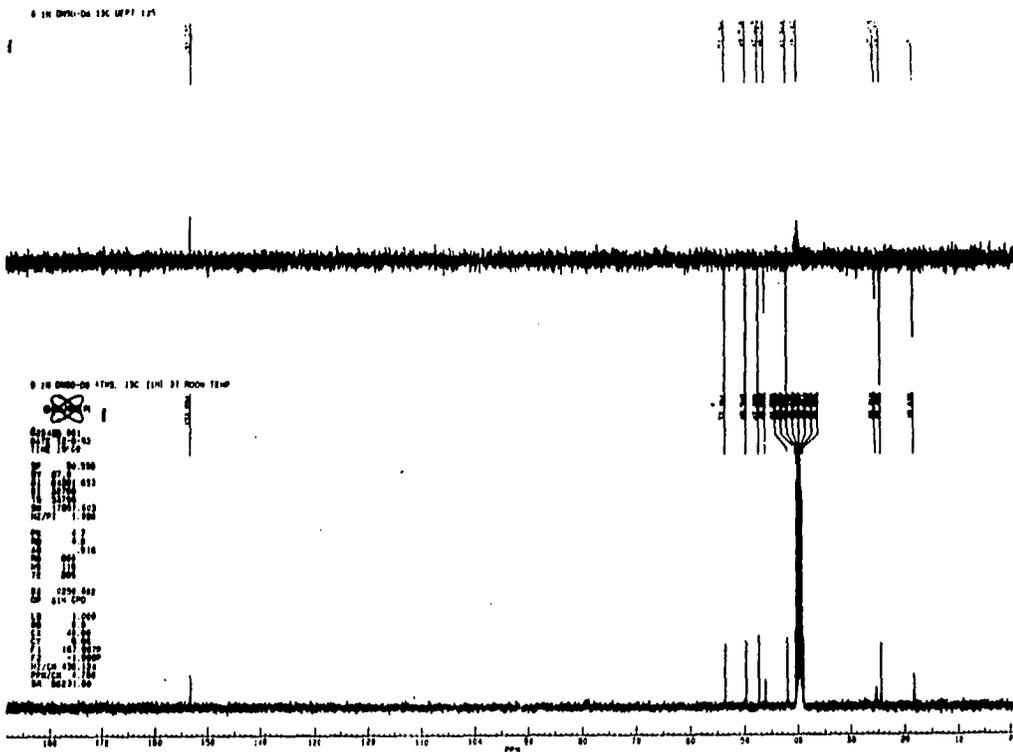


Fig. 4.123.- Espectro de RMN de <sup>13</sup>C del compuesto polimérico macrocíclico mononuclear de terbio, tipo emparedado, [Tb((16)-ANO-N4)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHO<sub>2</sub>3CH<sub>2</sub>CN]<sub>n</sub>, en <sup>2</sup>H<sub>2</sub>-DMSO. (16)

tipo dinuclear D, y mononuclear M.

Se obtuvo el espectro de  $^{13}\text{C}$ , a 90.6 MHz y se observa claro y definido (Figura 4.123). A 18 ppm se encuentran los carbonos de los metilos; a 24.4 y 25.3 ppm los asignados a carbonos en posición-beta no equivalentes. Se observan cinco tipos de carbonos-alfa no equivalentes, a 41.8, 46.1, 47.2, 49.5 y 53.4 ppm; la señal a 39.7 ppm corresponde a los metinos del dimetilsulfóxido. A 153.1 ppm se localizan los metinos de los formiatos. También en este compuesto se aplicó la técnica DEPT para corroborar las asignaciones de C-13. Estos resultados indican que en el emparedado, en la unidad elemental, los dos ligantes están arreglados de manera diferente y que este comportamiento se extiende al tetrámero donde todo sugiere que el arreglo de las unidades no es lineal, por lo que no se excluye que haya isomería en el compuesto.

*Estudios a temperatura variable.* El compuesto se estudió desde 293 K hasta 353 K, con incremento gradual en la temperatura de 10 K, se obtuvieron los espectros de hidrógeno y  $^{13}\text{C}$ . En las Figuras 4.124 a la Figuras 4.128 se dan solamente los de hidrógeno. Al incrementar la temperatura no se observan cambios de importancia en las señales de los metilenos alfa o beta. Pero, las señales singuletes semianchas de los cinco protones amínicos, se van desplazando hacia campo alto, y desapareciendo hasta que a 353 K prácticamente ya no se observan. A 343 K el desplazamiento de las señales fue desde 0.7, 0.75, 0.90, 1.0 1.44 ppm con respecto a las señales obtenidas a 300 K.

Algo interesante de estos singuletes es que a medida que se incrementa la temperatura se van desplazando a campo alto y al llegar a 343 K (Figura 4.127), donde todavía se logran distinguir aparecen a 6.8, 8.85, 9.35, 10.25 y 11.75 ppm; con respecto a la posición ocupada por los singuletes a temperatura ambiental, se desplazan 0.7, 0.87, 0.9, 1.0, y 1.50 ppm respectivamente. Además desde los 313 K, se observa la aparición a 8.05 ppm de un singulete correspondiente a uno de los protones que a temperatura ambiental aparecían a 8.30 ppm, el cual también se desplaza a campo alto y a 343 K aparece a 7.50 ppm esto es, se desplazó 0.8 ppm.

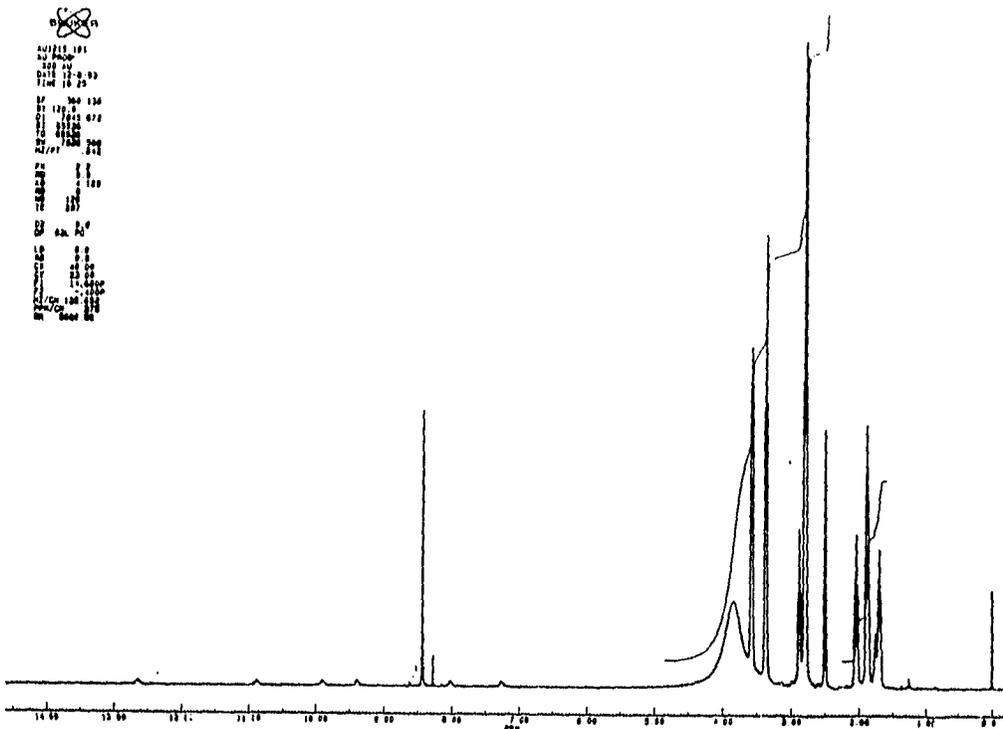


Fig. 4.124.- Espectro de RMN<sup>1</sup>H del compuesto polimérico macrocíclico mononuclear de terbio, tipo espaciado, [Tb([16]-AMO-N4)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHO<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CN]<sub>n</sub>, en <sup>2</sup>H<sub>2</sub>-DMSO a 313 K. (16)

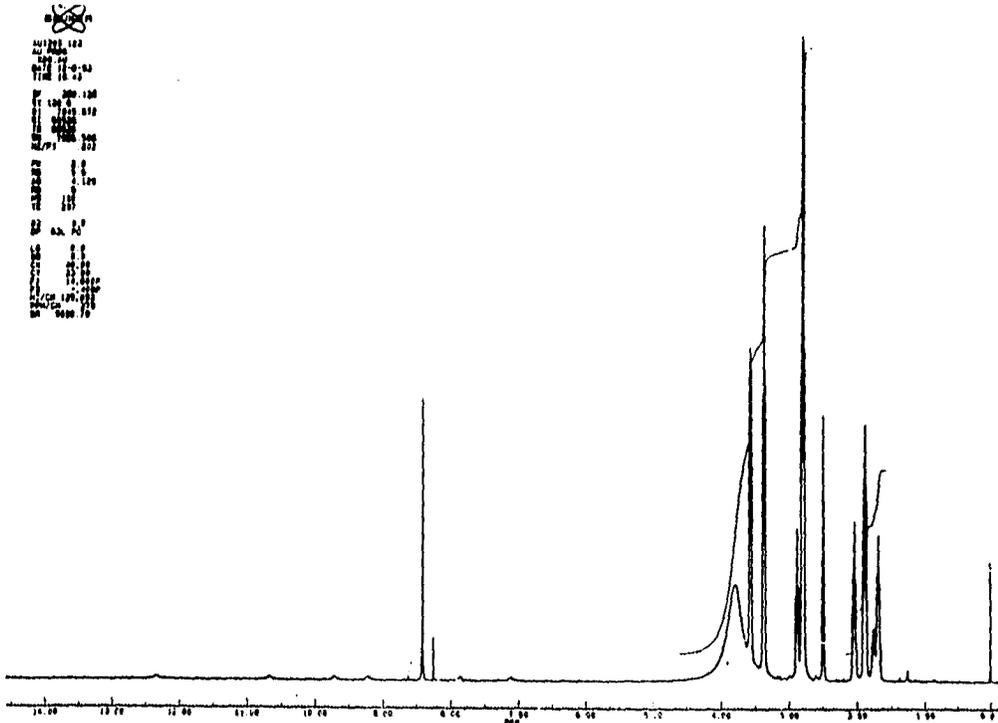


Fig. 4.125.- Espectro de RMN<sup>1</sup>H del compuesto polimérico macrocíclico mononuclear de terbio, tipo espaciado, [Tb([16]-AMO-N4)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHO<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CN]<sub>n</sub>, en <sup>2</sup>H<sub>2</sub>-DMSO a 323 K.



Los cambios que se observan en el espectro al incrementar la temperatura, desaparecen al enfriar la muestra a temperatura ambiental y el espectro vuelve a ser exactamente el mismo que se tenía antes de calentar. Ahora bien, aunque hay desplazamiento de la señal por efecto de la temperatura, el hecho de que cada singulete no se desplace la misma cantidad y que la separación entre cada singulete a temperatura ambiental sea distinta, a la separación entre cada singulete a alta temperatura, y que además al enfriar la muestra aparezca el mismo espectro, son indicios de que el desplazamiento al incrementar la temperatura, ocurre debido a los cambios conformacionales en las moléculas elementales del polímero y no sólo a efecto de temperatura. Todos los singuletes, no son equivalentes y podría pensarse en que el arreglo espacial de un macrociclo coordinado al ion metálico es diferente al del otro macrociclo y/ o bien que influye en ésto la naturaleza del polímero no lineal.

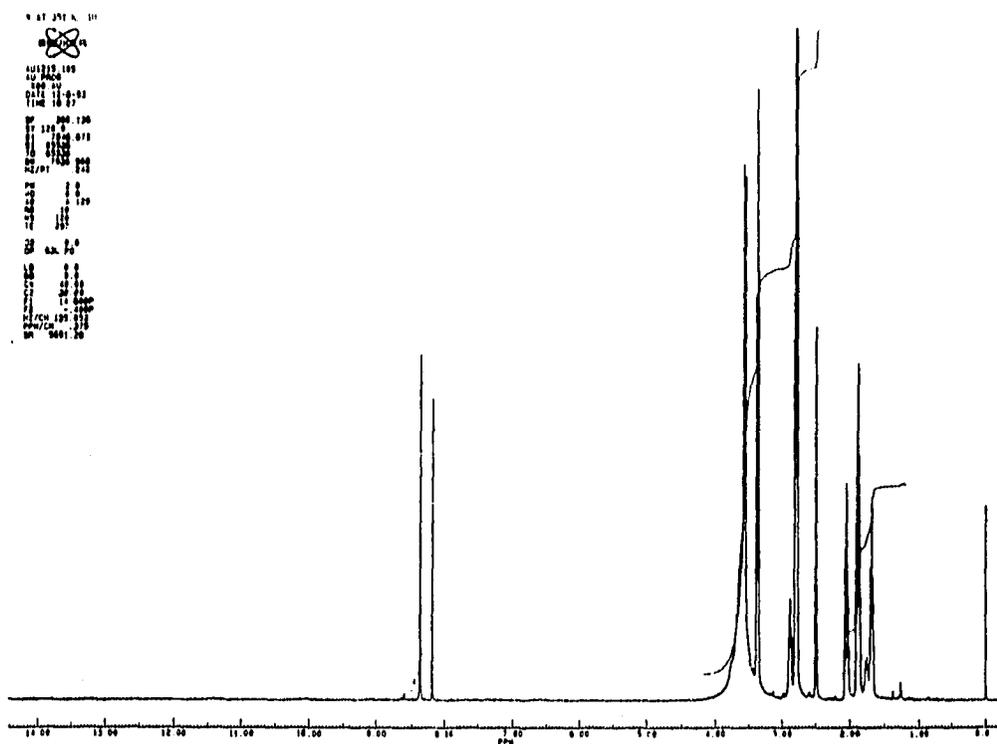


Fig. 4.128.- Espectro de RMN'H del compuesto polimérico macrocíclico mononuclear de terbio, tipo emparedado,  $[Tb\{[16]-AMO-W4\}_2(NO_3)_2CHO_3CH_2CN]$ , en  $H_2O$ -DMSO a 353 K.

Tabla 4.19.- Resonancias magnéticas protónicas (en ppm) a 360.1 MHz del complejo polimérico macrocíclico mononuclear tipo emparejado de terbio formado con el ligante [16]-ANO-N<sub>4</sub> en <sup>2</sup>H<sub>6</sub>-DMSO a 300 K y temperatura variable.

(16) Tb ([16] - ANO-N <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHO <sub>2</sub> 3CH <sub>3</sub> CN	CH <sub>2</sub> -beta	CH <sub>2</sub> -alfa	-NH	HCOO <sup>1</sup>	CH <sub>3</sub> CN
300K (caracterización)	1.69 3.37	2.80 2.87 3.57	2.03, 7.50 8.30, 8.43 <sup>*</sup> 9.72, 10.25 11.25, 13.25	8.43 <sup>*</sup>	1.87
313 K	1.69 3.37	2.80 2.87 3.57	2.05, 7.26 8.03, 8.40 <sup>*</sup> 9.40, 9.90 10.85, 12.65	8.40 <sup>*</sup>	1.87
323 K	1.69 3.37	2.80 2.87 3.57	2.03, 7.10 7.85, 8.25 8.40 <sup>*</sup> , 9.2 9.72, 10.72 12.35	8.40 <sup>*</sup>	1.87
333 K	1.69, 3.37	2.80 2.87 3.57	2.03, 6.95 7.70, 8.22 8.40, 9.05 9.53, 10.50 12.07	8.40 <sup>*</sup>	1.87
343 K	1.69 3.37	2.80 2.87 3.57	2.03, 6.80 7.50, 8.20 8.40, 8.85 9.35, 10.25 11.75	8.40 <sup>*</sup>	1.87
353 K	1.69 3.37	2.80 2.87 3.57	2.03 8.20 8.36 <sup>*</sup>	8.36 <sup>*</sup>	1.87
300 K	1.69, 3.37	2.80 2.87 3.57	2.03, 7.50 8.30, 8.43 <sup>*</sup> 9.72, 10.25 11.25, 13.25	8.40 <sup>*</sup>	1.87

Indica que en esa posición se localizan los formatos y protones amínicos.

#### **4.5.6.- Susceptibilidad magnética**

El único momento magnético efectivo experimental que se logró obtener fue el del compuesto  $Tb([16]-ANO-N_4)_2(NO_3)_2CHO_2 \cdot 3CH_3CN$ . Este fue de 7.84 magnetones de Bohr y el teórico para el ion libre es de 9.72 MB, esto es, el experimental fue menor 1.88 magnetones de Bohr que el calculado<sup>14a,201</sup>. Hasta el momento no se sabe con certeza el porqué de ese momento magnético, pero podría ser que el arreglo estructural de las unidades monoméricas del polímero favorezca interacciones magnéticas que provoquen una disminución en el momento magnético efectivo resultante.

#### **4.5.7.- Resonancia paramagnética electrónica.**

Se obtuvieron<sup>193c</sup> sólo los espectros de rpe de los polímeros emparedados de terbio y el del erbio, a la temperatura del helio líquido, 4.2 K y en polvo. Estos espectros son ricos en información. Sin embargo, como aún no se cuenta con un programa para calcular el hamiltoniano del espectro que considere el acoplamiento espín-órbita, no se ha podido simular ninguno de los dos. Sin embargo, cualitativamente se puede decir lo siguiente:

$Tb([16]-ANO-N_4)_2(NO_3)_2CHO_2 \cdot 3CH_3CN$  a 4.2 K en polvo.

El espectro rpe ampliado, Figura 4.129, de este compuesto muestra entre 2800 y 3500 gauss un multiplete de señales, que si no fuera, por el desdoblamiento que aparece entre 2963 y 3104 gauss podría pensarse en un compuesto con simetría muy parecida a la axial. No sabemos que tipo de interacción es la que ocasiona tal desdoblamiento. Algo notable en este espectro es la ausencia de señal a campo cero que si se observó en el compuesto dinuclear (Fig.4.58) y mononuclear (Fig.4.110) del mismo ion. Por esto se propone que el espectro es típico del compuesto emparedado.

$Er([16]-ANO-N_4)_2(NO_3)_2 \cdot 6CH_3CN$  a 4.2 K en polvo.

El espectro de erbio, Figura 4.130, muestra una riqueza estructural sorprendente y aún no explicable. Si se compara

este espectro con el del compuesto dinuclear (Fig. 4.59) y mononuclear del erbio (Fig. 4.109), se ve que es propio del emparejado.

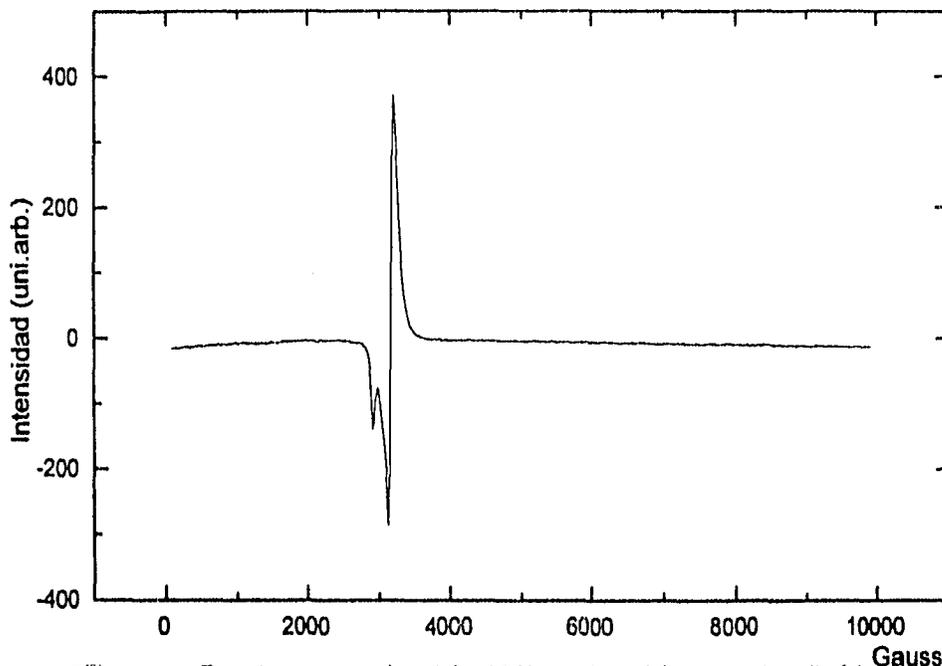


Fig. 4.129.- Espectro rpe experimental a 4.2 K en polvo , del compuesto polimérico macrocíclico mononuclear de  $Tb^{+3}$ , tipo emparejado. (16)

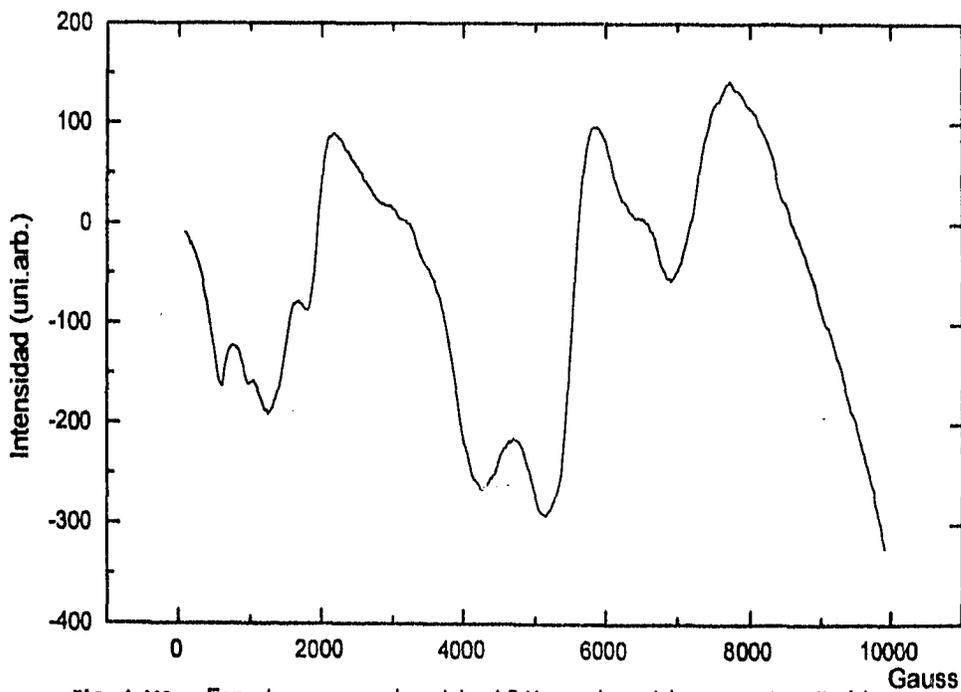
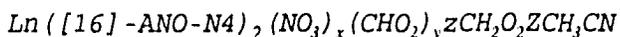


Fig. 4.130.- Espectro rpe experimental a 4.2 K en polvo , del compuesto polimérico macrocíclico mononuclear de  $Er^{+3}$ , tipo emparejado. (17)

#### 4.5.8.-Discusión y conclusiones

En esta sección se ha discutido sobre la síntesis y caracterización de compuestos poliméricos macrocíclicos mononucleares tipo emparedado, E.

De acuerdo al análisis elemental se encontró que la fórmula mínima general para estos compuestos es:



donde

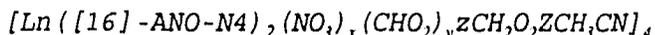
$$x = 3 \text{ ó } 2$$

$$y = 1 \text{ ó } 0$$

$$z = 1 \text{ ó } 0$$

$$Z = 3, 5-7$$

Aun cuando el peso molecular sólo se determinó para el compuesto de terbio, las características físicas y químicas de los seis compuestos estudiados, sugieren que son polímeros del mismo tipo, por lo que se propone la siguiente formulación general:



Estos compuestos poliméricos tipo emparedado son de cadena corta, ya que por un lado la presencia de dos ligantes satisfacen mejor las necesidades coordinativas del ion lantánido, y por el otro el tamaño grande de la unidad elemental impide estéricamente el crecimiento mayor de la cadena polimérica.

Los desplazamientos de las bandas correspondientes a los grupos funcionales del macrociclo observados en el IR, sugieren que en estos compuestos los macrociclos están unidos al ion lantánido, pero no permiten saber si todos los donadores de éste están coordinados. La presencia de nitratos iónicos/ y coordinados se notan con claridad.

Los análisis térmicos muestran que los compuestos obtenidos son únicos y que hay acetonitrilos coordinando y solvatando al ion metálico. También, indican que los dos macrociclos no están unidos de igual manera al centro metálico ya que no se pierden simultáneamente.

El espectro de rnm del compuesto de terbio (16) mostró

protones metilénicos alfa y beta no equivalentes y grupos de protones desplazados con respecto al ligante libre. Lo mismo ocurrió con los protones amínicos que se desplazaron en dos regiones del campo, a campo alto y a campo bajo. Esto indicó que los macrociclos no tenían el mismo arreglo espacial alrededor del ion central. En el estudio del compuesto a temperatura variable sólo se observaron cambios sustanciales en la posición de los protones amínicos a campo bajo y su desaparición a temperaturas superiores a 343 K. La aparición de estas señales nuevamente a 300 K, indicó que el efecto de la temperatura sobre los protones amínicos fue el de provocar cambios conformacionales en el polímero.

Los espectros de rpe son muy distintos a los obtenidos para los compuesto dinucleares y los mononucleares, lo cual muestra que son especies distintas con propiedades magnéticas particulares, y con interacción metal-ligante fuerte.

## ***4.6.- Complejos de lantánidos formados con el ligante, H<sub>4</sub>ETA.***

### ***4.6.1.- Ligante H<sub>4</sub>ETA.***

Este ligante como ya se dijo en el capítulo 3 fue sintetizado a partir del ligante [16]-ANO-N<sub>4</sub>. La Figura 4.131 representa al ligante macrocíclico ionizable H<sub>4</sub>ETA.

En la Figura 4.132, se muestra su espectro infrarrojo, en la región media, y se asignan en él, las bandas vibracionales más importantes del compuesto. Es importante mencionar que el ligante macrocíclico libre por ser aminocarboxílico, se comporta en la matriz de KBr como un switter-ion, y la banda que aparece a 2458 cm<sup>-1</sup> correspondiente al catión (NH)<sup>+</sup> es originada en la matriz, así como el anión COO<sup>-</sup> cuya banda de vibración aparece a 1636 cm<sup>-1</sup>.

La Figura 4.133 se muestra el diagrama térmico del ligante H<sub>4</sub>ETA, el compuesto empieza a perder las moléculas de agua arriba de 100°C y a descomponer lentamente arriba de 210°C. Este ligante no descompone completamente a 435°C, sino que llega a un residuo que después de esta temperatura, sólo

sufre cambios de fase que provocan una ganancia en peso del 4.5% en lugar de pérdida e inclusive a 1000°C.

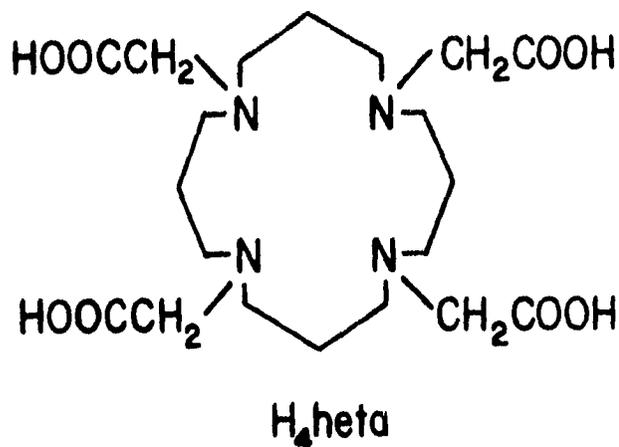


Figura 4.131.- Ligante 1,5,9,13-tetraazaciclohexadecano N, N', N'', N''' del ácido tetraacético, H<sub>4</sub>ETA.

Para poder estudiar el ligante macrocíclico HETA fue necesario añadirle NaOD al 32%, al D<sub>2</sub>O para disolverlo. En la Figura 4.134 , se presenta el espectro de hidrógeno de este ligante. A 1.55 ppm se encuentra una señal multiplete que corresponde a metilenos en posición beta en el macrociclo; la señal integra para 8 protones. Centrado a 2.50 ppm se observa un multiplete que corresponde a metilenos en posición alfa del macrociclo, la señal integra para 16 protones. A 3.05 ppm se observa un singulete que corresponde a los protones metilénicos de los cuatro sustituyentes CH<sub>2</sub>COO del macrociclo, la señal integra para ocho protones. La señal a 4.75 ppm corresponde a los protones sin deuterar del D<sub>2</sub>O y del NaOD.

En la Figura 4.135, se da el espectro de <sup>13</sup>C del ligante HETA, a 20.4 ppm se localizan los carbonos en posición beta del macrociclo, a 50.5 ppm se encuentran los carbonos en posición alfa, a 60.2 ppm los carbonos de los metilenos de los grupos sustituyentes CH<sub>2</sub>COO del macrociclo y por último a 180 ppm los carbonos de los carboxílicos de los grupos sustituyentes del macrociclo.

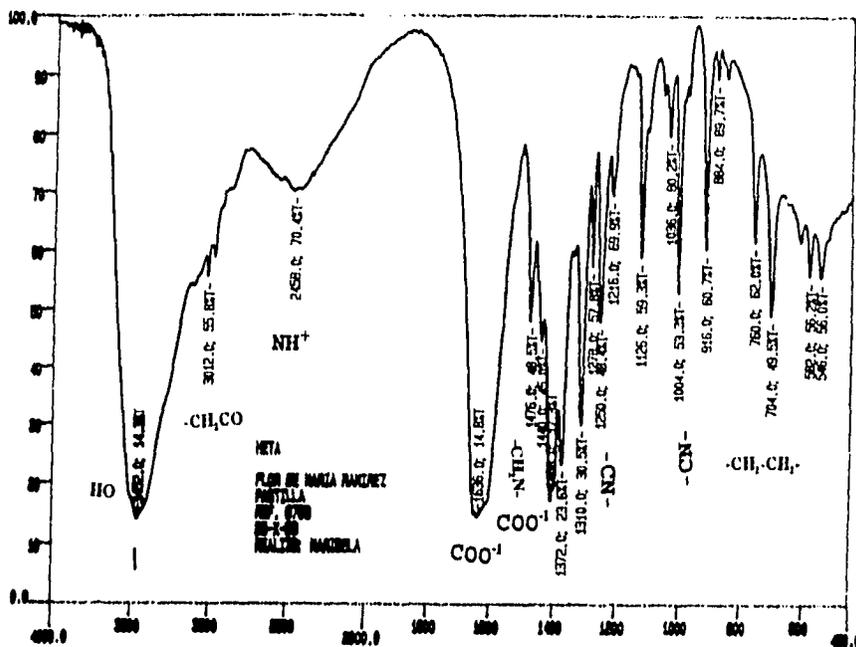


Fig. 4.132.- Espectro infrarrojo en la región media del IR del ligante 1,5,9,13-tetraazacyclohexadecano M, M', M'', M''' del ácido tetracético, H<sub>2</sub>TA en KBr.

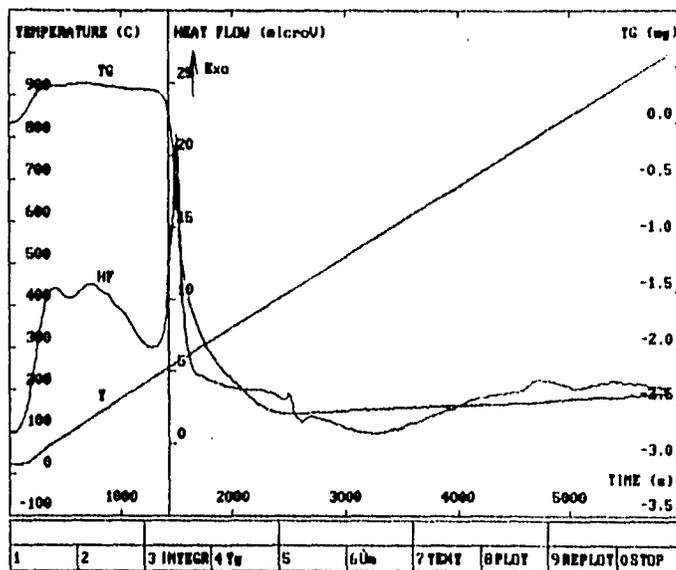


Fig. 4.133.- Diagrama termogravimétrico y diferencial del ligante 1,5,9,13-tetraazacyclohexadecano M, M', M'', M''' del ácido tetracético, H<sub>2</sub>TA.



#### **4.6.2.- Reactividad de los cloruros de lantánidos frente al ligante H<sub>4</sub>ETA y análisis elemental.**

Se encontró que la reactividad de los cloruros de lantánidos (Nd<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> y Lu<sup>3+</sup>) frente al ligante H<sub>4</sub>ETA dependía de varios parámetros como el tiempo y temperatura de reacción, el pH de disolución del ligante, la relación estequiométrica ligante: metal (1:1). La síntesis fue reproducible cien por ciento. En el capítulo 3 sección 3.4.4 se dan los detalles.

En la Tabla 4.20 se indica los porcentajes de C, H, N y Cl y las fórmulas mínimas de los compuestos. Puede verse que con excepción del compuesto de Europio (2H), los compuestos contienen dos moléculas de cloruro de sodio; y de agua entre dos y cinco moléculas.

#### **4.6.3.- Espectroscopía infrarroja.**

La Figura 4.136 muestra el espectro IR del compuesto de gadolinio (3H) y en la Tabla 4.21, se dan las bandas principales en la región media del IR del ligante H<sub>4</sub>ETA y de los complejos de lantánidos obtenidos con este ligante.

El ligante macrocíclico libre por ser aminocarboxílico, se comporta en la matriz de KBr como un switter-ion, y la banda que aparece a 2458 cm<sup>-1</sup> correspondiente al catión (NH)<sup>+</sup> es originada en la matriz, así como el anión COO<sup>-</sup> cuya banda de vibración aparece a 1636 cm<sup>-1</sup>. Al formarse el complejo la banda a 2458 cm<sup>-1</sup> desaparece, lo cual indica dos aspectos importantes, el primero que todo el ligante macrocíclico reaccionó y el segundo que los nitrógenos del ligante están coordinado al metal. La banda a 1636 cm<sup>-1</sup>, se desplaza ligeramente a menores energías en los complejos, pero lo más importante en esta región es el desdoblamiento de esta banda, con la aparición de una a 1580 cm<sup>-1</sup> en el caso de los compuestos de neodimio (1H) y del europio (2H) o la presencia de un hombro en esa misma posición en los compuestos de gadolinio (3H), terbio (4H), erbio (5H) y lutecio (6H); la presencia de esta banda es indicio de coordinación de los

oxígenos carboxílicos al metal. En el caso de complejos carboxílicos ha sido muy bien investigada la separación entre las bandas asimétricas y simétricas del grupo carboxílico<sup>168,174a</sup>, y el valor de la  $\Delta$  indica si hay coordinación al metal y el modo de coordinación. En el ligante libre esa separación es de 228  $\text{cm}^{-1}$ . En los complejos, la separación entre la banda asimétrica y la simétrica es de 218  $\text{cm}^{-1}$  para el compuesto (1H), de 212 para el (2H), la de los compuestos (3H), (5H) y (6H) de 220  $\text{cm}^{-1}$ , la del compuesto (4H), de 224  $\text{cm}^{-1}$ . La separación con respecto a la banda de 1580 es de 172  $\text{cm}^{-1}$  para los compuestos (1H), (3H), (5H) y (6H) de 170 para el (2H), y para el 4(H) de 174  $\text{cm}^{-1}$ .

Las bandas asociadas a las vibraciones de los metilenos de los grupos carboxílicos sustituyentes del macrociclo, entre 3012 y 2955  $\text{cm}^{-1}$ , se convierten en una sóla, centrada alrededor de 2960-2920, con excepción del compuesto de erbio donde se distinguen claramente las dos.

En los complejos se define bien una banda entre 2850-2832  $\text{cm}^{-1}$ , asociada a este grupo. Asociado a éste, también se encuentra una banda a 1332-1336  $\text{cm}^{-1}$  en los complejos, cuando en el ligante libre aparecían dos a mayor y menor energía.

En el complejo en la región de las vibraciones asociadas a C-N-C-, ya no aparecen las bandas de 1250 a 1278  $\text{cm}^{-1}$  que aparecían en el ligante libre, y las bandas de 1216, 1126 se desplazan a menores energías de manera importante, alrededor de 61  $\text{cm}^{-1}$ , por el contrario la banda a 1036  $\text{cm}^{-1}$  se desplaza hacia altas energías entre 13 y 20  $\text{cm}^{-1}$ . También las vibraciones entre 916 y 546  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a los metilenos del macrociclo sufrieron desplazamientos hacia energías mayores o menores, o bien desaparecieron en el complejo.

Los desplazamientos y desdoblamiento de bandas así como la aparición o desaparición de otras, indican que los iones lantánidos se coordinaron al macrociclo HETA.

Tabla 4.20.- Análisis elemental de los complejos de lantánidos formados con el ligante HETA.

FORMULA MINIMA	C	C	H	H	N	N	Cl	Cl	METAL	METAL
	enc.	calc.	enc.	calc.	enc.	calc.	enc.	calc.	enc.	calc.
$\text{NdC}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_{12}\text{N}_4\text{Na}_3\text{Cl}_2$ Nd (HETA) Na . 2NaCl . 4H <sub>2</sub> O (1H)	29.64	29.41	5.86	5.43	6.78	6.86	7.77	8.68	17.68	17.66
$\text{EuC}_{20}\text{H}_{42}\text{O}_{13}\text{N}_4\text{Na}_4\text{Cl}_3$ Eu (HETA) Na . 3NaCl . 5H <sub>2</sub> O (2H)	26.06	26.66	4.91	5.15	5.82	6.22	10.20	11.81	17.88	16.87
$\text{GdC}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_{10}\text{N}_4\text{Na}_3\text{Cl}_2$ Gd (HETA) Na . 2NaCl . 2H <sub>2</sub> O (3H)	29.34	30.27	5.48	5.08	6.70	7.06	8.51	8.93	20.64	19.81
$\text{TbC}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_{12}\text{N}_4\text{Na}_3\text{Cl}_2$ Tb (HETA) Na . 2NaCl . 4H <sub>2</sub> O (4H)	29.41	28.89	5.44	5.33	6.62	6.74	8.13	8.53	18.06	19.12
$\text{ErC}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_{11}\text{N}_4\text{Na}_3\text{Cl}_2$ Er (HETA) Na . 2NaCl . 3H <sub>2</sub> O (5H)	29.24	29.23	5.96	5.15	6.75	6.82	8.18	8.63	20.57	20.36
$\text{LuC}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_{12}\text{N}_4\text{Na}_3\text{Cl}_2$ Lu (HETA) Na . 2NaCl . 4H <sub>2</sub> O (6H)	29.29	28.35	5.72	5.23	6.72	6.61	7.45	8.37	20.56	20.65

Tabla 4.21.- Bandas principales en la región media del IR de los complejos de lantánidos formados con el ligante H<sub>4</sub>ETA, y las del ligante libre, registrados en KBr.

COMPUESTOS	(-OH)	-CH <sub>2</sub> -C=O	(NH) <sup>+</sup>	O=C-O-I	-CH <sub>2</sub> -N-	-CH <sub>2</sub> -C=O	$\nu$ -C-N-C-	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -
HETA.3H <sub>2</sub> O	3452	3012, 2955	2458	1636asim, 1440, 1408sim,	1476	1372, 1310	1278, 1250, 1216 1126, 1036 1004	916,884 830, 760 704,582 546
Nd(HETA)Na 2NaCl4H <sub>2</sub> O	3428	2920,2850	desaparece	1626asim, 1580, 1444, 1408sim	desaparece	1336	1154 1090 1049 1006	926 716 606
Eu(HETA)Na 3NaCl5H <sub>2</sub> O	3416	2958,2834	desaparece	1622asim 1580 1448 1410sim	desaparece	1336	1154,1092 1056,1006	928 716 598
Gd(HETA)Na 2NaCl2H <sub>2</sub> O	3426	2958,2834	desaparece	1628asim, (1580h), 1442, 1408sim	desaparece	1334	1154, 1092 1056,1006	926 864 712 596
Tb(HETA)Na 2NaCl4H <sub>2</sub> O	3418	2958,2836	desaparece	1630asim, (1580h) 1440, 1406sim.	desaparece	1334	1154 1088 1052 1004	926 712 604
Er(HETA)Na 2NaCl3H <sub>2</sub> O	3424	3013,2960,2832	desaparece	1628asim, (1580h), 1442, 1408sim	desaparece	1334	1154, 1092 1056, 1004	926 864 712 596
Lu(HETA)Na 2NaCl4H <sub>2</sub> O	3416	2958, 2832	desaparece	1628asim, (1580h) 1444, 1408sim	desaparece	1332	1152 1090 1054 1002	926 862 712 608

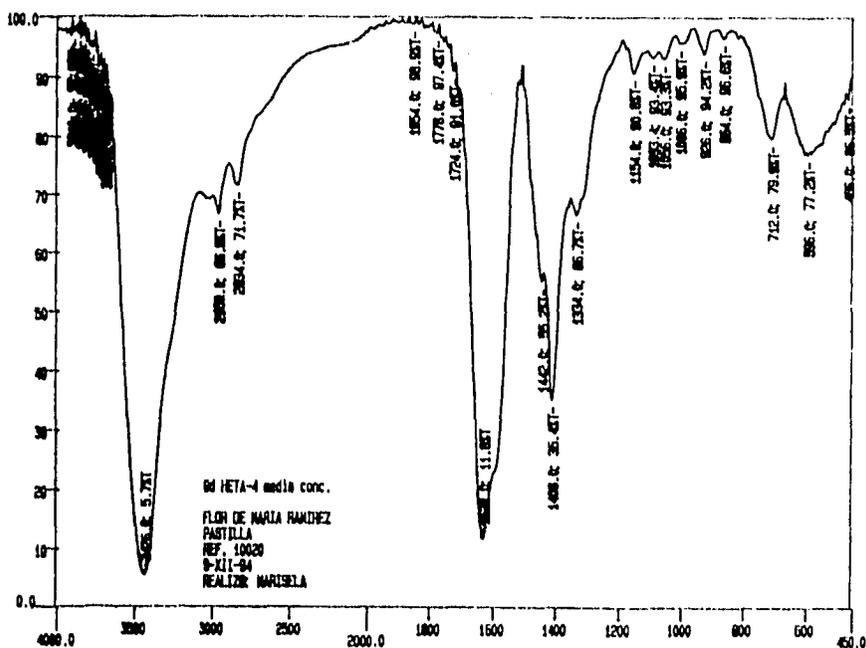


Fig. 4.136. Espectro infrarrojo en la región media del IR del compuesto  $Gd(HETA)Na_2NaCl_2H_2O$  en KBr.

#### 4.6.4.- Análisis térmicos.

Se observaron dos esquemas de degradación térmica en los complejos, por lo que sólo se discutirá el del neodimio y el del lutecio por ser representativo de cada uno de ellos, y en las Figuras 4.137 y 4.138 se dan sus diagramas térmicos.  $Nd(HETA)Na_2NaCl_2 \cdot 4H_2O$ . - El esquema de degradación térmica del compuesto de neodimio (Figura 4.137) muestra cambios exotérmicos y endotérmicos abajo de  $200^\circ C$ , que se han asociado con rompimiento de enlace y formación de enlace pero no corresponden a pérdida de masa importante, sólo después de esta temperatura se pierde paulatinamente el ligante. A  $1000^\circ C$  el residuo encontrado concuerda muy bien con la fórmula  $Nd(OH)_3NaOH \cdot 2NaCl$  (calculado: 43.33% ; encontrado: 44.07%). La pérdida completa del ligante en el complejo, es debida a posiblemente un efecto catalítico de los metales presentes en el compuesto más que a efecto de temperatura (esta sólo la favorece), ya que como se vió el ligante libre no se degrada completamente ni a  $1000^\circ C$ . Los cambios en el diagrama diferencial son pues, asociados a la formación de los hidróxidos del neodimio y sodio y estos son los residuos.

$\text{Lu}(\text{HETA})\text{Na} \cdot 2\text{NaCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Este compuesto muestra tres etapas de degradación térmica (Figura 4.138), la primera tiene que ver con la pérdida de las cuatro moléculas de agua que ocurre abajo de  $230^\circ\text{C}$ ; arriba de esta temperatura se observa una pérdida de peso paulatina e importante que se manifiesta también claramente en el diagrama diferencial, y corresponde a la pérdida del ligante desde los  $230^\circ\text{C}$  hasta  $480^\circ\text{C}$ ; enseguida sin pérdida aparente de masa, hay cambios de fase importantes, y una última pérdida arriba de  $790^\circ\text{C}$  asociada con la descomposición completa de los residuos de ligante y la pérdida de cloro del compuesto. El residuo resultante fue metálico,  $\text{Lu}_3\text{Na}$ .

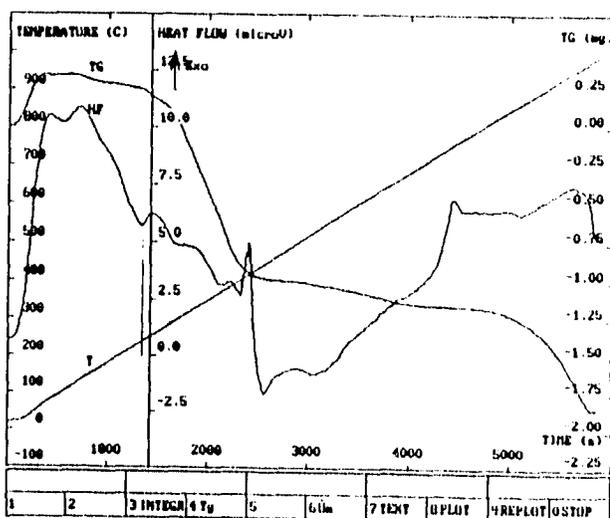


Fig 4.137. - Diagrama termogravimétrico y diferencial del compuesto  $\text{Nd}(\text{HETA})\text{Na}_2\text{NaCl}_4\text{H}_2\text{O}$ .

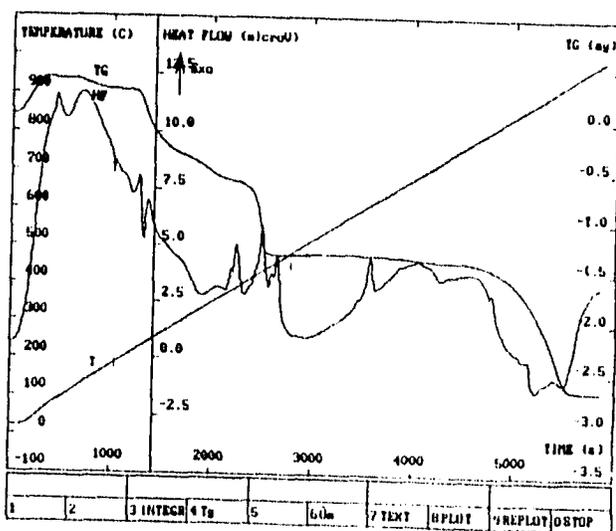


Fig. 4.138. - Diagrama termogravimétrico y diferencial del compuesto  $\text{Lu}(\text{HETA})\text{Na}_2\text{NaCl}_6\text{H}_2\text{O}$ .

A pesar de que los compuestos de neodimio (1H) y lutecio (6H) tienen fórmulas mínimas idénticas, sus esquemas de degradación son completamente diferentes, en el caso del neodimio las moléculas de agua no se pierden sino que descomponen, lo cual sugiere que mínimo tres moléculas de agua estaban coordinadas al ion neodimio, por el contrario en el caso del compuesto de lutecio las moléculas de agua se pierden completamente, por lo que se proponen que eran de hidratación.

Esto es congruente con la esfera de coordinación del complejo mayor del neodimio(III) que la del lutecio(III).

Es probable que el número de coordinación en el caso del compuesto de neodimio sea de alrededor de 11; esto significaría que el neodimio estaría coordinado a los cuatro nitrógenos y cuatro oxígenos de los grupos carboxílicos y a tres moléculas de agua. En el caso del lutecio el N.C sería de alrededor de 8, esto es, el lutecio sólo estaría coordinado al macrociclo.

#### **4.6.5.- Espectroscopía de rmn de $^1\text{H}$ y de $^{13}\text{C}$ .**

##### 4.6.5.1.- Caracterización de los compuestos

$\text{Nd}(\text{HETA})\text{Na}.2\text{NaCl}.4\text{H}_2\text{O}$ . El espectro protónico de este compuesto se da en la Figura 4.139 y en la Tabla 4.22 se dan las asignaciones. En este compuesto se encuentra que todos los protones están desplazados aproximadamente de 0.25 a 0.9 ppm hacia campo bajo con respecto al ligante libre (Figura 4.134). La señal, centrada a 2.1 (0.55 ppm desplazada con respecto al ligante libre) está semidesdoblada y ensanchada e integra para los ocho hidrógenos metilénicos-beta del macrociclo. El singulete ancho, centrado a 2.75 ppm integra para 1 protón no equivalente de los metilénicos en posición alfa (desplazado 0.25 ppm). La señal intensa centrada a 3.25 ppm (desplazada 0.75 ppm) es un multiplete sencillo e integra para 17 protones correspondientes a los metilénicos en posición alfa del macrociclo. El singulete ancho centrado a 3.58 ppm integra para ocho protones y corresponde a los de los hidrógenos metilénicos de los grupos sustituyentes  $\text{CH}_2\text{COO}$

(desplazado 0.53 ppm). La señal a 4.75 ppm corresponde a los protones sin deuterar del D<sub>2</sub>O y del NaOD. El hecho de que esta señal aparezca exactamente en la misma posición, en la cual se observó en el espectro del ligante libre, indica que el desplazamiento de los hidrógenos del ligante se debe a la interacción del ion paramagnético con el ligante, el efecto del ion Nd<sup>3+</sup>, como ya se había comentado en el caso de los complejos formados con el ligante [16]-ANO-N, es por lo general desplazar hacia campo bajo. Sin embargo, no se puede excluir la posibilidad que el efecto del desplazamiento sea químico y paramagnético. Esto se demostrará más adelante en el caso del complejo de lutecio, ya que este es diamagnético y cualquier desplazamiento será de naturaleza química.

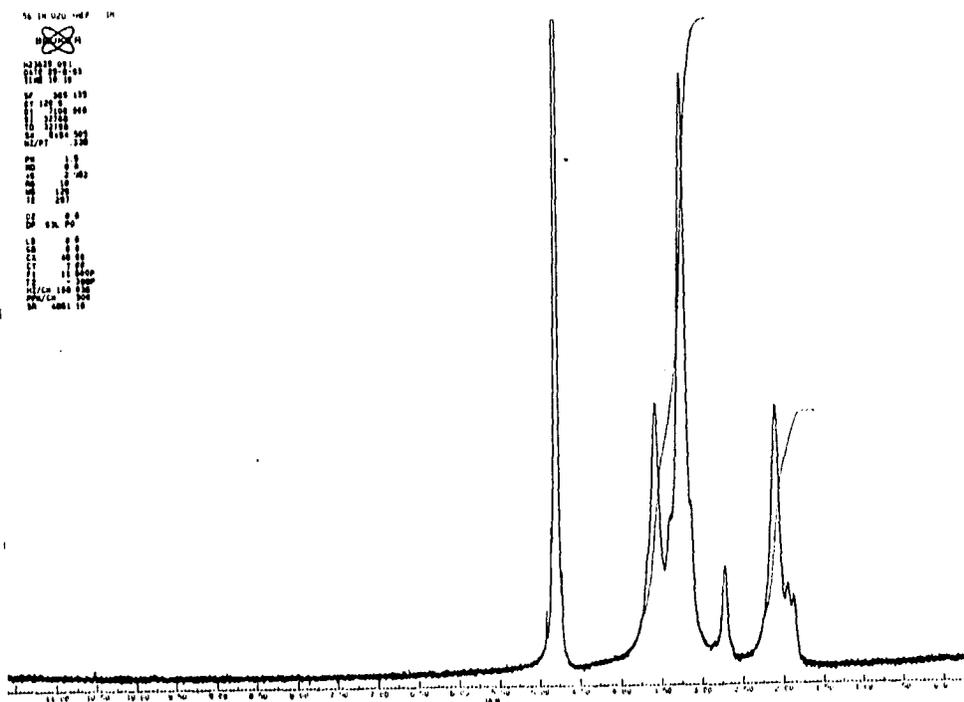


Fig. 4.139.- Espectro de RMN'H del compuesto Nd(ETA)Na<sub>2</sub>NaCl<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O en D<sub>2</sub>O.

El tamaño del centro metálico es importante en cuanto a la estructura que adquiere el compuesto, ésto ha sido demostrado para complejos de europio y terbio<sup>88, 89</sup>. En el primer caso el tamaño del ion era demasiado grande para el tamaño de cavidad del ligante DOTA<sup>88</sup> y el metal quedaba fuera del macrociclo; en el caso del complejo de terbio el tamaño del ion era muy

similar al del ligante TETA, por lo que el ion metálico quedó incluido dentro del macrociclo<sup>89</sup>. En nuestro caso el tamaño del Nd<sup>3+</sup> (radio iónico = 0,995 Å) es el más grande de los estudiados en este trabajo, pero menor que el del ligante (~ 1.4 Å), por lo que podría estar incluido o no dentro del macrociclo HETA.

En el espectro de <sup>13</sup>C, Figura 4.140, se observan los carbonos desplazados hacia campos bajos con respecto al ligante macrocíclico libre (Figura 4.135) y en la Tabla 4.22 se dan las asignaciones. Los carbonos en posición beta del macrociclo se desplazan 1.2 ppm y los carbonos alfa no equivalentes (51 y 53.4 ppm) se desplazan 0.5 ppm y 2.9 ppm respectivamente. Los carbonos metilénicos de los sustituyentes (carboxílicos) se desplazaron 4.5 ppm. Por último los carbonos de los grupos carboxílicos de los sustituyentes, se desplazaron 11.8 ppm hacia campo alto con respecto a los del ligante libre. Este desplazamiento hacia campo alto de los carbonos de los grupos carboxílicos importante, no sabemos si es común que ocurra ya que los complejos que se han estudiado de lantánidos con DOTA, TETA

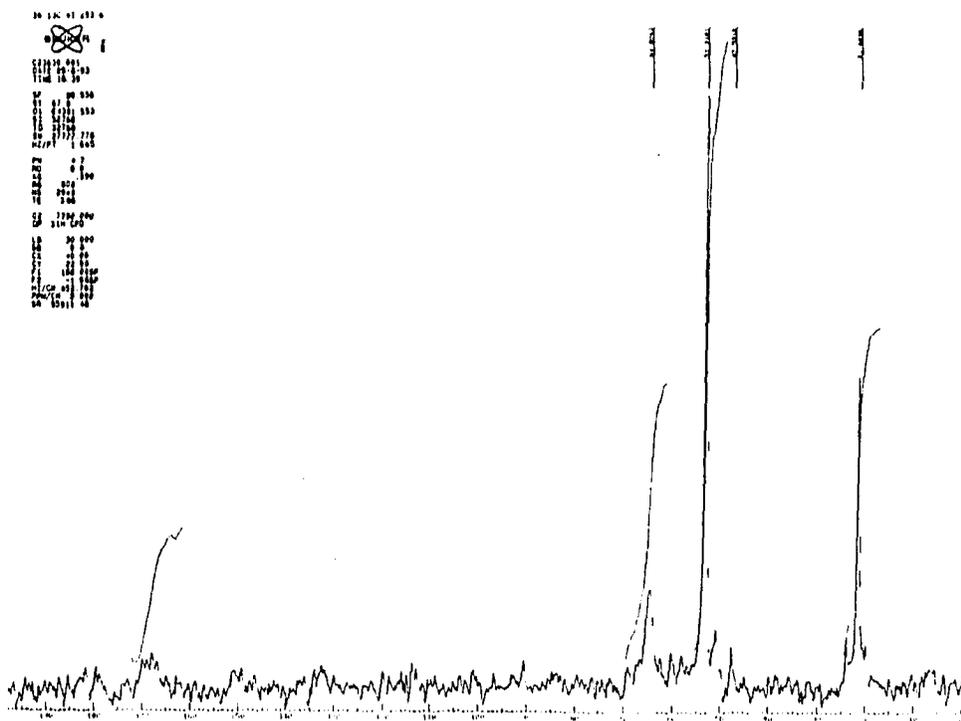


Fig. 4.140.- Espectro de RMN de <sup>13</sup>C del compuesto Nd(HETA)Na<sub>2</sub>NaCl<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O en D<sub>2</sub>O.

y otros ligantes macrocíclicos y lineales aminocarboxílicos, no estudian este metal. Sin embargo, es evidente que este desplazamiento y los de los otros carbonos, indican una interacción fuerte metal- ligante.

*Lu(HETA)Na.2NaCl.4H<sub>2</sub>O*. En la Figura 4.141, se da el espectro del compuesto de lutecio y en la Tabla 4.22 se dan las asignaciones. La naturaleza diamagnética del ion Lu<sup>3+</sup>, se refleja en el espectro, ya que si se compara con el del ligante libre (Figura 4.134), se ve que son semejantes. La señal a 1.85 ppm integra para ocho protones en posición beta de los grupos metilénicos del macrociclo; la señal a 2.60 ppm que integra para dos protones y la que aparece a 2.98 ppm integra para 14 protones corresponden a los protones metilénicos en posición alfa del macrociclo. La señal correspondiente a los protones metilénicos de los grupos sustituyentes CH<sub>2</sub>COO se encuentra centrada a 3.38 ppm y la señal integra para 7 protones, a 3.59 se localiza una pequeña señal que integra para un protón metilénico de un grupo sustituyente.

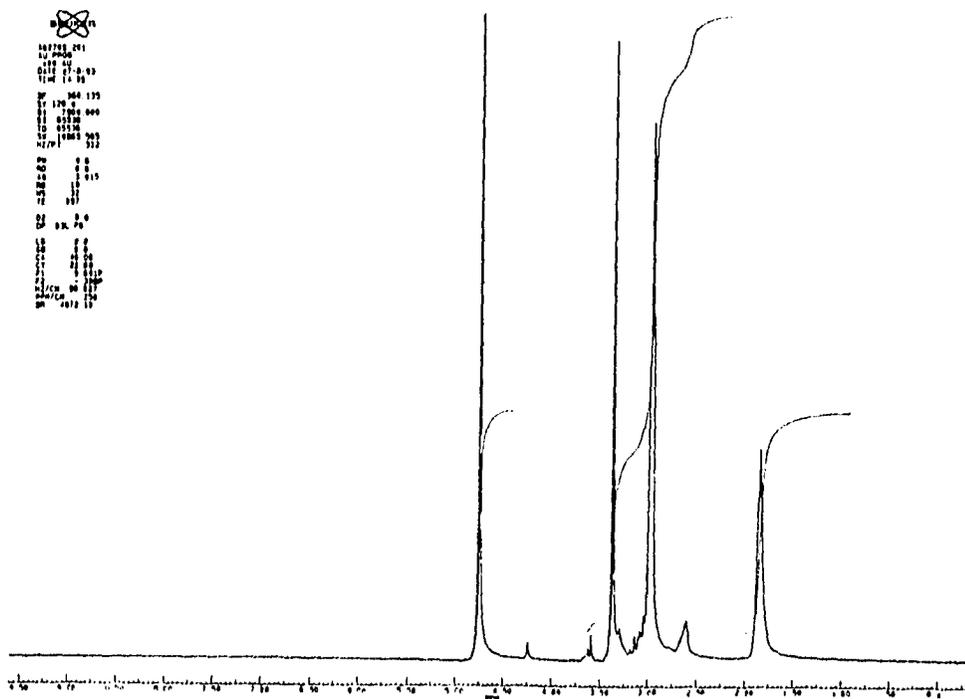


Fig. 4.141. Espectro de RMN<sup>1</sup>H del compuesto *Lu(HETA)Na.2NaCl.4H<sub>2</sub>O* en D<sub>2</sub>O.

El espectro de  $^{13}\text{C}$  del compuesto de lutecio (Figura 4.142) muestra que los carbonos-beta y los de los sustituyentes carboxílicos ( $\text{CH}_2\text{COO}$ ) son equivalentes mientras que los carbonos-alfa y los de los sustituyentes metilénicos ( $\text{CH}_2\text{COO}$ ) no lo son. En la Tabla 4.22 se dan las asignaciones. Tanto en el espectro de hidrógeno como el de carbono-13 se observa que hay desplazamiento de las señales con respecto a las del ligante libre. Esto indica que hay un desplazamiento químico en el compuesto.

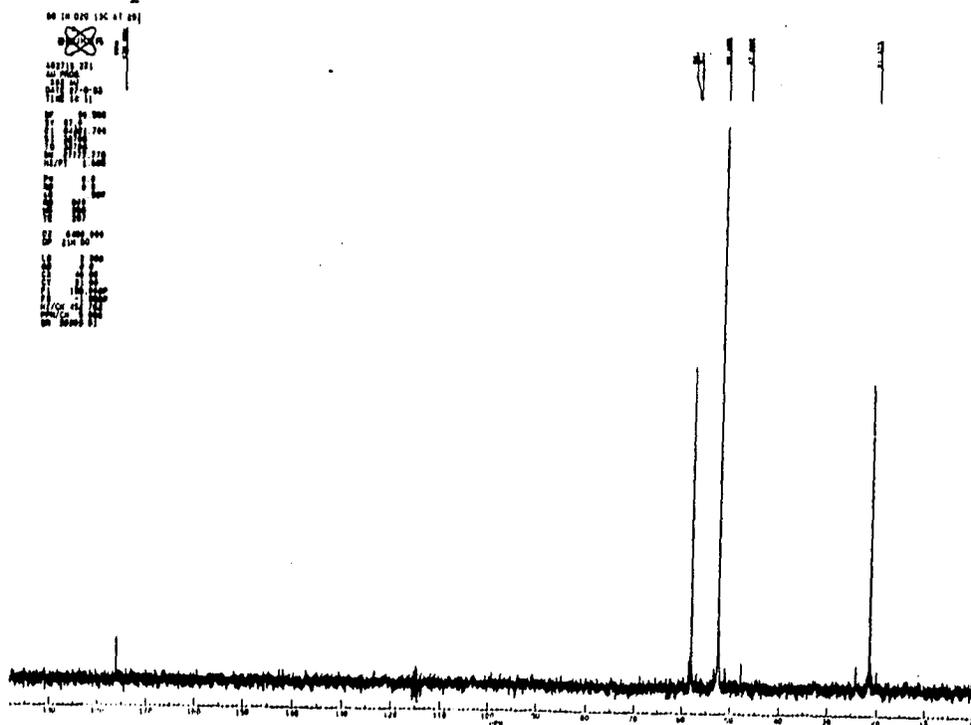


Fig. 4.142.- Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del compuesto  $\text{Lu}(\text{HMTA})\text{Na}_2\text{NaCl}_4\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{D}_2\text{O}$ .

Este resultado sugiere, que en el caso del compuesto de neodimio el desplazamiento observado no es puramente paramagnético sino también químico. Por esta razón fue necesario restar a cada una de las señales del compuesto de neodimio, las equivalentes en el compuesto de lutecio para evaluar el efecto real del paramagnetismo del neodimio. En la Tabla 4.22 se dan estos resultados. Es interesante notar el desplazamiento en  $^{13}\text{C}$  de los carbonos carboxílicos en el ligante y los dos complejos. En el ligante libre, la señal aparece a 180 ppm, al formarse el complejo con el ion

Tabla 4.22.- Desplazamiento paramagnético de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  en el complejo  $\text{Nd}(\text{HETA})\text{Na}_2\text{NaCl}_4\text{H}_2\text{O}$ .<sup>\*\*\*</sup>

GRUPO FUNCIONAL	Nd (HETA) Na <sub>2</sub> NaCl <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O (ppm)		Lu (HETA) Na <sub>2</sub> NaCl <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O (ppm)		Desplazamiento paramagnético, (ppm)	
	hidrógeno	carbono-13	hidrógeno	carbono-13	hidrógeno	carbono-13
CH <sub>2</sub> -beta	2.1	21.6	1.85	21.3	0.25	0.3
CH <sub>2</sub> -alfa	3.25	53.4	2.98	52.3	0.27	1.1
CH <sub>2</sub> -alfa no equivalente	2.75	51.0	2.60	47.7	0.15	3.3
CH <sub>2</sub> COO	3.58	64.7	3.38 3.60	58.0 58.4	0.2	6.3
CH <sub>2</sub> COO		168.2		176		-7.8

\* A 360.1 MHz

\*\* A 90.6 MHz

\*\*\* Todos los complejos fueron registrados en D<sub>2</sub>O y se utilizó el dioxano como referencia externa.

diamagnético se desplaza 4 ppm hacia campo alto, y ese desplazamiento hacia campo alto se ve incrementado al doble por el efecto paramagnético del ion neodimio.

El desplazamiento de las señales del esqueleto macrocíclico y de sus sustituyentes en el compuesto del ion diamagnético es indicativo de la formación del complejo, ya que esos desplazamientos sólo se manifiestan cuando se forman verdaderos complejos, como en el caso de los criptatos de lantánidos<sup>135</sup>.

En el caso del complejo de neodimio, donde no se esperaban desplazamientos fuertes, se pudo distinguir su contribución paramagnética al desplazamiento químico de los protones. El desplazamiento neto de 8 ppm de los carboxílicos y de los carbonos del esqueleto macrocíclico más allá de 3 ppm, es una evidencia importante de la fuerte interacción metal-ligante en estos complejos de lantánidos.

Los espectros *rmn* de hidrógeno de los complejos de  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Er}^{3+}$  no se pudieron interpretar porque se ensancharon y prácticamente desaparecieron.

#### 4.6.5.1.- Estudios de *rmn* a temperatura variable.

$\text{Nd}(\text{HETA})\text{Na} \cdot 2\text{NaCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . El estudio se realizó desde 273 hasta 363 K. Se observó un efecto de temperatura en la posición de las señales porque todas se desplazaron a campo bajo a medida que se incrementó la temperatura. El efecto es básicamente químico, ya que se observó también en el compuesto de lutecio. Algo importante de notar es que desde 273 hasta 363 K la señal asignada a  $\text{D}_2\text{O}$ - $\text{NaOD}$  no cambia de posición.

Por otro lado, se nota como a medida que se aumenta la temperatura las señales se van resolviendo mejor, y al llegar a 363 K los cambios conformacionales son evidentes. Las señales correspondientes a los protones en posición-beta muestran claramente este cambio. El enfriamiento a 273 K muestra el efecto de coalescencia, las señales se colapsan y se observan como singuletes un poco ancho.

El hecho de que el efecto de la temperatura sobre la resonancia de hidrógeno, sea el mismo que se observó para los complejos formados con el ligante [16]-ano- $\text{N}_4$  (desdoblamiento

de las señales con el incremento en la temperatura), y que además se note principalmente en los protones alfa y beta ponen de manifiesto un cambio conformacional en el esqueleto macrocíclico muy importante. Las Figuras 4.143 a la 4.145 muestran el fenómeno.

En cuanto a las integraciones de las señales, éstas a 363 K ó 273 K, corresponden a ocho protones-beta del esqueleto macrocíclico, 16 protones-alfa del mismo y ocho de los metilenos de los grupos sustituyentes.

También se obtuvieron los espectros de  $^{13}\text{C}$  desde 273 hasta 363 K. El efecto de la temperatura sobre los carbonos fue justamente el contrario al observado sobre los hidrógenos. A medida que la temperatura se incrementó las señales se fueron afinando como puede notarse en las Figuras 4.146 y 4.147. Esto indica que el efecto de coalescencia en la resonancia de  $^{13}\text{C}$  en este compuesto ocurre a temperaturas altas.

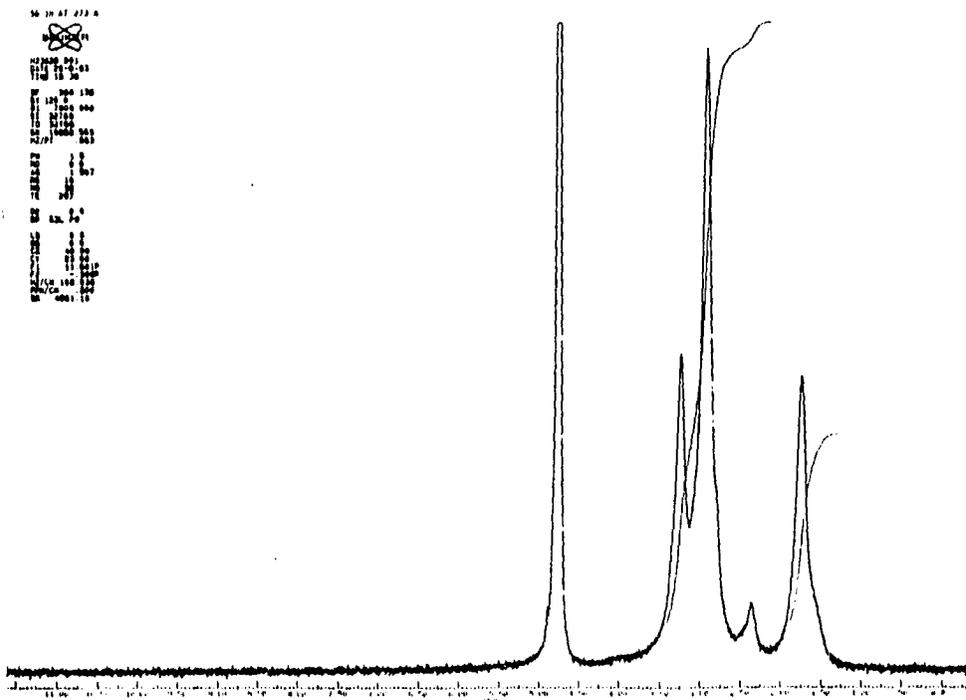


Fig. 4.143.- Espectro de RMN'H del compuesto  $\text{Nd}(\text{ETA})\text{Na}_2\text{NaC}_{14}\text{H}_{20}$  en  $\text{D}_2\text{O}$  a 273 K.

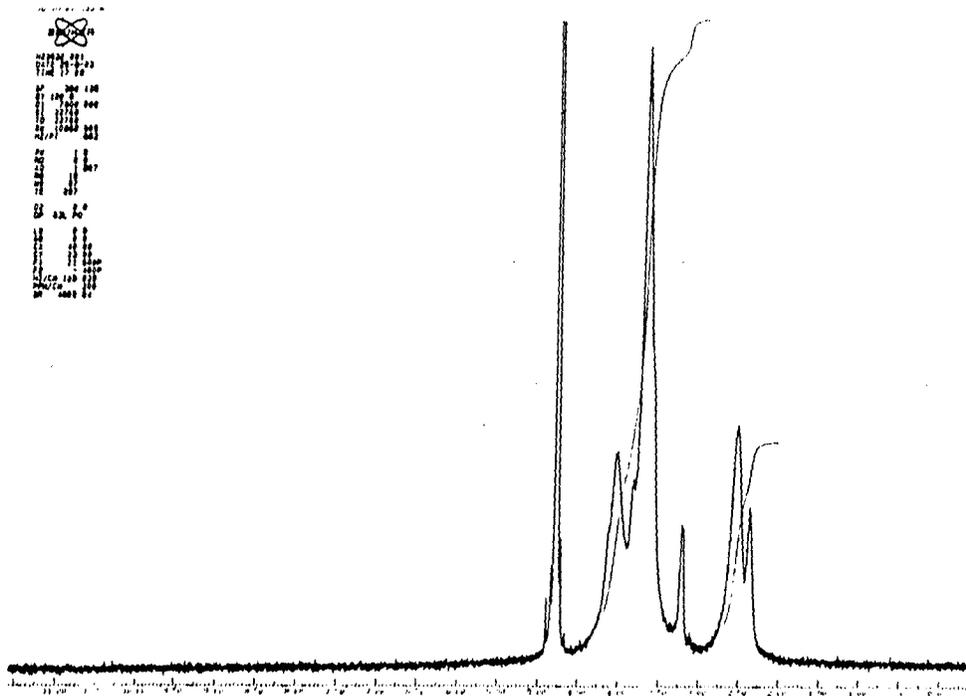


Fig. 4.144.- Espectro de RMN'H del compuesto Nd(HETA)Na<sub>2</sub>NaCl<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O en D<sub>2</sub>O a 333 K.

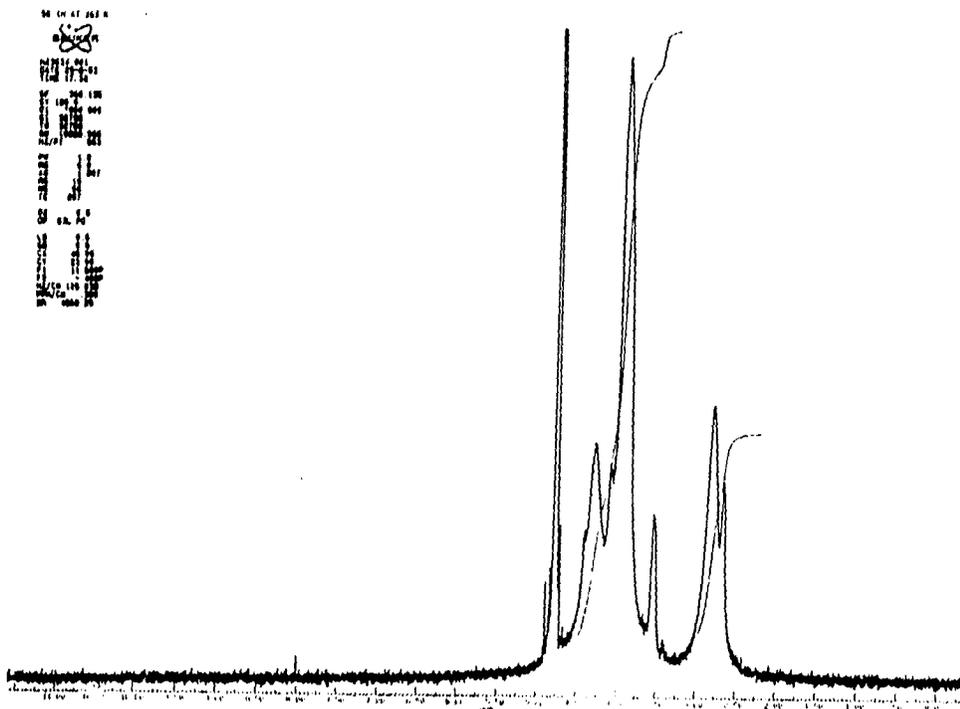


Fig. 4.145.- Espectro de RMN'H del compuesto Nd(HETA)Na<sub>2</sub>NaCl<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O en D<sub>2</sub>O a 363 K.

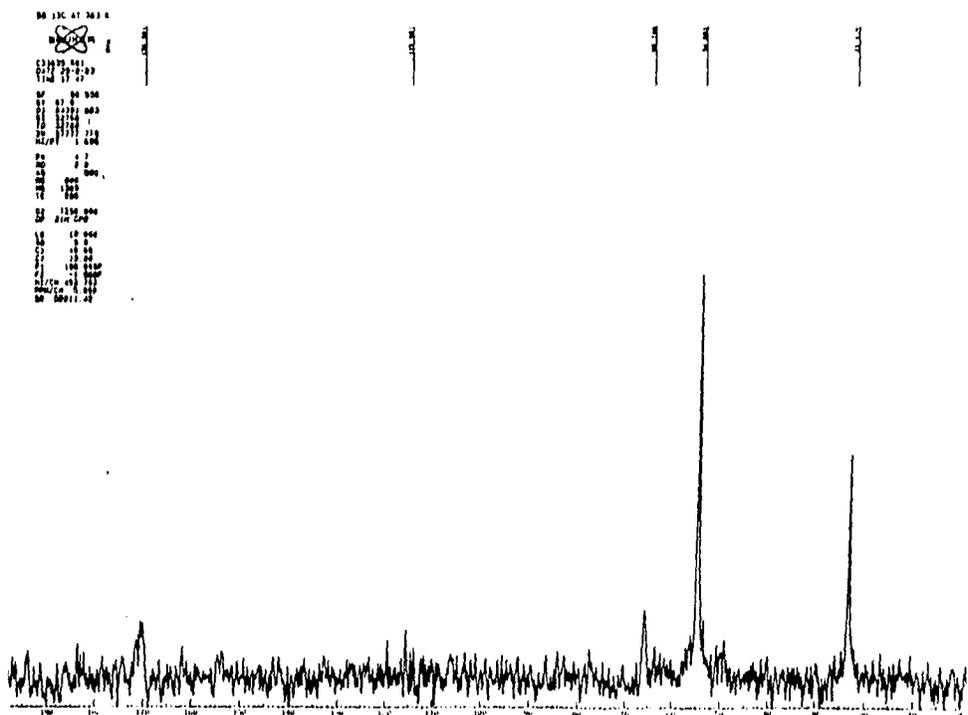


Fig. 4.147.- Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del compuesto  $\text{Nd}(\text{HETA})\text{Na}_2\text{NaCl}_4\text{E}_2\text{O}$  en  $\text{D}_2\text{O}$  a 363 K.

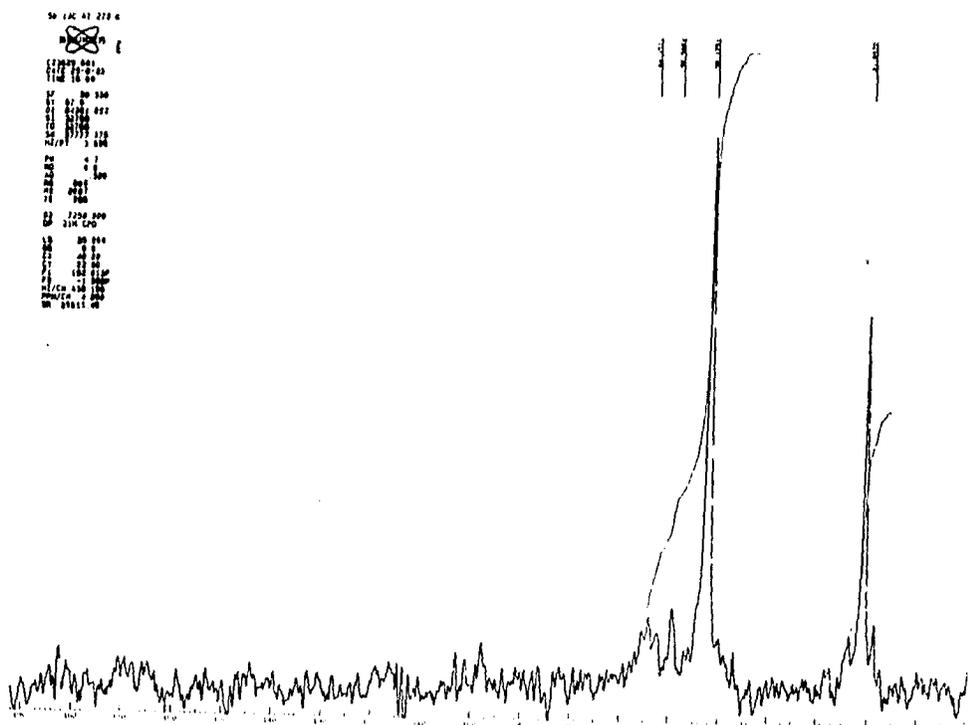


Fig. 4.146.- Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del compuesto  $\text{Nd}(\text{HETA})\text{Na}_2\text{NaCl}_4\text{E}_2\text{O}$  en  $\text{D}_2\text{O}$  a 273 K.

$\text{Lu}(\text{HETA})\text{Na}_2\text{NaCl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . El efecto de la temperatura sobre la posición de las señales protónicas es el mismo que se observó en los espectros de neodimio a las mismas temperaturas. En cuanto a las señales, sí sufrieron algunos cambios pero no tan importantes como en el caso del neodimio. Esto puede verse en las Figuras 4.148 a la 4.150.

El efecto de la temperatura sobre las resonancias de  $^{13}\text{C}$  fue muy parecido a las del neodimio, con la diferencia de que en el compuesto diamagnético las señales se observaron finas como se esperaban, y no se observó a baja temperatura ni a alta, efecto de coalescencia.

Los resultados que se dan en esta sección sobre la síntesis y caracterización de complejos de lantánidos con el ligante HETA, son preliminares. Se estableció la técnica para sintetizar estos compuestos. La caracterización de los compuestos por IR, ATG/ATD y *rmn* protónica y de carbono-13 y los estudios a temperatura variable, indican que se formaron los complejos de lantánidos con el ligante HETA donde la interacción metal-ligante es importante. Se requiere realizar estudios más profundos de estos compuestos.

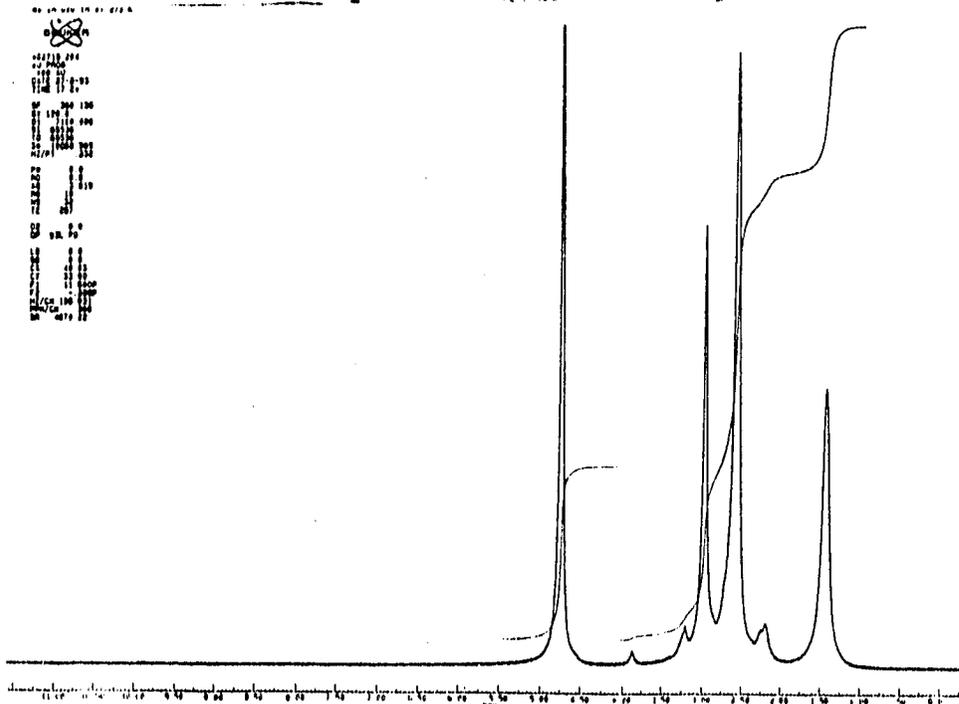


Fig. 4.148.- Espectro de RMN<sup>1</sup>H del compuesto  $\text{Lu}(\text{HETA})\text{Na}_2\text{NaCl}_4\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{D}_2\text{O}$  a 273 K.

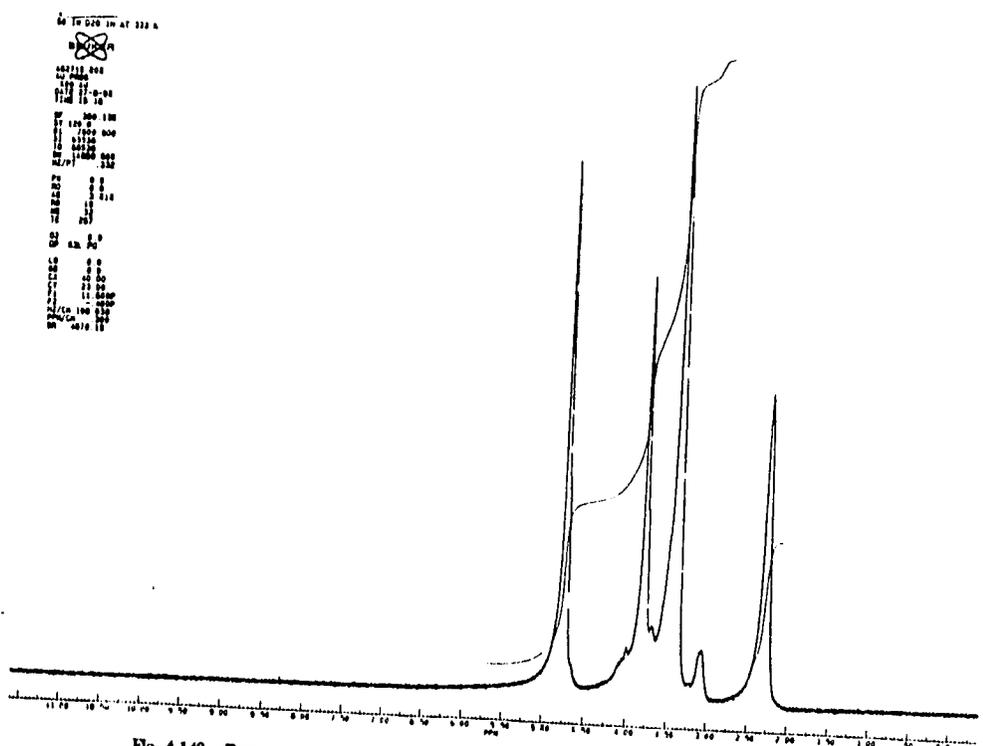


Fig. 4.149.- Espectro de RMN'H del compuesto Lu(HEHA)Na<sub>2</sub>NaCl<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O en D<sub>2</sub>O a 333 K.

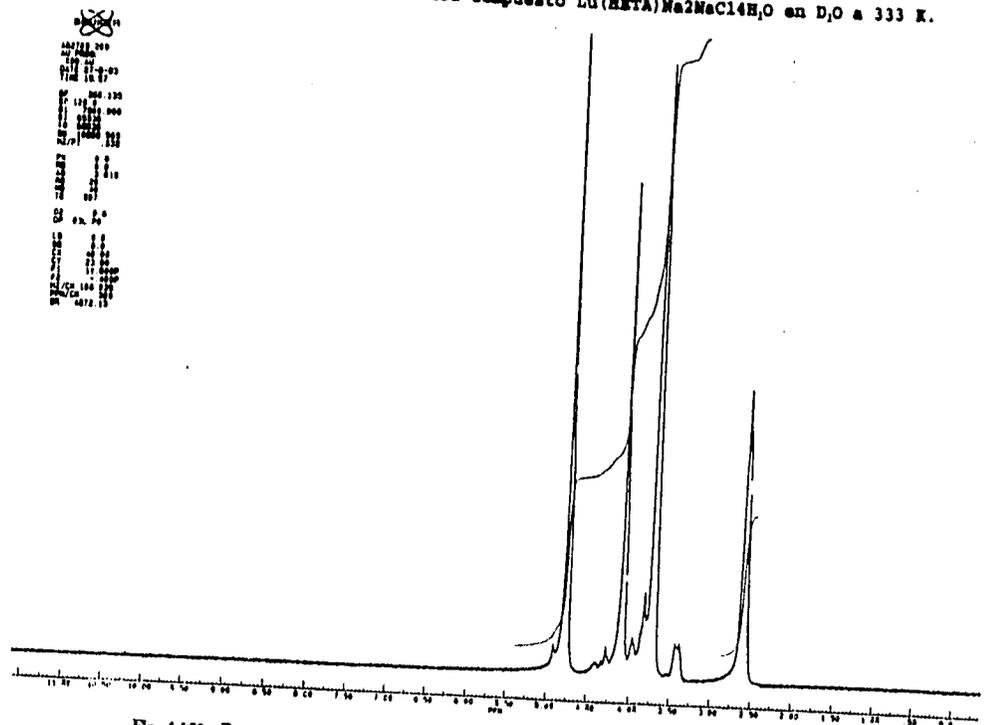


Fig. 4.150.- Espectro de RMN'H del compuesto Lu(HEHA)Na<sub>2</sub>NaCl<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O en D<sub>2</sub>O a 353 K.

## CAPITULO 5

### BIBLIOGRAFIA

- 1.-J.C.G Bünzli y G.R. Choppin, *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences, Theory and Practice*; Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1989.
- 2.-D.N. Trífonov, *El precio de la Verdad*, Editorial MIR, Moscú, 1981.
- 3.- B. G. Wybourne; *Spectroscopy Properties of Rare Earths*, Interscience Publishers, N. Y. 1965.
- 4.- F. A. Cotton y G. Wilkinson; *Química Inorgánica Avanzada*, 8a. Edición, Interscience Publishers, N.Y. 1981.
- 5.- a) E. P. Diamandis, *Analyst*, 1992, 117, 1879, b) W. R. Harris y Y. Chen, *Inorg. Chem.* 1992, 31, 5001.
- 6.- a) S. W. A. Bligh, A. H.M.S Chowdhury, M. McPartlin, I. J. Scowen y R. A. Bulman, *Polyhedron*, 1995, 14, 567, b) C. A. Chang, H. G. Brittain, J. Telser y M. F. Tweedle, *Inorg. Chem.*, 1990, 29, 4468, c) X. Zhuang, C. A. Chang, H. G. Brittain, J. M. Garrison, J. Telser y M. F. Tweedle, *Inorg. Chem.*, 1992, 31, 5597.
- 7.- a) P.W. Wedeking y M.F. Tweedle, *Nucl. Med. Biol.*, 1988, 15, 395, b) N. V. Jarvis, J. M. Wagener y G. E. Jackson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1995, 1411.
- 8.- a) V. Balzani y R. Ballardini, *Photochem. Photobiol.*, 1990, 52, 409, b) R.S. Davidson y M.M. Hilchenbach, *Photochem. Photobiol.*, 1990, 52, 431.
- 9.-M. G. Mayer; *Phys. Rev.*, 1941, 60, 184.
- 10.-J. L. Atwood, J. H. Burns y P. G. Laubereau; *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, 95, 1830.
- 11.- A) W. J. Evans, *Polyhedron*, 1987, 6, 803, b) S. Cotton, *Lanthanide and Actinides*, 1era edición, MacMillan Education LTD, Inglaterra, 1991.
- 12.- D. Cruz-Garriz, J.A. Chamizo, A. Garriz, *Estructura*

- Atómica, 2a. Edición, Addison-Wesley, (1987).
- 13.- T. J. Marks; *Prog.Inorg.Chem.* 1979, 25, 52.
  - 14.- a) J. E. Huheey, E.A. Keiter y R. L. Keiter; *Inorganic Chemistry*, "Principles of Structure and Reactivity", Harper Collins College Publishers, Cuarta Edición N.Y. 1993.
  - 15.- T. Moeller, D. F. Martin, L. C. Thompson, R. Ferrús, G. R. Feistel y W. J. Randall, *Chem. Rev.*, 1965, 65, 1.
  - 16.- T. Moeller y J.C. Brantley, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, 72, 5447
  - 17.- a) J. J. Fritz, P. E. Field y I. Grenthe, *J. Phys. Chem.*, 1961, 65, 2070. b) J. J. Fritz, I. Grenthe, P. E. Field y W. C. Fernelius, *J. Am. Chem. Soc.* 1960, 82, 6199.
  - 18.- T. Moeller, E. Gulyas y R. H. Marshall, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1959, 9, 82.
  - 19.- T. Moeller y E.P. Horwitz, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1959, 12, 49. 20.-W. Dong y C. D. Flint, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1992, 88, 3435.
  - 21.- M. Albin y W. DeW. Horrocks, Jr, *Inorg. Chem.*, 1985, 24, 895.
  - 22.- A.K. Trikha y K. Dilbagi, *Lanthanide and Actinide Research*, 1991, 3, 367.
  - 23.- X.Y. Li, Z.H. Jiang, D.Z. Liao, S.P. Yan, Y.T. Li and G.L. Wang, *Polyhedron*, 1994, 13, 99.
  - 24.- E. Antic-Fidancev, M. Lemaitre-Blaise y P. Caro, *New J. Chem.*, 1987, 11, 467.
  - 25.- K. Tatsumi, K. Kasuga y M. Tsutsui, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, 101, 484.
  - 26.- K. Tatsumi y M. Tsutsui, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102, 882.
  - 27.- R. J. Strittmatter y B. E. Bursten, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 552.
  - 28.- a) W. J. Evans, G. W. Rabe, J. W. Ziller y R. J. Doodens, *Inorg. Chem.*, 1994, 33, 2719, b) C. Qian, B. Wang, D. Deng, J. Hu, J. Chen y P. Zheng, *Inorg. Chem.*, 1994, 33, 3388.
  - 29.- C. K. Jorgensen, *Progress in Inorganic Chemistry* Vol. 4, F. A. Cotton, Ed. Interscience Publishers, N. Y. 1962, 73.
  - 30.-S. P. Sinha, *Spectrochimica Acta*, 1966, 22, 57.
  - 31.- S. Wang, Y. Zhu, Y. Cui, L. Wang y Q. Luo, *J. Chem.*

- Soc., Dalton Trans., 1994, 2523.
- 32.- M. Albin, A. C. Goldstone, A.S. Withers y W. DeW. Horrocks, Jr, *Inorg. Chem.*, 1983, 22, 3182.
- 33.- G. Bombieri, F. Benetollo, A. Polo y K.K. fonda y L. M. Vallarino, *Polyhedron*, 1991, 12, 1385.
- 34.- W. DeW. Horrocks, Jr., y D. R. Sudnick, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, 101, 334.
- 35.- Z. Wang, G. R. Choppin, P. Di Bernardo, P-L. Zanonato. R. Portanova y M. Tolazzi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1993, 2791.
- 36.- R. Ziessel, M. Maestri, L. Prodi, v. Balzani y A. Van Dorsselaer, *Inorg. Chem.*, 1993, 32, 1237.
- 37.- a) N. Gerasimchuk, E. Kuzmann, A. Buki, Vértés, L. Nagy y K. Burger, *Inorg. Chim. Acta*, 1991, 188, 45, b) G. Depaoli, U. Russo, G. Valle, F. Grandjean, A. F. Williams y G. J. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116, 5999.
- 38.- J-C G. Bunzli y D. Werner, *Helv. Chim. Acta.*, 1978, 61, 1454.
- 39.- a) C. K. Jorgensen, R. Pappalardo y H.H. Schmidtke, *J. Chem. Phys.*, 1963, 39, 1422, b) K. D. Warren, *Inorg. Chem.*, 1981, 20, 4223, c) J. Padilla, *Tesis Doctoral, Investigation of the Magnetic and Electrical Propierties of Sandwich-like Lanthanide Phthalocyanines*, número de orden 8914455, UMI, Michigan, 1989.
- 40.- G. A. Melson, *Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds*; Plenum Press, N.Y., 1979.
- 41.- a) C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, 89, 2495 y 7017.
- 42.- B. Dietrich,, J.M. Lehn y J.P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.*, 1969, 2885, 2889.
- 43.- a) K.B. Mertes y M.J. Lehn, " *Multidentate Macrocyclic and Macropolycyclic Ligands*, Vol. 2, Cap. 21.3, *Comprehensive Coordination Chemistry*, Editor Geoffrey Wilkinson, 1987, b) P.H. Smith y K.N. Raymond, *Inorg. Chem.*, 1985, 24, 3469, c) d) R. C. Luckay y R. D. Hancock *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1991, 1491.
- 44.- G. W. Gokel, *Crown Ethers and Cryptands*, Monographs in Supramolecular Chemistry Series Editor J. Fraser Stoddart, The Royal Society of Chemistry, Inglaterra, 1994.

- 45.- a) D. J. Cram y K.N. Trueblood, *Top. Curr. Chem.*, 1981, 98, 43, b) D.J. Cram, *J. Inclusion Phenom.*, 1988, 61, 397.
- 46.- D. K. Cabiness y D.W. Margerum; *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, 91, 6540.
- 47.- L. F. Lindon, *The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes*, Cambridge University Press, 1er. Edición, 1989.
- 48.- F. Basolo, R.C. Johnson, *Coordination Chemistry*, Segunda revisión,, WhitMid-Country Press, ...
- 49.- a) R. Pizer, R. Selzer, *Inorg. Chem.*, 1984, 22, 1359.  
b) J-C G. Bunzli y D. Wessner, *Coord. Chem. Rev.*, 1984, 60, 191.
- 50.- O. A. Mansow y K. B Triplett; *Patente 4,257,955*, (1981), E.E.U.U
- 51.- a) R. D. Hancock, *Prog. Inorg. Chem.*, 1989, 37, 187, b) R. D. Hancock, *Acc. Chem. Res.*, 1990, 23, 253, c) R. C. Luckay y R. D. Hancock, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1991, 1491.
- 52.- M. F. Loncin, J. F. Desreux y E. Merciny; *Inorg. Chem.*, 1986, 25, 2646.
- 53.- a) T. P. G. Sutter, P. Hambright, A. N. Thorpe y N. Quoc, *Inorg. Chim. Acta*, 1992, 195, 131, b) J. W. Buchler, P. Hammerschmitt, I. Kaufeld y J. Löffler, *Chem. Ber.* 1991, 124, 2151,
- 54.- a) K. K. Kasuga, M. Tsutsui, R. C. Petterson, K. Tatsumi, N. Van Opdenbosch, G. Pepe, E. F. Meyer, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102, 4835, b) E. V. Pykhtina, L.A. Ulanova, M. A. Kovaleva, N. A. Ovchinnikova, L. G. Tomilova y E. A. Luk'yanets, *Appl. Radiat, Isot.*, 1992, 43, 1417.
- 55.- a) M. Gaye, A. S. Sall, O. Sarr, R. Umberto y M. Vidali, *Polyhedron*, 1995, 14, 655, b) O. Carugo y C. B. Castellani, *Polyhedron*, 1992, 11, 21, c) S. W. A. Bligh, N. Choi, E. G. Evagorou, W. J. Cummins y J. D. Kelly, *Polyhedron*, 1992, 11, 2571.
- 56.- C. Piguet, J-C. G. Bünzli, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner y A. F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115, 8197.
- 57.- Z. H. Dong, P. K. Zhen, *Jiegou Huaxue (J. Struct. Chem.)*, 1992, 11, 393.
- 58.- J-C. G. Bünzli, P. Froidevaux y J. M. Harrowfield,

- Inorg.Chem.*, **1993**, 32, 3306.
- 59.- I. A. Kahwa, J. Selbin, T. C. Y. Hsieh y R. A. Laine, *Inorg. Chim. Acta*, **1986**, 118, 179.
- 60.- N. Sabbatini, S. Dellonte, M. Ciano, A. Bonazzi y V. Balzani, *Chem. Phys. Lett.*, **1984**, 107, 212.
- 61.- I. A. Kahwa, J. Selbin, C. J. O'Connor, J. W. Foise y G. L. McPherson, *Inorg. Chim. Acta*, **1988**, 148, 265.
- 62.- J. K. Duchowski y D. F. Bocian, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 8807.
- 63.- J.-C. G. Bünzli, C. Mabillard y J.-R. Yersin, *Inorg.Chem.*, **1982**, 21, 4214.
- 64.- G. Bombieri, *Inorg. Chim. Acta*, **1987**, 139, 21.
- 65.- a) D. E. Fenton y P.A. Vigato, *Chem. Soc. Rev.*, **1988**, 17, 69, b) L. M. Vallarino, *J-Less-Commom Met.*, **1989**, 149, 121.
- 66.- L. M. Vallarino, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*; Gschneidner, K. A., Jr., Eyring, L. Eds. Elsevier Science Publishers B. V.: Amsterdam, Vol. 15, Cap. 104, **1991**.
- 67.- P. Guerriero, P. A. Vigato, D. E. Fenton y P.C. Hellier, *Acta Chem. Scand.*, **1992**, 46, 1025.
- 68.- a) V. Alexander, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 273, b) R. S. Davidson y M. M. Hilchenbach, *Photochemistry and Photobiology*, **1990**, 52, 431.
- 69.- M. Kodama, T. Koike, A. B. Mahatma and E. Kimura, *Inorg.Chem.*, **1991**, 30, 1270.
- 70.- K. A. Kolasa, J. R. Morrow y A. P. Sharma, *Inorg.Chem.*, **1993**, 32, 3983.
- 71.- P. Guerriero, P.A. Vigato, J.-C.G. Bünzli y E. Moret, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1990**, 647.
- 72.- C. Benelli, P. Guerriero, S. Tamburini y P. A. Vigato, *Mat. Chem. and Phys.*, **1992**, 31, 137.
- 73.- C.L. Deng, Z.H. Jiang, D. Z. Liao y S. P. Yang, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **1993**, 23, 247.
- 74.- I. A. Kahwa, S. Folkes, D. J. Williams, S. V. Ley, C. A. O'Mahoney y G. L. McPherson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1989**, 1531.
- 75.- a) D. Matthews, I.A. Kahwa y D.J. Williams, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 1382, b) K.D. Matthews, S.A. Bailey-Folkes, I.A. Kahwa, G.L. McPherson, C.A. O'Mahoney, S.V. Ley, D.J.

- Willians, C. J. Groombridge and C.A. O'Connor, *J. Phys. Chem.*, **1992**, *96*, 7021.
- 76.- a) P. Froidevaux y J-C. G. Bünzli, *J. Phys. Chem.*, **98**, 532 (1994), b) J-C. G. Bünzli, P. Froidevaux y J. M. Harrowfield, *Inorg.Chem.*, **1993**, *32*, 3306.
- 77.- C. Benelli, A. Caneschi, D. Gatteschi, L. Pardi y P. Rey, *Inorg.Chem.*, **1989**, *28*, 3230.
- 78.- L. W. Yang, S. Liu, S.J. Rettig y C. Orvig, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 4921.
- 79.- a) A. Ouchi, Y. Suzuki, Y. Ohki y Y. Koizumi, *Coord. Chem. Rev.*, **1988**, *92*, 29, b) P. H. Smith y R. R. Ryan, *Acta Cryst.*, **1992**, *C48*, 2127, c) A. Panagiotopoulos, T. F. Zafiroopoulos, S.P. Perlepes, E. Bakalbassis, I. Masson-Ramade, O. Kahn, A. Terzis y C. P. Raptopoulou, *Inorg.Chem.*, **1995**, *34*, 4918.,
- 80.- a) N. W. Alcock, E. H. Curzon y P. Moore, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 2813, b) I. Bernal, *Stereochemical and Stereophysical Behaviour of Macrocycles*, Vol. 2, *Stereochemistry of Organometallic and Inorganic Compounds 2*. Elsevier Science, Publishers, Amsterdam, **1987**.
- 81.- J. F. Desreux, *Inorg. Chem.*, **1980**, *19*, 1319.
- 82.- a) R. L. Atkins, D.W. Moore y R. A. Henry, *J. Org. Chem.*, **1973**, *38*, 400, b) D. E. U. Ekong, J. I. Okogun y M. Shok, *J. Chem. Soc. Perkin I.*, **1972**, 653, c) C. C. Hinckley, *J. Org. Chem.*, **1970**, *35*, 2834, D. Fleischer y R. C. Schultz, *Die Makromol. Chem.*, **1972**, *162*, 103.
- 83.- a) C. N. Reilley, B. W. Good y J. F. Desreux, *Anal. Chem.*, **1975**, *47*, 2110, b) C. N. Reilley, B. W. Good y R. D. Allendoerfer, *Anal. Chem.*, **1976**, *48*, 1446.
- 84.- W. DeW. Horrocks Jr y J. P. Sipe, III, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, *93*, 6800.
- 85.- C. C. Bryden, C. N. Reilley y J. F. Desreux, *Anal. Chem.*, **1981**, *53*, 1418.
- 86.- C. C. Bryden y C. N. Reilley; *Anal. Chem.* **1982**, *54*, 610.
- 87.- M. Albin, W. D. Jr. Horrocks y F. J. Liotta; *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *85*, 61.
- 88.- M. R. Spirlet, J. Rebizant, J. F. Desreux y M. F. Loncin; *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 359.
- 89.- M. R. Spirlet, J. Rebizant. M. F. Loncin y J. F.

- Desreux; *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4278.
- 90.- M. G. B. Drew; *Coord. Chem. Rev.* **1977**, *24*, 179 .
- 91.- a) O. A. Gansow y A.R. Kausar, *Inorg. Chim. Acta*, **1984**, *91*, 213, b) O. A. Gansow, *Patente 6,727919*, **1986**, E.E. U. U.
- 92.- A. Bardi, M. L. Conti, J. Courtieu, E. Mathieu y J. Grzyb; *EP 133, 603*; (**1985**) Francia.
- 93.- J. F. Desreux y M. F. Loncin. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 69.
- 94.- K. Kumar y M. F. Tweedle, *Pure and Appl. Chem.*, **1993**, *65*, 515 b) A. D. Sherry; *Patente 86,02352*; (**1986**) E.E.U.U.
- 95.- M. Magerstadt, O. A. Gansow, M. W. Brechbiel et al; *Magn. Reson. Med.*, **1986**, *3*, 808.
- 96.- W. P. Cacheris, S. K. Nickle y A. D. Sherry; *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 958.
- 97.- a) A. D. Sherry; *J. Less-Common Met.* **1989**, *149*, 133, b) P. Niemi, H. Paaanen, H. Maattanen et al; *Magn. Reson. Med.* **1988**, *7*, 311, c) M. F. Tweedle, G. T. Gaughan, J. Hagan et al; *Nucl. Med. Biol.* **1988**, *15*, 31, d) D. Meyer, M. Schaefer y B. Bonnemain; *Invest. Radiol.* **1988**, *23*, S232.
- 98.- a) M. Allard, D. Doucet, P. Kien, B. Bonnemain y J. M. Caille; *Invest. Radiol.* **1988**, *23*, S271, b) A. D. Sherry, R. D. III Brown, C. F. G. C. Geraldles, S. H. Koenig K-T-Kuan y M. Spiller, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 620.
- 99.- C. S. Jackels, R. B. Kroos, H. W. Hinson, N. Karstaedt y P. R. Moran; *Radiology*, **1966**, *159*, 525.
- 100.- a) C. F. G. C. Geraldles, A. D. Sherry, R. D. III Brown y S. H. Koenig; *Magn. Reson. Med.* **1986**, *3*, 242, b) C. F. G. C. Geraldles, A. D. Sherry y G. E. Kiefer, *J. Magn. Reson.*, **1992**, *97*, 290.
- 101.- a) K. O. A. Chin, J. R. Morrow, C. H. Lake y M. R. Churchill, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 656, b) B. Bonnemain, J. Lautrouy, D. Meyer; *Patente 87 06.229 (1987)*. Francia.
- 102.- M. F. Tweedle, S. M. Eatcn, W. C. Eckelman et al; *Invest. Radiol.* **1988**, *23*, S236.
- 103.- V. M. Runge, S. Jacobson, M. L. Wood et al; *Radiology*, **1988**, *166*, 835.
- 104.- a) C. Corot, J. Belleville, J. Paul, J. Baguet, M. Amiel y R. Eloy; *Invest. Radiol.* **1988**, *23*, S261 .
- b) J. C. Bousquet, S. Saini, D. D. Stark et al; *Radiology*,

- 1988, 166, 693.
- 105.- P. Wedeking y M. Tweedle; *Nucl. Med. Biol.* **1988**, *15*, 395.
- 106.- O. A. Gansow; *Patente 198,537 (1989) E.E.U.U.*
- 107.- O. A. Gansow, M. W. Breckbiel y M. A. Magerstadt; *Patente 89 11,475 (1989), E.E.U.U.*
- 108.- a) H. PaaJanen, T. Reisto, I. Hemmila, M. Komu, P. Niemi y M. kormanO; *Magn. Reson. Med.* **1990**, *13*, 38, b) S. T. Frey, C. A. Chang, J. F. Carvalho, A. Varadarajan, L. M. Schultze, K. L. Pounds y W. DeW. Horrocks, Jr., *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2882.
- 109.- A. Earnshaw; *Introduction to Magnetochemistry*, Academic Press, N. Y. **1968**.
- 110.- E.A. Boudreaux, L.N. Mulay, *Theory and Applications of Molecular Paramagnetism*, 1era. edici3n, John Wiley and Sons, Inc., E.E.U.U., **1976**.
- 111.- F. S. Richardson, *Chem. Rev.*, **1982**, *82*, 541.
- 112.- N. Sabbatini, M. Guardigli y J.-M. Lehn, *Coord. Chem. Rev.*, **1993**, *123*, 201.
- 113.- A.P.B. Sinha, *Fluorescence and laser action in rare earth chelates*, **1970**, 255.
- 114.- R. C. Ropp, *Studies in Inorganic Chemistry. 12, Luminiscence and the solid state*, Elsevier, Amsterdam, **1991**.
- 115.- N. Edelstein, *Actinide in Perspective, " Electronic Structure and Optical Spectroscopy of f<sup>n</sup> Ions and Compounds"*. Pergamon Press, Oxford and N.Y. **1982**.
- 116.- a) R.C. Holz y L.C. Thompson, *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 4641, b) J.-C. G. Bunzli y G.-O. Pradervand, *J. Chem. Phys.*, **1986**, *85*, 2489.
- 117.- S. L. Stoll y A. M. Stacy y C. C. Torardi, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2761.
- 118.- S. I. Yoo, N. Sakai, H. Takai, T. Higuchi y M. Murakami, *Appl. Phys. Lett.*, **1994**, *65*, 633.
- 119.- M. Rappaz, L. A. Boatner y M. M. Abraham, *J. Chem. Phys.*, **1980**, *73*, 1095.
- 120.- M. Rappaz, M. M. Abraham, J. O. Ramey y L. A. Boatner, *Phys. Rev. B.*, **1981**, *23*, 1012.
- 121.- S. V. Godbole, P. N. Iyer, M. L. Jayanthkumar y M.

- Sastry, *INIS mf-13603*, 1991.
- 122.- M. A. Ulla, L. A. Aparicio, V. R. Balse, J.A. Dumesic y W.S. Millman, *J. Catal.*, **1990**, 123, 195.
- 123.- J. Padilla y W. Hatfield, *Synthetic Metals*, **1989**, 29, F45.
- 124.- A. G. MacKay, J.F. Boas y G.J. Troup, *Austr. J. Chem.*, **1974**, 27, 955.
- 125.- J-J. Andre, k. Holczer, P. Petit, M-T., Riou, C. Clarisse, R. Even M. Fourmigue y J. Simon, *Chem. Phys. Lett.*, **1985**, 115, 463.
- 126.- J. W. Buchler, A. De Cian, J. Fischer, M. Kihn-Botulinski, y R. Weiss, *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 339.
- 127.- V. Martínez, F. de M. Ramírez y J. Padilla, *Polyhedron*, **1994**, 13, 965.
- 128.- a) J. W. Buchler, J. Huttermann y J. Löffler, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1988**, 61, 71., b) E. M. Davoras, G. A. Spyroulias, E. Mikros y A. G. Coutsolelos, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 3430.
- 129.- D.M.L. Goodgame, D.J. Williams y R.E.P. Winpenny, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1988**, 437.
- 130.-D.M.L. Goodgame, D. J. Williams y R.E.P. Winpenny, *Polyhedron*, **1988**, 7, 1807, b) D.M.L. Goodgame, D. J. Williams y R.E.P. Winpenny, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1989**, 1439.
- 131.- C. C. Hinckley, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, 91, 5160.
- 132.- C. C. Hinckley, M. R. Klotz y F. Patil, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, 93, 2417.
- 133.-D. Fleischer y R.C. Schultz, *Die Makromolekulare Chemie*, **1972**, 162, 103.
- 134.- O. A. Gansow y A. R. kausar, *Inorg. Chim. Acta*, **1983**, 72, 39. 135.- O. A. Gansow y A. R. kausar, *Inorg. Chim. Acta*, **1985**, 95, 1.
- 136.- C-P. Wong, R. F. Venteicher y W.DeW. Horrocks Jr, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 96, 7149.
- 137.- R. S. Drago, *Physical Methods for Chemists*, 2nd ed, Saunders Harcourt Brace Jovanovich Publishers, **1992**.
- 138.- a) O. Kahn, *Molecular Magnetism*, 1era. edición, VCH Publishers, Inc., N.Y., **1993**, b) M. Andruh, E. Bakalbassis, O. Kahn, J. C. Trombe, y P. Porcher, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 1616.; c) C-L. Deng, Z-H, Jiang, D-Z. Liao, S-P Yan y G-L.

- Wang, *Synth. React. Inorg. Met. -Org. Chem.*, 1993, 23, 247.
- 139.- A. Bencini y D. Gatteschi, *Electron Paramagnetism Resonance of Exchange Coupled Systems*, 1era. edición, Springer-Verlag Heidelberg Alemania, 1990.
- 140.- a) J. H. Van Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, 1era. edición, 1932, última reimpression 1952, Lowe, Brydone, Printers LTD, Londres, 1952.
- 141.- J.H. Van Vleck, *J. Appl. Physics*, 1968, 39, 365.
- 142.- F.A. Hart, *Comprehensive Coordination Chemistry*, " The Synthesis, Reactions, Properties of Coordination Compounds", Editado por G. Wilkinson, FRS, Pergamon Press, Oxford, Vol. 3, Cap. 39, 1987.
- 143.- D. R. Eaton y W. D. Phillips, *Advances in Magn. Reson.*, 1965, 1, 103. Editor J. S. Waugh, N. Y. Academic Press.
- 144.- J. Briggs, G. H. Frost, F. A. Hart, G.P. Moss y L. Stainforth, *Chem. Commun.*, 1970, 749.
- 145.- L. F. Lindoy, *Coord. Chem. Rev.*, 1983, 48, 83.
- 146.- J. F. Desreux, A. Renard y G. Duyckaerts, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1977, 39, 1587.
- 147.- J. F. Desreux y C. N. Reilley, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, 98, 2105.
- 148.- B. Bleaney, *J. Magn. Resonance*, 1972, 8, 91.
- 149.- D. Bravo y F. J. López, *J. Chem. Phys.*, 1993, 99, 4952.
- 150.- P. Beardwood, D. M. L. Goodgame y R. E. P. Winpenny, *J. Chem. Phys.*, 1989, 6, 3401.
- 151.- A. Abragam y B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, The International Series of Monograph on Physics by B. Marshall y D.H. Wilkinson, Clarendon Press of Oxford, 1970.
- 152.- J. R. Pilbrow, *Transition Ion Electron Paramagnetic Resonance*, 1era edición, Oxford University Press, N.Y., 1990.
- 153.- J. A. Mc Millan, *Electron Paramagnetism*, Reinhold Book Corporation, N.Y. 1967.
- 154.- J. Rubio, *Resonancia Paramagnética Electrónica de Gd<sup>3+</sup> en SrCl<sub>2</sub>*, Tesis Profesional en Física, 1972, Facultad de Ciencias, UNAM, México, D.F.
- 155.- R. Zamorano-Ulloa, *El Uso de EPR en la Caracterización de Compuestos de Metales de transición*, Coloquio de Técnicas Analíticas Importantes en Química Inorgánica. Publicado por

- la Academia de Química Inorgánica, 1993.
- 156.- L.J. Martin, C.R. Sperati y D.H. Bush, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 2968.
- 157.- W.L. Smith, J.D. Ekstrand y K.N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 3539.
- 158.- A. Riesen, M. Zehnder y T. A. Kaden, *Helv. Chim. Acta*, **1986**, *69*, 2074.
- 159.- J. F. Desreux, E. Merciny y M. F. Loncin, *Inorg. Chem.*, **1981**, *20*, 987.
- 160.- a) A. Travesi; *Análisis por Activación Neutrónica* ; Madrid, Junta de Energía Nuclear, Vol.2, 1975.
- b) Las muestras de aproximadamente 5 mg, fueron depositadas en contenedores de polietileno, y se irradiaron con un flujo de aprox.  $1 \times 10^{13} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$  en la posición SIFCA del Reactor Nuclear TRIGA Mark III del ININ. Los tiempos de irradiación se seleccionaron en función del radioisótopo (radionúclido a formar para cada elemento). Sólo en los casos de sospecha de la presencia de hierro en las muestras, éstas, se irradiaron en el dedal central del mismo Reactor con un flujo de  $1 \times 10^{13} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ . Las muestras irradiadas sin tratamiento posterior a la irradiación o con tratamiento por intercambio iónico, cuando éste fue necesario, se analizaron en un detector de radiación gamma básicamente, de Germanio hiperpuro. Se obtuvieron espectros de energía de los radionúclidos formados, para cada elemento en particular y una cantidad expresada en números de cuenta, proporcional a la radiación emitida. Después de unos cálculos numéricos a partir de esa cantidad y la cantidad de muestra irradiada, se obtuvieron los porcentajes de metal presente en la muestra irradiada.
- 161.- R.J. Angelici, *Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry*, 2nd ed, W.b. Saunders Company, Philadelphia, 1977.
- 162.- P.W. Atkins, *Fisicoquímica*, Fondo Educativo Interamericano, S.A. de C.V., 1985.
- 163.- J. F. Desreux y G. Duyckaerts, *Inorg. Chim. Acta*, **1979**, *35*, L313.
- 164.- J. Mathieu et A. Allais, *Cahiers de Synthèse Organique 5, Méthodes et Tableaux D'Application*, Masson et C<sup>ie</sup>, Editeurs, 1959.
- 165.- R. T. Morrison y R.N. Boyd, *Química Orgánica*, Quinta edición, Addison Wesley Iberoamericana, S.A., EE.UU., 1990.
- 166.- J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 3era. Edición, John Wiley and Sons, E.E. U. U., 1985.
- 167.- D. Wessner, A. Giorgetti y J-C.G. Bunzli, *Inorg. Chim.*

- Acta, 1982, 65, L25.
- 168.- K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* 4th edition, John Wiley and Sons, 254, 1986.
- 169.- A. B. P. Lever, E. Mantovani y B.S. Ramaswamy, *Can. J. Chem.*, 1971, 49, 1957.
- 170.- J-C. G. Bunzli, G. A. Leonard y D: Plancherel, *Helv. Chim. Acta*, 1981, 64, 582.
- 171.- F. de M. Ramírez, M. Solache Ríos y A. Campero, *Inorg. Chem.*, 1991, 30, 321.
- 172.- R. B. King y P. R. Heckley, *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, 96, 3118.
- 173.- H. Brintzinger y R.E. Hester, *Inorg. Chem.*, 1966, 5, 980.
- 174.- a) G.D. Deacon y R.J. Phillips, *Coord. Chem. Rev.* 1980, 33, 227 b) K. Ito y H.J. Bernstein, *Can. J. Chem.* 1956, 34, 170.
- 175.- R.I. Badalova, G.N. Kupriyanova, N.D. Mitrofanova, L.I. Martynenko and V.I. Spitsyn, *Russ. J. Inorg. Chem.* 1971, 16, 1556.
- 176.- R. J. Foster y D. G. Hendricker, *Inorg. Chim. Acta*, 1972, 6, 371.
- 177.- N. F. Curtis e I. Ivonne M. Curtis, *Inorg. Chem.*, 1965, 4, 804.
- 178.- C. J. Gray y F. A. Hart, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* , 1987, 2289.
- 179.- S. Liu, L. Gelmini, S. J. Rettig, R.C. Thompson y C. Orvig, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 6081.
- 180.- J-C.G. Bünzli, A.L. Gordon, D. Plancherel y G. Chappuis, *Helv. Chim. Acta*, 1986, 69, 288.
- 181.- C. C. Addison y W: B. Simpson, *J. Chem. Soc.*, 1965, 598.
- 182.- D. J. Pruett, Ph.D. Dissertation, 1978, UMI: 8010779.
- 183.- A. R. Kausar, Ph.D. Dissertation, 1978, UMI:8010778.
- 184.- J.L. Cox, R. T. Hallen y M. A. Lilga, *Environ Sci. Technol.*, 1994, 28, 423.
- 185.- a) J.-C.G. Bünzli, J-R Yersin y C. Mabilland, *Inorg. Chem.*, 1982, 21, 1471, b) J.-C. G. Bünzli y M. M. Vuckovic, *Inorg. Chim. Acta*, 1984, 95, 105, c) G. W. Castellan,

- Fisicoquímica*, 2da. Edición, Addison-Wesley Iberoamericana, S.A., E.U.A., 1987.
- 186.- S. K. Ramalingam y S. Soundararajan, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1967**, 29, 1763.
- 187.- J.-C.G. Bünzli y M. M. Vuckovic, *Inorg. Chim. Acta*, **1983**, 73, 53.
- 188.- D.H. Williams y I. Fleming, "*Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*", 3rd edition, McGraw-Hill Book Company, UK, **1986**.
- 189.- a) S.E. Castillo-Blum y M.E. Sosa-Torres, *Polyhedron*, **1995**, 14, 223. b) H. Nakasawa, U. Sakaguchi, H. Yoneda y Y. Morimoto, *Inorg. Chem.*, **1981**, 20, 1973, c) M.E. Sosa y M.L. Tobe, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1985**, 475.
- 190.- D. A. Dixons, G. Fitzgerald, and T. Raeuchle, *Visualization Approaches in Quantum Chemistry Using Unichem*, in *Data Visualization in Molecular Science*, ( J. E. Bowie, Ed. Addison-Wesley, N. Y., **1995**). Unichem es un paquete de cómputo comercial disponible de Cray Research.
- 191.- a) J.S. Miller, J.C. Calabrese, R.S. McLean, and A.J. Epstein, *Adv. Mater.* **1992**, 14, 498.
- 192.- D.M.L. Goodgame, S. P. W. Hill y D.J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1993**, 1019.
- 193.- a) E. Basurto Uribe en *Simulación de Espectros EPR para Compuestos de Lantánidos*, Tesis de Maestría, **1996**, ESFN, IPN, México. La simulación de los espectros rpe fue realizada con el programa ESPRIT-425 de JEOL JES-RE3X, b) La simulación de los espectros rpe fueron realizadas usando el programa de Frank Neese por el Dr. Juan Padilla de la UAM-I, c) Todas las medidas a 4.2 K fueron obtenidas por el Dr. Juan Padilla de la UAM-I, en su estancia postdoctoral en Florencia Italia.
- 194.- R. S. Drago, *Physical Methods in Chemistry*, 1era. Ed, Saunders College Publishing, 143, **1977**.
- 195.- F. Nicolò, D. Plancherel, G. Chapuis y J. -C. G. Bunzli, *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 3518.
- 196.- a) S. Hufner, *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds*, Academic Press, N. Y., 1era. Ed., **1978**. b) T. Yamase y H. Naruke, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1991**, 285.
- 197.- a) R. Reisfeld, *Spectra and Energy Transfer of Rare Earths in Inorganic Glasses*, Structure and Bonding, 1973,

- pág. 53, b) H. G. Brittain, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 1983, 49, 188.
- 198.- F. de M. Ramírez, M. E Sosa-Torres, M. Castro, E. Basurto-Uribe, R. Zamorano-Ulloa y F. Del Río-Portilla, *J. Coord. Chem.*, 1996, en prensa.
- 199.- B. N: Figgis y J. Lewis, *Modern Coordination Chemistry, Principles and Methods*, Interscience, N.Y. 1960.
- 200.- L. A. Sorin y M. V. Vlasova, *Electron Spin Resonance of Paramagnetic Crystals*, Plenum Press, N. Y. 1973.
- 201.- F. A. Cotton y G. Wilkinson, *Advanced inorganic chemistry* , quinta edición, Wiley Interscience, N.Y., Cap. 20, 958, 1988 .
- 202.- Forsberg, J.H. *Coord. Chem. Rev.*, 1973, 10, 195.

# CAPITULO 6

## CONCLUSIONES

1.- La reacción entre los nitratos de lantánidos deshidratados *in situ* y el ligante tetraazaciclohexadecano saturado y neutro en medio orgánico, produce compuestos poliméricos, independientemente de la estequiometría y las condiciones ambientales establecidas. Sin embargo, el tipo de polímero formado sí depende de manera crucial de estos factores, ya que se obtuvieron, bajo condiciones de reacciones muy específicas (como se indicó en el capítulo 3 y 4), tres series de compuestos poliméricos que son los siguientes :

a) Compuestos poliméricos macrocíclicos dinucleares.



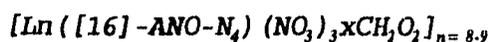
donde

$$x = 3 \text{ ó } 4$$

$$y = 2 \text{ ó } 3$$

$$Z = \text{CH}_3\text{CN}, 0 \text{ ó } 1$$

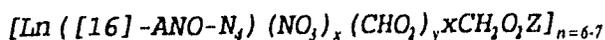
b) Compuestos poliméricos macrocíclicos mononucleares.



donde

$$x = 3 \text{ ó } 4$$

y



donde

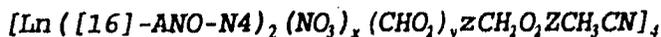
$$x = 2 \text{ ó } 3$$

$$y = 0 \text{ ó } 1$$

$$x = 0-2$$

$$Z = 0-3, CH_3CN$$

c) Compuestos poliméricos macrocíclicos mononucleares tipo emparejado.



donde

$$x = 3 \text{ ó } 2$$

$$y = 1 \text{ ó } 0$$

$$z = 1 \text{ ó } 0$$

$$Z = 3, 5-7$$

2.- La polimerización puede ser debida a la necesidad de los iones lantánidos(3+) de satisfacer su esfera de coordinación grande para lograr su estabilidad, y el ligante macrocíclico por contener sólo cuatro átomos donadores, no cubre estas necesidades. El arreglo estructural de la unidad elemental favoreció una orientación adecuada de los nitratos, y ésto aunado a la naturaleza multimodal de coordinación de los nitratos (Cap. 2 y 4) favoreció la formación de polímeros.

3.-La obtención de polímeros sin ácidos fórmicos y/o formiatos como fue el caso del compuesto de erbio(3+), (11a) indica que efectivamente los nitratos juegan un papel muy importante en el inicio y la propagación de la formación de polímeros. Sin embargo, como los polímeros que contenían fórmicos y/o formiatos presentaron pesos moleculares mayores

que aquellos que contenían unos cuantos o no contenían a éstos, sugiere que la polimerización es también propagada por los formiatos y /o fórmicos.

4.- El enlace entre el centro metálico y el ligante macrocíclico es muy fuerte ya que sólo condiciones extremas de vacío y calor originaron la desmetalación de estos compuestos poliméricos macrocíclicos disueltos en DMSO.

5.- Como cualquier otro tipo de polímero, los obtenidos en este trabajo sean del tipo dinuclear, mononuclear simple o emparejado pueden ser susceptibles de ser "desenrollados" o "quebrados" en soluciones diluídas, o en el estado sólido por efectos de energías calorífica y mecánica o energía electromagnética mayor a la de los rayos ultravioleta.

6.- Los estudios de rnmn a temperatura variable de los compuestos indicó cambios conformacionales en las moléculas o unidades elementales del polímero. La diferencia marcada entre los espectros de rnmn de hidrógeno de los tres polímeros del terbio y los dos del neodimio ponen de manifiesto la interacción distinta del centro metálico con su entorno.

7.- Los diagramas termogravimétricos y diferenciales de los compuestos indicaron que los polímeros eran únicos.

8.- Los espectros de excitación y de emisión de los compuestos poliméricos macrocíclicos dinucleares de  $\text{Eu}^{3+}$  y de  $\text{Tb}^{3+}$ , indicaron que eran puros y sus tiempos de vida media extremadamente cortos, del orden de microsegundos, sugirieron que se debía a su naturaleza polimérica.

9.- La discrepancia marcada entre los momentos magnéticos de los compuestos mononucleares, en específico los del  $\text{Gd}^{3+}$  del  $\text{Tb}^{3+}$  y del  $\text{Er}^{3+}$  y los reportados en la literatura científica, sugieren la existencia de polímeros no lineales.

10.- En los compuestos poliméricos macrocíclicos dinucleares, los momentos magnéticos encontrados, inferiores a los

teóricos sugieren, la existencia de interacción de intercambio entre los centros metálicos al través del ligante macrocíclico, los nitratos y/o formiatos de la unidad elemental que se extiende al polímero. Aun cuando los estudios realizados hasta el momento sustentan ésto, no se puede excluir la posibilidad de que haya contribución del polímero o que estos momentos magnéticos se deban a su naturaleza polimérica. La amorficidad de los compuestos no permitió tener los parámetros adecuados para comprobar la interacción de intercambio entre los centros metálicos.

11.- Los espectros de rpe del compuesto dinuclear, mononuclear y mononuclear tipo emparedado del erbio (5), (11a) y (17) son distintos, ésto manifiesta su naturaleza polimérica particular y que el carácter del enlace en cada caso no es el mismo. También se observa ésto en los espectros de los compuestos del terbio.

12.- Estos compuestos poliméricos de lantánidos formados con el ligante tetraazaciclohexadecano conservan las características de compuestos de coordinación de lantánidos como se reflejaron en los estudios químicos y espectroscópicos (en sólido y en solución) y la participación importante de los orbitales  $f$  en el enlace.

13.- Se reportan por primera vez, compuestos poliméricos macrocíclicos de lantánidos formados con el ligante tetraazamacrocíclico [16]-ANO-N<sub>4</sub>.