

MX9500008
INIS-mf-14590



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN PORFIRINATO DE
DISPROSIO VIA ACETILACETONATO DE DISPROSIO**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Q U Í M I C O

P R E S E N T A :

VERÓNICA MARTÍNEZ MIRANDA



TOLUCA, MEXICO
 5 NOVIEMBRE 1991.

SRITA. VERONICA MARTINEZ MIRANDA
 PASANTE DE LA LICENCIATURA DE: QUIMICO,
 FACULTAD DE QUIMICA,
 U.A.E.M.

P R E S E N T E :

La Secretaría Académica de la Facultad, comunica a usted que el jurado de su evaluación profesional estará formado por:

QUIM. T. JESUS MORALES JUAREZ
 PRESIDENTE

M. en C. RAFAEL LOPEZ CASTAÑARES
 SECRETARIO

I.Q. LUZ MARIA SOLIS SEGURA
 VOCAL

QUIM. DOLORES ARCE GRANADOS
 VOCAL

I.Q.N. RICARDO VICTORIA LEON
 VOCAL

M. en C. HERMILO GONZALEZ CEDAÑO
 SUPLENTE

QUIM. AYDEE FUENTES BENITEZ
 SUPLENTE

[Handwritten signatures on lines]

"PATRIA, CIENCIA Y TRABAJO"



M. en C. JUAN CARLOS GARCIA BARRERA
 SECRETARIO ACADEMICO, FAC. QUIMICA

FACULTAD DE QUIMICA
 SECRETARIA ACADEMICA

EL PRESENTE TRABAJO SE REALIZO EN EL DEPARTAMENTO DE QUIMICA DEL INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES NUCLEARES, BAJO LA DIRECCION DE LA M. en Q. FLOR DE MA. RAMIREZ DE LA CRUZ Y EN EL DEPARTAMENTO DE QUIMICA DE LA UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA DE IZTAPALAPA BAJO LA DIRECCION DEL Dr. JUAN PADILLA NORIEGA. LA DIRECCION ACADEMICA ESTUVO A CARGO DEL QUIM. T. JESUS MORALES JUAREZ.

A MIS PADRES:

SR. ALBERTO MARTINEZ ESQUIBEL Y LA

SRA. SOCORRO MIRANDA DE MARTINEZ

**POR SU APOYO INCONDICIONAL Y EL ESFUERZO QUE HICIERON PARA QUE YO
LOGRARA ESTA META TAN IMPORTANTE, QUE MARCA UNA NUEVA ETAPA EN MI VIDA.**

A MIS HERMANOS:

MATILDE

IDELFONSO

LUIS SIXTO

ALBERTO

**POR SU COMPRESION, APOYO Y UNION PARA LOGRAR CADA UNO DE NUESTROS
PROPOSITOS, PENSANDO SIEMPRE QUE NUESTRA SUPERACION, SERA EN UNA FORMA
EL ORGULLO DE NUESTROS PADRES, QUE NOS HAN DADO LO MEJOR DE SUS VIDAS Y
UN EJEMPLO DE SUPERACION, HACIENDONOS RECORDAR QUE DEBEMOS SER
PRIMERAMENTE HOMBRES Y MUJERES CON UN ESPIRITU DE FUERZA PARA LOGRAR
SIEMPRE NUESTROS PROPOSITOS Y NO DEJARNOS VENCER POR LOS TROPIEZOS
PRESENTES EN NUESTROS CAMINOS, Y SI CAEMOS CONTAR CON LA FORTALEZA
SUFICIENTE PARA LEVANTARNOS Y DAR LO MEJOR DE NOSOTROS, Y NUNCA
OLVIDANDO QUE EL SABER SOLO ENRIQUECE NUESTROS CONOCIMIENTOS Y POR LO
QUE TENEMOS EL DEBER MORAL DE PONERNOS AL SERVICIO Y BIENESTAR DE TODOS
AQUEYOS QUE NOS RODEAN.**

A MIS COMPAÑEROS Y AMIGOS

**A TODOS AQUELLOS QUE ME HE ENCONTRADO A LO LARGO DE MI VIDA COMO
ESTUDIANTE, QUE ME DIERON UN POCO DE SU TIEMPO Y LA AMISTAD QUE ME
BRINDARON.**

AGRADECIMIENTOS

A la M. en Q. Flor de Ma. Ramírez de la Cruz, por su apoyo e interés al dirigir este trabajo. Así mismo por la motivación que me dió para salir adelante y vencer los obstáculos que se presentaron.

Al Dr. Juan Padilla Noriega por el apoyo y la facilidades que dió para efectuar algunas de las pruebas de caracterización de los complejos en las instalaciones de la Universidad Autónoma Metropolitana de Iztapalapa y su contribución en la interpretación de los resultados obtenidos.

Al Ing. Maximiliano Asomoza Palacios por su colaboración en la realización de los Análisis Térmicos y Quím. Eloisa Anleu Avila por su ayuda en el manejo del espectrofotometro de IR, Nicolet MX-1.

A la M. en C. Ma. del Carmen López por su colaboración en la realización del Análisis por Activación de los complejos.

A la Dra. Silvia Bulbulian y al Personal Profesional, por el interés que han mostrado en mi desarrollo como profesionista.

Al Personal Técnico del laboratorio de Depto. de Química del ININ, por su apoyo en la realización de la parte experimental de la presente tesis.

Al Lic. Armando Fierro Márquez y su esposa la Sra. Virginia Lomeli de Fierro, por su apoyo moral y económico que me dieron en los momentos que más los necesité.

A la Quím. Esther Gómora Torres porque supo despertar mi interés hacia el estudio de la química, así como su apoyo que me ha dado a lo largo de mi carrera y por la motivación que sigueme dando para lograr esta meta.

**AGRADEZCO AL INSTITUTO NACIONAL DE
INVESTIGACIONES NUCLEARES LAS FACILIDADES
OTORGADAS PARA LA REALIZACION DE ESTE TRABAJO
DE TESIS.**

INTRODUCCION

En este trabajo de tesis cuyo objetivo fue la síntesis de complejos de disprosio tipo quelato (acetilacetatos) y macrocíclicos (porfirinatos), se presenta en el capítulo I las propiedades generales sobre los lantánidos, las características más importantes de los complejos formados con los ligantes acetilacetona y porfirinas así como sus aplicaciones. En el capítulo II se describe toda la experimentación realizada, los equipos utilizados y la construcción de sistemas adecuados para llevar a cabo diferentes síntesis de esos compuestos. En el capítulo III se presentan y discuten los resultados obtenidos sobre los acetilacetatos de disprosio ($Dy(acac)_3 \cdot H_2O$, $Dy(acac)_3 \cdot 3H_2O$), monoporfirina de disprosio ($Dy(TFP)(acac) \cdot 2ac$) y de dos nuevos compuestos porfirínicos tipo emparedado: El porfirinato doble de disprosio ($Dy(TFP)_2$) y el porfirinato triple de disprosio ($Dy_2(TFP)_3 \cdot 2TCB$). En el capítulo IV se consideran las conclusiones más revelantes surgidas de este trabajo de investigación y en el V las referencias bibliográficas de los artículos que fueron de mayor importancia en el desarrollo del trabajo.

Por último, se incluye un apéndice con la finalidad de aclarar conceptos utilizados a lo largo del trabajo pero quizá no del todo comunes.

CONTENIDO

INTRODUCCION

PAGINA

CAPITULO I.- GENERALIDADES

I.1.- LANTANIDOS	2
I.2.- ACETILACETONATOS DE LANTANIDOS	9
I.3.- PORFIRINATOS DE LANTANIDOS	12
I.3.1.- METALOPORFIRINAS	13
I.3.2.- COMPLEJOS TIPO EMPAREDADO DE LANTANIDOS	14
I.3.2.1.- COMPLEJOS TIPO EMPAREDADO DE FTALOCIANINAS CON LANTANIDOS	14
I.3.2.2.- COMPLEJOS TIPO EMPAREDADO DE PORFIRINAS CON LANTANIDOS	15

CAPITULO II.- PARTE EXPERIMENTAL

II.1.- SINTESIS DEL ACETILACETONATO DE DISPROSIO	21
II.1.1.- REACTIVOS	21
II.1.2.- SINTESIS	21
II.2.- CARACTERIZACION DEL ACETILACETONATO DE DISPROSIO	25
II.2.1.- PUNTO DE FUSION	25
II.2.2.- SOLUBILIDAD	25
II.2.3.- ESPECTROFOTOMETRIA UV/VIS	25
II.2.4.- ESPECTROFOTOMETRIA INFRARROJA	26
II.2.5.- ANALISIS POR ACTIVACION NEUTRONICA	26
II.2.6.- ANALISIS TERMICO	27
II.3.- SINTESIS DEL PORFIRINATO DE DISPROSIO	27
II.3.1.- REACTIVOS	27
II.3.2.- SINTESIS	27
II.3.3.- SEPARACION DE LOS PRODUCTOS DE REACCION MEDIANTE CROMATOGRAFIA EN COLUMNA	31
II.4.- CARACTERIZACION DEL PORFIRINATO DE DISPROSIO	33
II.4.1.- SOLUBILIDAD	33
II.4.2.- ESPECTROFOTOMETRIA VISISBLE	33
II.4.3.- ESPECTROFOTOMETRIA INFRARROJA	33
II.4.4.- ANALISIS POR ACTIVACION NEUTRONICA	34
II.4.5.- ANALISIS TERMICO	34
II.4.6.- SUSCEPTIBILIDAD MAGNETICA	34

II.4.7.- ESPECTROSCOPIA PARAMAGNETICA ELECTRONICA (RPE)	34
II.4.8.- RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR	35

CAPITULO III.- RESULTADOS Y DISCUSION

III.1.- ACETILACETONATO DE DISPROSIO	37
III.1.1.- PUNTO DE FUSION	37
III.1.2.- SOLUBILIDAD	38
III.1.3.- ESPECTROFOTOMETRIA UV/VIS	38
III.1.4.- ESPECTROFOTOMETRIA INFRARROJA	40
III.1.5.- ANALISIS POR ACTIVACION NEUTRONICA	42
III.1.6.- ANALISIS TERMICO	43
III.1.6.1.- ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO	43
III.1.6.2.- ANALISIS TERMODIFERENCIAL	44
III.1.7.- RENDIMIENTO DE LA REACCION	46
III.2.- PORFIRINATOS DE DISPROSIO	46
III.2.1.- ESTUDIO CUALITATIVO DE LA CINETICA DE REACCION POR ESPECTROFOTOMETRIA VISIBLE	46
III.2.2.- SOLUBILIDAD	50
III.2.3.- ESPECTROFOTOMETRIA VISIBLE	50
III.2.4.- ESPECTROFOTOMETRIA INFRARROJA	53
III.2.5.- ANALISIS POR ACTIVACION NEUTRONICA	54
III.2.6.- ANALISIS TERMICO	60
III.2.7.- SUSCEPTIBILIDAD MAGNETICA	68
III.2.8.- RESONANCIA PARAMAGNETICA ELECTRONICA	71
III.2.9.- RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR DE HIDROGENO	73

CAPITULO IV CONCLUSIONES

CAPITULO V BIBLIOGRAFIA

APENDICE

1.- ANALISIS POR ACTIVACION	86
2.- REACCIONES DE IONES COMPLEJOS	88
3.- ANALISIS TERMICO	90
4.- SUSCEPTIBILIDAD	96
5.- RESONANCIA PARAMAGNETICA ELECTRONICA (RPE)	106

CAPITULO I

GENERALIDADES

I.1.- LANTANIDOS

La serie de transición interna de los lantánidos, integrada por catorce elementos⁽¹⁾ que van desde el cerio hasta el lutecio, el lantano, itrio y escandio, se les conoce también como tierras raras.

Desde el punto de vista espectroscópico los lantánidos⁽²⁾ empiezan con el cerio ($z=58$) y terminan con el lutecio ($z=71$), los cuales se parecen más entre sí que los miembros de las series ordinarias de transición. Con excepción del cerio que presenta el estado de oxidación +4 estable, estos elementos exhiben solamente un estado de oxidación⁽³⁾ realmente estable que es el +3 por lo que el estudio de su química ofrece la oportunidad de examinar los efectos resultantes de variaciones pequeñas de tamaño y de carga nuclear a lo largo de una serie de elementos semejantes⁽³⁾.

En la tabla I.1.1^(4,5) se han recopilado los nombres, símbolos, configuraciones electrónicas de los átomos y iones atómicos, su radio iónico y energías de ionización del lantano y lantánidos (que en adelante se representarán con el símbolo Ln).

Se ha mostrado^(6,7) que la energía y distribución espacial de las funciones propias del nivel 4f disminuye repentinamente al empezar la serie lantánida. Mayer calculó la energía de enlace 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 de los electrones 4f está todavía esencialmente localizada fuera de la estructura básica (capa $5s^2 5p^6$ cerrada) que es la del xenón, mientras que en el neodimio la función propia de los electrones 4f se ha contraído de tal manera que su máximo yace dentro de la capa $5s^2 5p^6$. Al comienzo de la serie lantánida se desarrolla cerca del núcleo un pozo de potencial profundo y los electrones 4f son atraídos de la capa más exterior del átomo hacia el interior. Tales efectos no ocurren para las funciones propias de electrones s, p y d. La contracción⁽⁸⁾ lantánida es un efecto que consiste en la disminución significativa y constante del tamaño de los átomos y de los iones a medida que aumenta el número atómico. Esta se origina porque la forma de los orbitales f impide una protección perfecta^(9,10) de sus electrones, de tal manera que al irse incrementando la carga nuclear efectiva en una unidad, mayor va a ser el efecto sobre los electrones en esos orbitales y como consecuencia el tamaño de toda la capa 4fⁿ disminuye.

TABLA I.1.1- PROPIEDADES GENERALES DE LOS IONES LANTANIDOS

NOMBRE	NUMERO ATOMICO	SIMBOLO	CONFIGURACION ELECTRONICA			
			ATOMO	Ln^{+2}	Ln^{+3}	Ln^{+4}
LANTANO	57	La	$5d^1 6s^2$	$5d^1$	Xe	-
CERIO	58	Ce	$4f^1 5d^1 6s^2$	$4f^2$	$4f^1$	Xe
PRASEODIMIO	59	Pr	$4f^2 6s^2$	$4f^3$	$4f^2$	$4f^1$
NEODIMIO	60	Nd	$4f^3 6s^2$	$4f^4$	$4f^3$	$4f^2$
PROMETIO	61	Pm	$4f^4 6s^2$	$4f^5$	$4f^4$	-
SAMARIO	62	Sm	$4f^5 6s^2$	$4f^6$	$4f^5$	-
EUROPIO	63	Eu	$4f^6 6s^2$	$4f^7$	$4f^6$	-
GADOLINIO	64	Gd	$4f^7 5d^1 6s^2$	$4f^7 5d^1$	$4f^7$	-
TERBIO	65	Tb	$4f^7 6s^2$	$4f^8$	$4f^7$	$4f^6$
DISPROSIO	66	Dy	$4f^9 6s^2$	$4f^9$	$4f^8$	$4f^7$
HOLMIO	67	Ho	$4f^9 6s^2$	$4f^{10}$	$4f^9$	-
ERBIO	68	Er	$4f^{10} 6s^2$	$4f^{11}$	$4f^{10}$	-
TULIO	69	Tm	$4f^{10} 6s^2$	$4f^{11}$	$4f^{11}$	-
ITERBIO	70	Yb	$4f^{10} 6s^2$	$4f^{14}$	$4f^{13}$	-
LUTECIO	71	Lu	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	-	$4f^{14}$	-

En la ionización de los lantánidos, por la eliminación sucesiva de electrones, se origina el primer estado de oxidación por la eliminación de un electrón de la capa 6s, con excepción del lutecio que pierde un electrón 5d, el segundo se obtiene por la eliminación del otro electrón de la capa 6s, con excepción del gadolinio que pierde un electrón 5d y el lutecio uno 6s, para el tercero ya eliminados los 6s y 5d comúnmente se pierde un electrón 4f, para dar la estructura del xenón, con una configuración de $4f^n$ donde $n = 1$ para el cerio y se incrementa paulatinamente hasta $n = 14$ para el lutecio⁽¹⁾.

TABLA I.1.1- CONTINUACION

SIMBOLO	POTENCIALES DE OXIDACION			RADIO	RADIOS IONICOS		
	¹ Ln	² Ln ²⁺	³ Ln ³⁺	ATOMICO	Ln ²⁺	Ln ³⁺	Ln ⁴⁺
Ln	2.522			1.87		1.061	
Ce	2.483		-1.74	1.83		1.034	0.92
Pr	2.462		-2.86 ⁴	1.82		1.013	0.90
Nd	2.431			1.81		0.995	
Pm	2.423			1.81		0.979 ⁵	
Sm	2.414	1.55		1.80	1.11	0.964	
Eu	2.407	0.43		1.99	1.09	0.950	
Gd	2.397			1.80		0.938	
Tb	2.391			1.78		0.923	0.84
Dy	2.353			1.77		0.908	
Ho	2.319			1.76		0.894	
Er	2.296			1.75		0.881	
Tm	2.278			1.74	0.94	0.869	
Yb	2.267	1.15		1.94	0.93	0.858	
Lu	2.255			1.73		0.848	

La pérdida de los electrones de las capas **6s** y **5d** primero que la de un electrón **4f** es un fenómeno importante puesto que aparentemente contradice las condiciones energéticas que establecen que sí el nivel **6s²** y **5d** son de menor energía y se llenan primero, entonces estos electrones deberán ser más estables y ser ionizados después. Lo que pasa es que un electrón **4f** aun cuando pueda quedar sometido a efecto de pantalla por los electrones internos que neutralizan en parte la atracción nuclear, penetra más cerca del núcleo, haciendo desaparecer el efecto de pantalla y aumentando la intensidad de las fuerzas de atracción, lo que hace posible

$$1 \text{ Ln} = \text{Ln}^{3+} (a_c) + 3e, V$$

$$2 \text{ Ln}^{2+}(a_c) = \text{Ln}^{3+} (a_c) + e, V$$

$$3 \text{ Ln}^{3+} (a_c) = \text{Ln}^{4+} (a_c) + e, V$$

4 apróx.

5 est.

la eliminación de los electrones de capas más externas como las 6s y 5d, dando como resultado que la capa 4f se comporte como una capa interna que se ve protegida por las capas 5s² y 5p⁶, y que se evite una interacción fuerte de los electrones 4f con el medio. Como consecuencia, hace varios años se consideraban los alrededores de los átomos o iones lantánidos de poca importancia química, porque los electrones 4f y sus orbitales no están tan expuestos al carácter electrostático y covalente del medio de coordinación, como lo están los orbitales d de los metales de transición. La gran cantidad de compuestos sintetizados con lantánidos indican su importancia desde el punto de vista químico^(11,12).

También disminuye el radio iónico con el incremento de la ionización. Los lantánidos en general son trivalentes, el estado de oxidación +3 es el más estable, pero varios elementos exhiben un estado di y/o tetravalente. La existencia de estos estados de oxidación depende de factores electrónicos, esto es del número de electrones en la capa f, ya que dependiendo de si está vacía, semillena o completa, impartirá una estabilidad especial al ión, lo que hace posible su existencia, también los factores químicos tales como la energía de solvatación, juegan un papel determinante en la estabilidad de varios estados de oxidación.^(1,4) Como se ve en la tabla I.1.1 los lantánidos son muy electropositivos. Este factor, combinado con la contracción de los orbitales 4f evitan el traslape con los ligantes, conduciendo a complejos de carácter principalmente iónico. Esta combinación de efectos da lugar a que las propiedades químicas de los iones varíen mucho menos con el número atómico, que en la serie de transición.

Los lantánidos se comportan como típicos ácidos duros^(3,13) al unirse con fluoruros y ligantes donadores de oxígeno. En la ausencia de una interacción con los orbitales 4f se hacen mínimos los efectos de estabilización del campo de los ligantes donadores como el nitrógeno, azufre y halógenos (excepto el flúor), en la presencia de agua.

Los iones lantánidos no tienen radios iónicos tan pequeños. Estos dan origen a complejos con números de coordinación más grandes, que los usualmente encontrados en la química de los metales de transición. En los lantánidos es muy común el número de coordinación 8 y en algunos casos se ha observado hasta de 12.

De gran interés son las propiedades magnéticas de las tierras raras ^(14a,b), ya que dan información sobre la estructura de la capa 4f. Es bien conocido que el paramagnetismo es presentado por átomos o iones que contienen electrones desapareados cuyos momentos magnéticos se combinan para producir un momento magnético total resultante que explica la susceptibilidad magnética de los compuestos dados.

En los lantánidos los electrones desapareados están en la capa **4f** y sus números cambian regularmente cuando se avanza de un elemento al siguiente. Los conceptos teóricos sobre las interacciones de los electrones **4f** han sido usados para calcular las susceptibilidades magnéticas de los iones L_n^{+3} y los valores han sido confirmados por medidas experimentales. Las mediciones magnéticas dan datos adicionales importantes sobre la estructura de los niveles electrónicos en los átomos y iones de los lantánidos, sólo en algunos casos se observan discrepancias entre los valores teóricos y experimentales de la susceptibilidad magnética de éstos. La *figura 1.1.1* muestra los momentos magnéticos efectivos en MB (magnetones de Bohr medidos y calculados para iones L_n^{+3} a $300\text{ }^\circ\text{K}$ ($27\text{ }^\circ\text{C}$)), se observa una doble periodicidad en la susceptibilidad magnética. No hay que olvidar que también es característica de todos los átomos un cierto diamagnetismo. Continuando con las características magnéticas de los lantánidos, se observa que en los iones los movimientos de los electrones individuales son compensados por el apareamiento completo dando origen a su diamagnetismo y en tal caso tienden a alinearse en contra del campo magnético aplicado. Este tipo de comportamiento es característico de los iones La^{+3} y Lu^{+3} . Por otro lado, hay iones en los cuales la presencia de electrones desapareados previenen esa compensación, poseen un magnetismo permanente y se alinean paralelos a un campo magnético aplicado. Este tipo de comportamiento denominado paramagnetismo es característico de todos los iones tripositivos del Ce^{+3} al Yb^{+3} y de los no tripositivos excepto el Ce (IV) y el Yb (II).

El principio de Hund de máxima multiplicidad sugiere que los electrones **4f** no apareados responsables del paramagnetismo incrementarían regularmente de uno con el Ce^{+3} hasta siete con el Gd^{+3} y entonces decrece regularmente a uno con el Yb^{+3} .

En la *figura 1.1.1* puede verse que hay momentos magnéticos máximos para el Dy (III) y el Ho (III).

Es importante mencionar que la naturaleza del grupo negativo asociado con el ion metálico de tierra rara no tiene aparentemente influencia en el momento magnético del ion libre.

Los momentos magnéticos de los iones de los metales de transición son comúnmente alterados por la presencia de los grupos complejantes. Datos disponibles para los iones de los metales de las tierras raras indican que alteraciones comparables para estas series son insignificantes o no existen. Considerando que los electrones **d**, responsables de las propiedades magnéticas de los iones de los metales de transición, son también los electrones involucrados en la formación del ion complejo, los cambios observados son sorprendentes. Sin embargo,

la constancia esencial de los momentos magnéticos para los iones metálicos de tierras raras individuales sugiere que los electrones 4f no están del todo involucrados en la formación del enlace, esto acentúa un punto esencial de diferencia entre estos iones y los iones de los metales de transición.

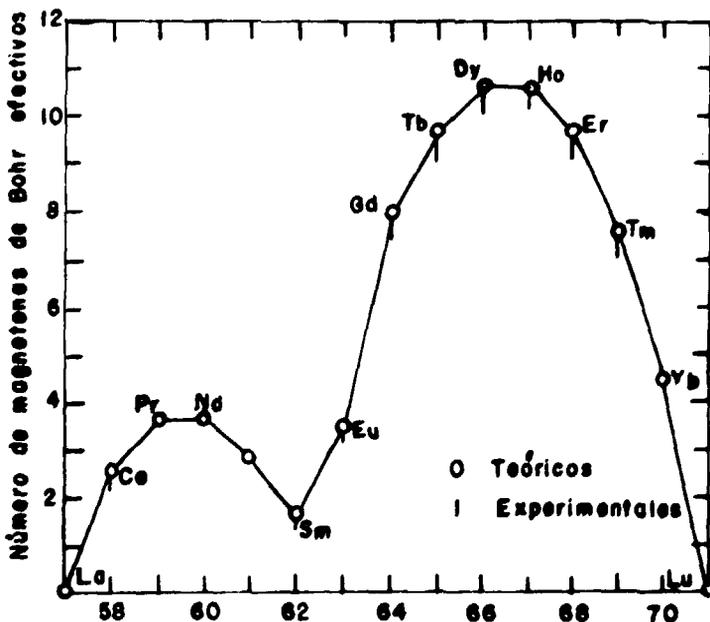


Fig. 1.1.1.- Momentos magnéticos de los iones lantánidos tripositivos.

Los momentos magnéticos de ciertos iones metálicos de las tierras raras están entre los mas ampliamente conocidos.

Desde el descubrimiento del ferromagnetismo natural del gadolinio, las propiedades magnéticas de las tierras raras han sido estudiadas por muchos investigadores. Como es de

esperarse el La , Yb y Lu , muestran propiedades magnéticas usuales. Todos los otros muestran fenómenos magnéticos interesantes, con estados ferromagnéticos observados para gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio y tulio.^(14a)

Se han observado, anomalías paramagnéticas en estudios sobre cerio, praseodimio, neodimio, samario y europio. Se sabe de la existencia de la superconductividad de materiales ferromagnéticos, esto sugiere que algunas de las tierras raras podrían estar en el campo de materiales magnéticos.

En el cerio las intensidades magnéticas son débiles, y se observan solamente algunas reflexiones.^(14b) Estos datos preliminares nos revelan la existencia de un estado antiferromagnético. Es posible que las estructuras antiferromagnéticas del cerio y neodimio sean isomorfas.^(14b)

Se esperaba que el praseodimio que yace entre el cerio y neodimio en la tabla periódica, tuviera una estructura antiferromagnética a bajas temperaturas. Estudios magnéticos, si embargo, indican que el praseodimio no tiene un estado antiferromagnético.^(14b)

Estudios magnéticos del metal samario indican que su punto de Néel (temperatura a la cual el material llega a ser antiferromagnético) es $14.8^{\circ}K$. Indudablemente la estructura antiferromagnética de este metal es más complicada que la del cerio y neodimio, principalmente porque su celda unitaria química es relativamente compleja.

Se ha mostrado que el terbio, disprosio, holmio y tulio llegan a ser antiferromagnéticos a $230^{\circ}K$, $178^{\circ}K$, $133^{\circ}K$ y $50^{\circ}K$ respectivamente. Se esperaba que estos metales tuvieran una estructura antiferromagnética isomorfa como la del erbio.

De particular interés es el gadolinio, que tiene un punto de Curie de $289^{\circ}K$ y es ferromagnético abajo de esta temperatura. El gadolinio, debido a su susceptibilidad magnética alta, ha sido usado para obtener temperaturas extremadamente bajas. Un ejemplo clásico es el experimento de Giauqué en Berkeley en 1926, en el cual una temperatura de $0.29^{\circ}K$ fue obtenida por medio de la desmagnetización adiabática del sulfato de gadolinio octahidratado.^(14b) Desde entonces se han alcanzado temperaturas aún más bajas usando otros compuestos de tierras raras, como el sulfato de cerio, etilen sulfato de disprosio y fluoruro de cerio.

I.2.- ACETILACETONATOS DE LANTANIDOS

Los acetilacetatonatos de lantánidos⁽¹⁵⁾ han sido muy estudiados ya que son los quelatos más simples conocidos de las β -dicetonas de tierras raras. Estos complejos se emplean como materias primas para la síntesis de nuevos complejos de tierras raras con otro tipo de ligantes por ejemplo del tipo macrocíclicos; dando como resultado un método relativamente sencillo, que consiste en la adición de una disolución de acetilacetonato de amonio o de sodio a una disolución de la sal del lantánido correspondiente. El método ha ido mejorándose en cuanto al rendimiento de la reacción y se han establecido síntesis específicas para obtener complejos anhidros e hidratados^(16,17).

En 1948 Stites J. G. y colaboradores⁽¹⁵⁾ sintetizaron los complejos β -dicetonas de lantánidos y observaron que los complejos se formaban por precipitación con dependencia en el pH. También encontraron que en soluciones ácidas no se forma algún precipitado y en medios básicos se obtiene un producto gelatinoso. Por lo que se requiere un pH determinado para precipitar estos compuestos.

En la *figura 1.2.1* se muestra una curva de preparación del acetilacetonato de lantano en el que se puede observar que el rendimiento está en función del pH.

Los acetilacetatonatos de lantánidos así sintetizados son solubles en solventes orgánicos como etanol, metanol, cloroformo, benceno, eter etílico, tetracloruro y disulfuro de carbono⁽¹⁶⁾.

Los acetilacetatonatos de lantánidos anhidros⁽¹⁷⁾ son compuestos cuya cristalinidad no encuentra muy bien definida ya que Richardson⁽¹⁵⁾ menciona que son amorfos y Przystal⁽¹⁶⁾ sugiere que la naturaleza cristalina de los complejos aún no queda muy claramente demostrada. Los puntos de fusión para los anhídridos ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er$ e Y) son del orden de 100 a 104°C, sus intervalos de fusión son de uno o dos grados dependiendo del metal, observándose un incremento del Gd al Ho y del Ho al Y hay un decremento. Se ha observado⁽¹⁸⁾ que los complejos monohidratados disminuyen su punto de fusión y estabilidad al aumentar el número atómico; todos ellos son isomorfos, con excepción del monohidrato de itrio^(19,17). Con respecto a los dihidratos no se tiene información sobre sus puntos de fusión y ellos son estables a la presión normal, estos compuestos cristalinos son isoestructurales⁽²⁰⁾. Los trihidratos muestran una estabilidad semejante a la de los dihidratos debido a que las esferas de coordinación de los iones del metal en ambos casos son casi idénticas, presentan un intervalo de fusión amplio

de seis a ocho grados⁽¹⁶⁾ por lo que no puede ser utilizado el criterio de pureza. Esto se debe a que el complejo se hidroliza parcialmente y se descompone con poco tiempo de calentamiento⁽²⁰⁾.

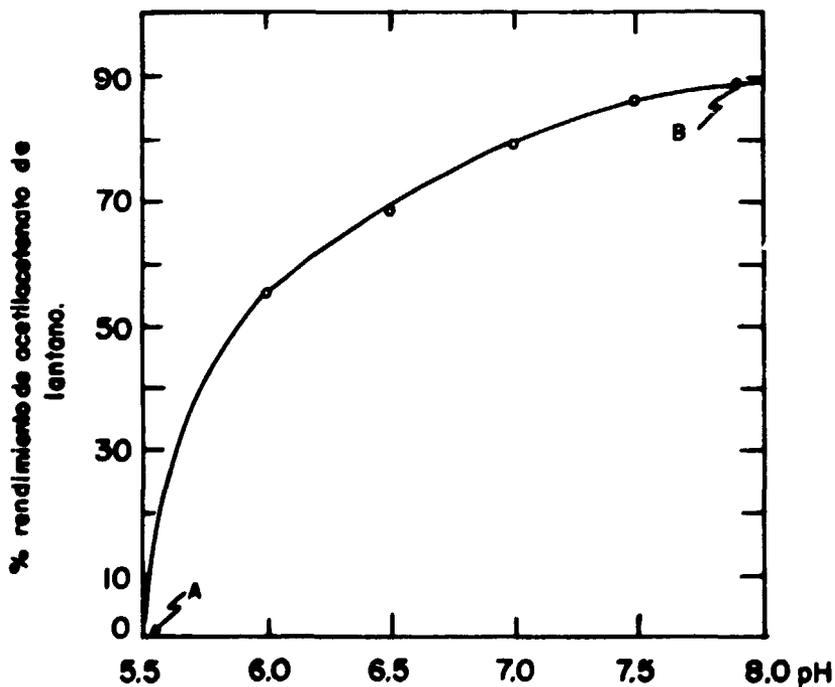


Fig.1.2.1.- El primer punto A representa el pH de la solución en el primer rendimiento notable. El punto B representa el pH más alto usado para la preparación y prevenir la formación del hidróxido de lantano.

En la figura 1.2.2 se muestran los espectros en la región infrarroja característica para complejos de acetilacetatos de lantánidos anhidros e hidratados.

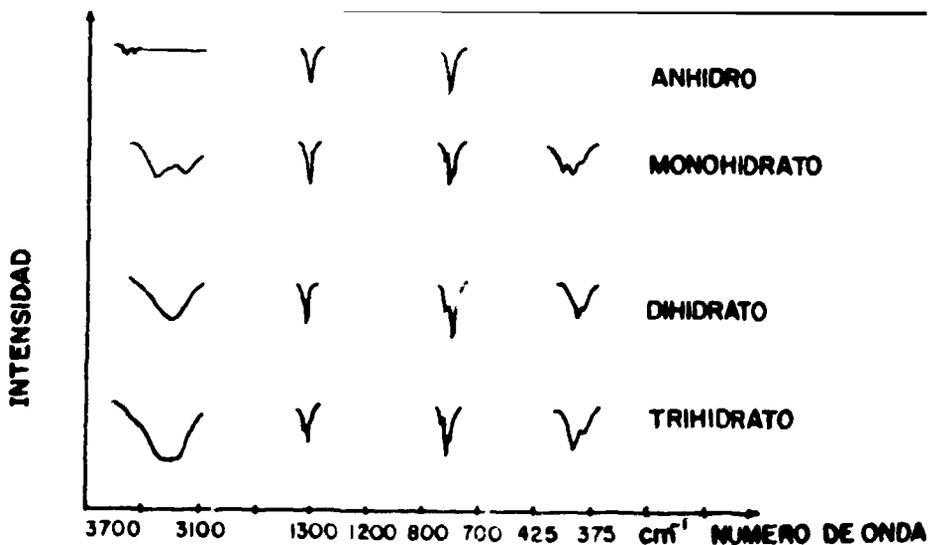


Fig. I.2.2.- Espectros en la región infrarroja característica de los acetilacetonatos de lantánidos.

TABLA I.2.1.- BANDAS DE VIBRACION IMPORTANTES EN EL INFRARROJO DE ACETILACETONATOS DE LANTANIDOS

ACETILACETONATO DE DISPROSIO	TIPO DE VIBRACION EN EL INFRARROJO (cm ⁻¹)			
	3700-3000	1270-1250	800-750	430-380
ANHIDRO		C - C ₁	C - H ₁	M - O ₁
MONOHIDRATO	O - H DOS BANDAS FUERTES Y AGUDAS, CORRESPONDIENTE A LA LIGADURA DEL HIDROGENO.	C - C CAMBIA LIGERAMENTE CON RESPECTO AL ION METALICO	C - H ₁ TRES BANDAS FINAS	M - O ₁
DIHIDRATO	O - H UNA BANDA ANCHA	C - C ₁	C - H ₁	M - O ₁
TRIHIDRATO	O - H UNA BANDA MUY ANCHA	C - C ₁	C - H LIGERA VARIACION CON ION LANTANIDO	M - O ₁

Como se desprende de la información dada en la tabla I.2.1 y en la *figura 1.2.2*, los cambios existentes al cambiar de número de hidratación son probablemente consecuencia de las diferentes geometrías moleculares de los quelatos hidratados con respecto al anhidro.

I.3.- PORFIRINATOS DE LANTANIDOS

Los complejos metálicos tipo quelatos⁽²¹⁾ son de gran utilidad en diferentes ramas de la química teórica y aplicada, así como en áreas relacionadas. El desarrollo de la teoría de complejamiento, es decir, de la química de coordinación, ha dado fundamentos suficientes para poder proponer la formación de nuevos complejos con ligantes y metales que anteriormente (a esa teoría), ni siquiera se pensaba en su posible síntesis.

Como ejemplo tenemos, la formación de complejos tetrapirrólicos de lantánidos, a partir de acetilacetonatos de lantánidos^(22,23), estos por sí solos presentan un valor invaluable en la purificación de metales debido a su alta volatilidad y solubilidad en disolventes no polares. Se ha estudiado⁽¹¹⁾ y comparado el comportamiento químico de complejos de lantánidos con los de los actínidos y se ha visto que en especial los elementos más pesados de ambas series presentan un comportamiento químico similar; esto permite extrapolar todos los conocimientos sobre la química de los complejos de lantánidos, en especial los acetilacetonatos, al entendimiento de la química de coordinación de complejos de actínidos tales como los de californio, americio, curio, plutonio, sin necesidad de manejar estos isótopos radiactivos artificiales de importancia en el ciclo del combustible nuclear.

Los ligantes tetrapirrólicos son quelatos tetradentados que tienen la propiedad de coordinarse a casi todos los elementos de la tabla periódica⁽²¹⁾. Estos ligantes forman sistemas de electrones deslocalizados, sin embargo con metales del tamaño de los lantánidos, no hay suficiente espacio para acomodar al ion metálico central por lo que tienden a formar estructuras tipo emparedado $L - M - L$, donde L representa al ligante tetradentado y M al ion metálico central.

En la *figura 1.3.1* se muestra a la $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ tetrafenil porfirina⁽²⁴⁾, la cual cuenta con un esqueleto orgánico, completamente conjugado, en el que todos los átomos de carbono que forman el anillo porfirínico son trigonales lo que hace que presente una estructura plana. Este anillo sostiene a los fenilos, orientados casi perpendicularmente al plano.

De todos los ligantes tetrapirrólicos conocidos, las porfirinas y las ftalocianinas son los más importantes. Sin embargo, las porfirinas suelen ser más solubles que las ftalocianinas en los solventes orgánicos comunes o incluso en agua; esta propiedad hace que las porfirinas sean más atractivas para realizar estudios espectroscópicos y electroquímicos en solución, así como la recristalización de los productos.

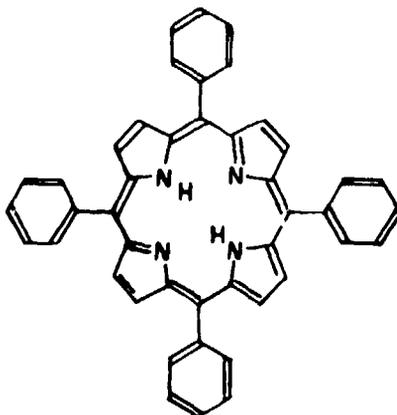


Fig. I.3.1.- 5(α), 10(β), 15(γ), 20(δ), Tetrafenil, 21, 23 H Porphirina.

I.3.1.- METALOPORFIRINAS

La preparación de derivados de metaloporfirinas, en especial con α , β , γ , δ -tetrafenilporfirinas, data desde 1951⁽²⁹⁾ cuando G.D. Dorough y colaboradores emprenden este estudio utilizando, como metales de complejamiento a los alcalinos, alcalinotérreos y de transición a partir de sus acetatos correspondientes preparados in situ en piridina como medio de reacción a reflujo y en el que destaca la importancia del estado de oxidación del metal y el tamaño de éste, del cual depende el grado de electrodonación que adquieren los cuatro nitrógenos, con respecto al carbono, siendo más grande el efecto con los metales de transición que con los alcalinos y alcalinotérreos por ser menos electropositivos.

Ching-Ping Wong y colaboradores ⁽²⁶⁾ reportan un método general para la síntesis de monoporfirinas de lantánidos y actínidos, utilizando como ligante a la tetrafenil porfirina, método que anteriormente ya habían reportado para la síntesis de metaloporfirinas de lantánidos⁽²⁷⁾ junto con un estudio de estos complejos por RMN; la síntesis general de metaloporfirinas de lantánidos, está basada en una síntesis reportada por Büchler utilizando como ligante tetrapirrólico a la tetrafenil porfirina y diferentes β-dicetonas de lantánidos. Se ha reportado⁽²⁸⁾ la síntesis y caracterización de metaloporfirinas de los iones lantánidos con la (OEP y TFP) octoetilporfirina (OEP) y la tetrafenilporfirina (TFP).

David Dolphin⁽²⁹⁾ amplió lo reportado por G. D. Dorough⁽²⁵⁾ sobre el poder donador del nitrógeno y definió que dentro de la tetrafenilporfirina existe una gran fuerza de los enlaces π del anillo de la porfirina, debida a los grupos fenilos que son los que se encuentran orientados casi perpendicularmente al plano de la porfirina y el sistema π del anillo de la porfirina, por lo que se encuentra en la parte media de los donadores comparada con porfirinas y ftalocianinas que han sido ya estudiadas y siguen el siguiente orden de donación: OTBP > Pc > TFP > OEP > PP; donde: Pc: Ftalocianina, OTBP: Octametiltetrabenzoporfirina, TFP: Tetrafenilporfirina, OEP: Octaetilporfirina y PP: Protoporfirina.

En los últimos años se han reportado nuevos tipos de metaloporfirinas sintetizadas por el método tradicional⁽²⁶⁾, con porfirinas sulfonadas o cloradas⁽³⁰⁾. Se han analizado por UV/Vis, IR y Fluorescencia de Rayos X, pero su caracterización aún no es completa, ya que no se ha determinado el efecto que tiene el grupo sustituyente en las propiedades de los complejos.

I.3.2.- COMPLEJOS TIPO EMPAREDADO DE LANTANIDOS

I.3.2.1- COMPLEJOS TIPO EMPAREDADO DE FTALOCIANINAS CON LANTANIDOS.

La síntesis de complejos tipo emparejado con ftalocianinas y lantánidos da comienzo en 1967 con I. S. Kirin y colaboradores⁽³¹⁾, cuando demuestran que en la síntesis de monoftalocianinas a partir de acetilacetatos de lantánidos (l.n: praseodimio, neodimio, erbio y lutecio) con ftalocianina, se forma otra especie que fue separada por electrocromatografía y caracterizada, esta nueva especie resultó ser una diftalocianina.

En 1970 P. N. Moskalev e I. S. Kirin⁽²²⁾ dan a conocer la síntesis y caracterización de las diftalocianinas de lantánidos (Ln: itrio, erbio y lantano), en el que observan la relación metal:ftalocianina 2:3 y sus propiedades químicas que son muy similares con aquellos formados con la relación metal ftalocianina (1:2). Ocho años más tarde Moskalev y colaboradores⁽²³⁾ reportaron la solubilidad de las ftalocianinas de lantánidos, torio y uranio, en diferentes disolventes orgánicos, esta determinación la realizaron por medio de espectroscopía UV/VIS observándose una mínima solubilidad en benceno y tetracloruro de carbono y una máxima solubilidad en dimetilsulfóxido y dimetilformamida y el aumento marcado en la solubilidad que se tiene al utilizar una mezcla de dimetilformamida-hidracina hidratada (*DMF - HH*) y la insolubilidad de las diftalocianinas de torio y uranio en metanol y etanol. Por lo que consideraron que el dimetilsulfóxido se puede sustituir por la dimetilformamida o aún mejor por la mezcla denominada *DMF - HH*.

1.3.2.2 PORFIRINATOS DE LANTANIDOS TIPO EMPAREDADO

Los porfirinatos de lantánidos⁽²²⁾ se han venido preparando desde 1974. Sin embargo, las investigaciones correspondientes a las síntesis de sistemas porfirínicos tipo emparejado datan de 1984 a la fecha⁽²³⁾, iniciadas con el bis[tetra(p-tolil)] porfirinato de cerio IV $Ce(TPP)_2$ y bis[tetra(p-tolil)] hidrogenado] de praseodimio⁽²⁴⁾ $PrH(TTP)_2$ y debido a la limitante de la solubilidad de las primeras especies, se dió inicio a las investigaciones correspondientes de derivados de octaetilporfirinas $M(OEP)_2$ donde M : Meta ξ (Ln : La...Lu excepto Pm) esto las hace no tan solo novedosas sino que se ha visto que presentan propiedades muy interesantes e importantes por sus posibles usos⁽²⁴⁾. Entre éstos se pueden mencionar sus aspectos biofísicos que les permiten ser usadas como modelos para estudios de transferencia de energía en sistemas biológicos⁽²⁵⁾ y también ser reconstituídas con proteínas⁽²⁵⁾ para ser usadas en estudios biomoleculares.

Desde otro punto de vista, es importante mencionar que debido al hecho de que el ion lantánido une a los dos macrociclos porfirínicos, hace que estos permanezcan estrechamente unidos y la distancia relativamente corta que los separa favorece el traslape de los orbitales deslocalizados, por lo que podría presentar bajas resistividades a lo largo del eje que une los macrociclos. De hecho con ftalocianinas de lantánidos tipo emparejado se ha encontrado una correlación directa⁽²⁶⁾ entre la resistividad eléctrica y la separación que existe entre los macrociclos. Las ftalocianinas lantanoideas están siendo intensamente estudiadas como materiales posibles para dispositivos eléctricos tales como semiconductores o para la creación

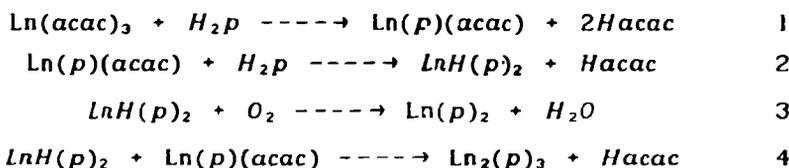
de imágenes a colores⁽³⁷⁾. Es probable que los porfiratos de lantánidos puedan presentar propiedades similares, además podrían ser empleados como reactivos de desplazamiento y relajamiento en RMN.

Además de los emparedados sencillos, se han sintetizado porfiratos de lantánidos que forman estructuras tipo emparedado triple L-M-L-M-L^(23,38). Los emparedados tipo L-M-L y L-M-L-M-L poseen varias características importantes. En primer lugar, es posible tener el complejo con los dos iones porfirato en diferentes estados de oxidación, como se ha encontrado en $\text{Eu(III)(OEP)}_2^{3+,0}$. De acuerdo al momento magnético, el estado de oxidación del europio es +3, esto requiere que uno de los anillos porfirínicos sea deficiente en electrones: $(\text{EOP})^- \text{Eu(III)(OEP)}_2^{2-}$, aunque de acuerdo a las técnicas usadas (IR cercano, IR Y RMN) no ha sido posible asignar al agujero a un anillo porfirínico específico. Por lo que el espín no apareado probablemente se encuentra deslocalizado en ambos anillos. En complejos como $\text{Eu}^{\text{III}}(\text{OEP})_2^+$ y $\text{Eu}^{\text{III}}(\text{TFP})_2^{0+}$ (OEP= octaetilporfirina y TFP= meso-tetrafenilporfirina), se ha observado que estos cationes tienen dos agujeros en el sistema π porfirínico, en consecuencia, son electrónicamente similares en características a la solución del catión dimerizado $(\text{MOEP})_2^+$.

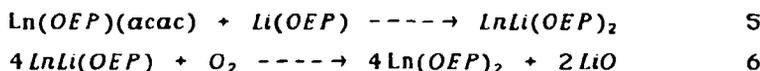
En segundo lugar, la formación de emparedados múltiples, podría disminuir aún más la resistividad a lo largo del eje que une los macrociclos en los complejos en el estado sólido, particularmente si existe en forma cristalina. Hasta la fecha, no se han hecho medidas de resistividad eléctrica en porfiratos de lantánidos tipo emparedado. Para incrementar el traslape entre las nubes deslocalizadas de los anillos porfirínicos es conveniente eliminar todos los sustituyentes, tales como los grupos etilo, p-tolilo, fenilo, etc., es decir trabajar con las porfirinas no sustituidas (porfirina).

Una propiedad que se ha observado en las ftalocianinas de lutecio es el electrocromismo^(40,41). Sin embargo, esta propiedad no ha sido estudiada en porfirinas de lantánidos. Un estudio amplio de esta propiedad podría permitir desarrollar tecnológicamente sistemas para ser empleados en la creación de imágenes de colores⁽³⁷⁾ como ya se mencionó. Hasta ahora las porfirinas lantanoideas tipo emparedado: L-M-L cuya síntesis ha sido reportada, incluyen las octaetilporfirinas (OEP) de lantano a lutecio excepto el prometio. A éstas se les han estudiado sus propiedades ópticas, potenciales de oxidoreducción y de algunas de ellas se han determinado sus estructuras cristalinas^(38a,b). También se han establecido analogías con el par especial de las bacterioclorofilas en fotosíntesis originadas por bacterias. Se han caracterizado por estudios espectroscópicos y análisis elemental. Con la porfirina antes

mencionada los compuestos más ampliamente estudiados son $Ce(OEP)_2$, $Eu(OEP)_2$ e $Y(OEP)_2$ ⁽⁴²⁾. De este tipo de empareados también se han sintetizado las tetra-p-tolil porfirinas (TTP) de Ce , Pr y Nd ⁽⁴³⁾, así como la octametilporfirina: (OMP) y la hexadecanohidrobenzo porfirina (HHP) de Y ⁽⁴¹⁾. Respecto a las porfirinas lantanoides tipo empareado: L-M-L-M-L, en la síntesis general propuesta por Büchler⁽²³⁾, en las primeras 4 hrs de reacción se obtiene la monoporfirina (reacción 1), con un calentamiento prolongado de 20 hrs para los lantánidos $Ln: La...Tb$ ⁽⁴⁴⁾, se llega hasta la formación del empareado doble (reacciones 2 y 3) y con $Ln: La...Gd$ se obtiene además el empareado triple (reacción 4).



Así mismo, en la serie de $Ln(OEP)_2$ donde $Ln = Dy...Lu$ no es accesible partir del acetilacetato correspondiente, sino que es necesario prepararlos por una modificación de las reacciones 2 y 3, utilizando un complejo dilitiado de octaetilporfirina (reacciones 5 y 6).



La formación de complejos tipo empareado triple⁽⁴⁵⁾ requiere de tiempo prolongado de reflujo y atmósfera inerte. Es posible que se lleve al cabo la formación del lantanoide hidrogenado del bis(porfirinato) ($LnH(OEP)_2$), el cual reacciona fácilmente con el primer intermediario $Ln(OEP)(acac)$ en una reacción de condensación para producir el empareado triple $Ln_2(OEP)_3$ o bien se deshidrogena simétricamente a $Ln(OEP)_2$. La deshidrogenación hace que porfirinatos de este tipo sean difíciles de sintetizar y se obtentan rendimientos bajos.

Un estudio de la caracterización de empareados triple⁽⁴⁵⁾ por medio de absorción óptica, electroquímica, IRC (Infrarrojo Cercano), RR (Resonancia raman) y RPE (Resonancia Paramagnética Electrónica) indica que existen fuertes interacciones $\pi - \pi$ entre los macrociclos

porfirínicos en estos complejos. Como consecuencia, el agujero en los sistemas porfirínicos de los sistemas $Ln_2(OEP)_3$ está deslocalizado en los tres anillos, sobre las escalas de tiempo vibracional y electrónico.

En la figura 1.3.2.2.1 se muestra la representación esquemática de la monoporfirina y de los dos tipos de emparejados antes mencionados y de la monoporfirina.

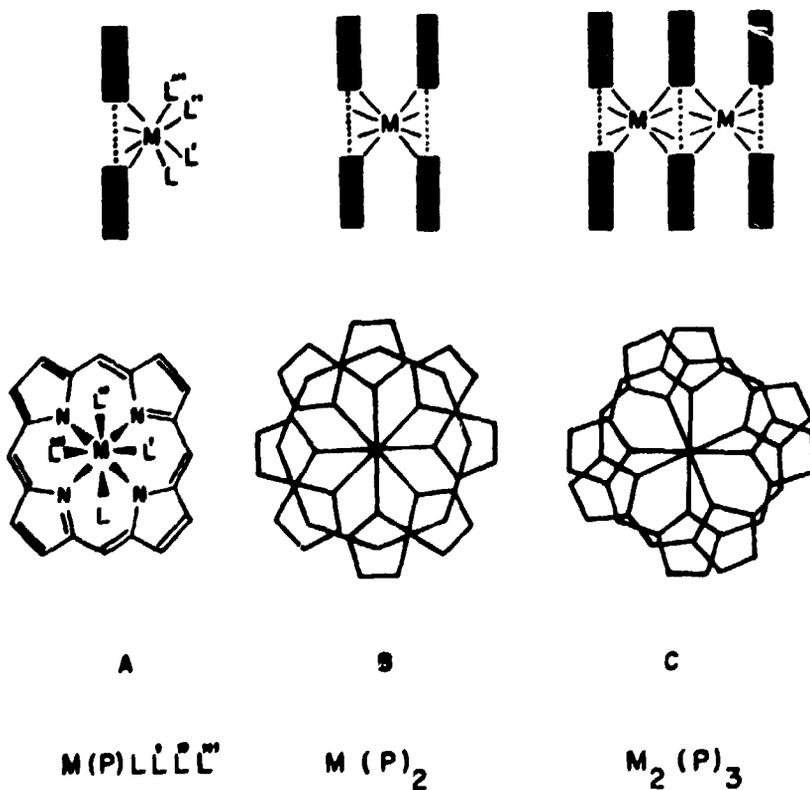
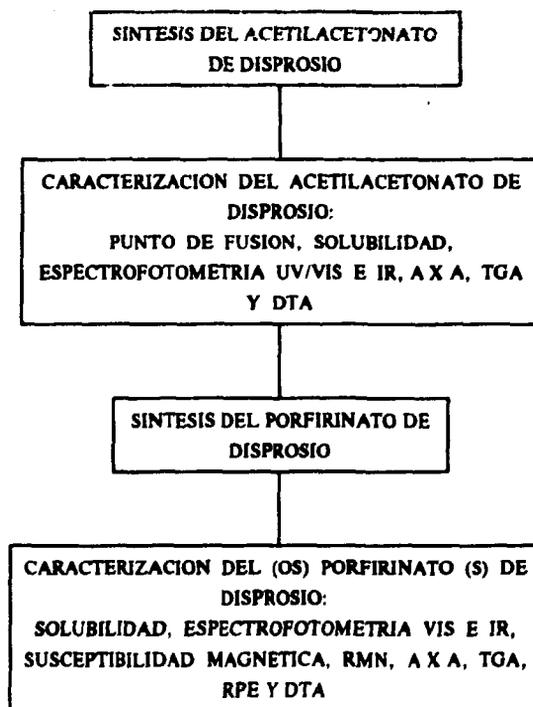


Fig. 1.3.2.2.1.- Representación esquemática del monoporfirinato y emparejado doble y triple de lantánidos.

CAPITULO II

PARTE EXPERIMENTAL

DIAGRAMA DE FLUJO GENERAL DE TRABAJO



II.1.- SINTESIS DEL ACETILACETONATO DE DISPROSIO

II.1.1.- REACTIVOS

Nitrato de Disproσιο Pentahidratado: $Dy(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$.

Acetilacetona o Pentanodiona: $HAcac$

Acido Nítrico: HNO_3

Hidróxido de Amonio: NH_4OH

II.1.2.- SINTESIS

El método empleado para sintetizar el acetilacetonato de disprosio se basó en lo reportado por Stites⁽¹⁵⁾ y Pascal⁽¹⁶⁾, pero modificado en lo relativo al tipo de compuesto de disprosio utilizado como materia prima, ya que se partió del $Dy(NO_3)_3$ en lugar de Dy_2O_3 .

Condiciones establecidas en este trabajo para la síntesis del acetilacetonato de disprosio.

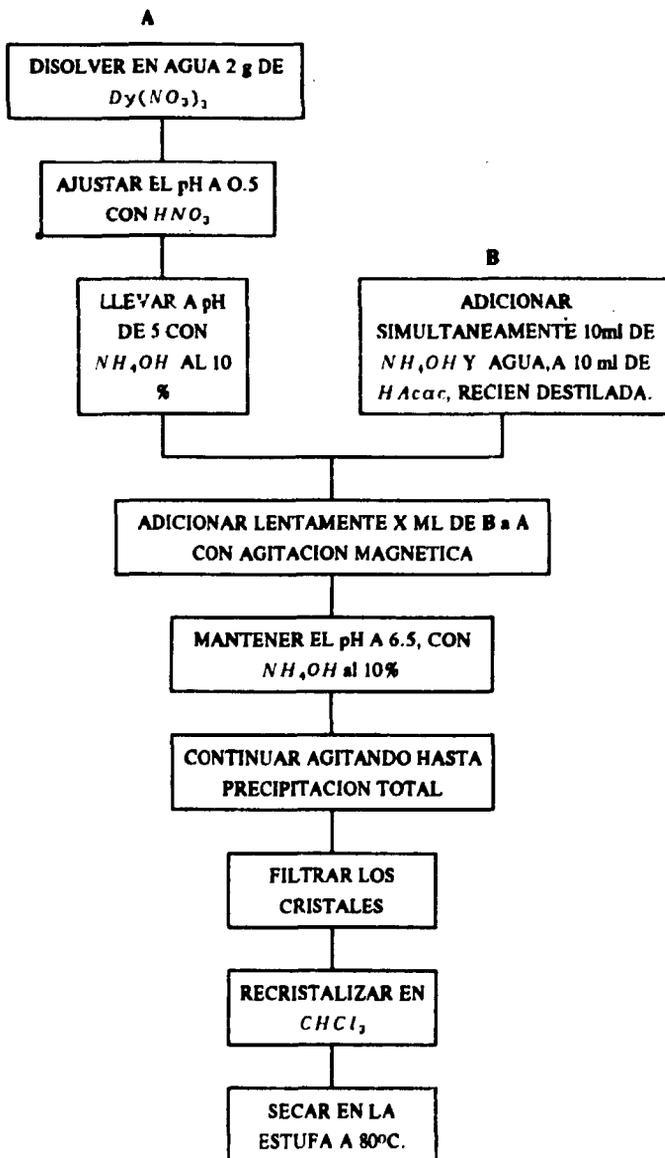
- 1.- Ajuste de pH a 0.5 de la disolución de nitrato de disprosio
- 2.- Agitación vigorosa.
- 3.- Tiempo de reacción 1 hora.
- 4.- Purificación del complejo.

En la preparación del acetilacetonato de amonio es necesario partir de una acetilacetona pura, por lo que requiere de la eliminación de sus productos de descomposición en las condiciones normales del laboratorio; estos productos se eliminan por destilación de la acetilacetona a 132°C.

Por otro lado, se requiere de un 50% de exceso de acetilacetona en la síntesis.

Para la síntesis se emplean cantidades estequiométricas de sal y acetilacetonato de amonio.

**DIAGRAMA DE FLUJO DE LA SINTESIS DEL ACETILACETONATO DE
DISPROSIO**



A continuación se detalla la técnica presentada por el diagrama de flujo:

- 1.- Se disuelve en una mínima cantidad de agua 5 g de nitrato de disprosio, se ajusta el pH con una gota de ácido nítrico concentrado a 0.5. El pH se mide con papel pH whatman de intervalo de 0.2. En seguida se lleva a un pH de 5.0 con hidróxido de amonio al 10%.
[A]
- 2.- Por otro lado se prepara el acetilacetato de amonio
Simultáneamente se adicionan 23.3 ml de hidróxido de amonio al 10% y agua a 20 ml de acetilacetona, con agitación magnética. El volumen de agua que se adiciona es de 23 ml; es necesario obtener la densidad⁶ de la solución y con esta determinar, el volumen estequiométrico del acetilacetato de amonio en el siguiente paso. [B]
- 3.- En un sistema como el mostrado en la *figura II.1.2.1.* se añade 34.6ml de B a A gota a gota con agitación magnética vigorosa y se mantiene el pH a 6.4-6.5 con hidróxido de amonio al 10% para que se lleve al cabo la precipitación del complejo.
- 4.- Se continúa agitando vigorosamente durante 60 min contado desde el momento que se le adiciona la primera gota de B a A.
- 5.- Una vez cubierto el tiempo de precipitación, se para la agitación y se comprueba si la precipitación es completa, adicionándole una gota más de B.
- 6.- Si la precipitación es completa, se deja unos 5 min en reposo y se procede a filtrar en un filtro de vidrio sinterizado y al vacío, decantando primero el líquido y después el sólido que es muy fino; esto hace que la filtración sea más rápida. A partir de este momento se deben extremar las precauciones en el manejo del compuesto, que se hidroliza fácilmente con la humedad del medio ambiente.
- 7.- Se lava el complejo con cloroformo previamente enfriado en baño de hielo.

⁶ La densidad del acetilacetato de amonio se determina de la manera siguiente: Se tara un matraz aforado de 5 ml a peso constante, se le adiciona la disolución de acetilacetato de amonio hasta el aforo, se obtiene el peso, que al dividirlo por el volumen adicionado, da una densidad de 0.917 g/ml.

- 8.- Los cristales son disueltos en cloroformo, de tal manera que se tenga una solución sobresaturada en frío, para su purificación. Se calienta en un baño de agua a 55°C. En caso de que al calentarse haya cristalización del compuesto, se adiciona más cloroformo y se filtra en caliente de tal forma que no cristalice el complejo en el algodón ni en el embudo de cola, que debe calentarse previamente; en un matraz frío se recoge el filtrado e inmediatamente que se termina de filtrar se tapa el matraz y se enfría a 4°C para inducir la cristalización del complejo durante 30 min.
- 9.- Se filtran al vacío los cristales sobre un papel Whatman del número 42 previamente pesado.
- 10.- Los cristales se secan en la estufa a 80°C junto con el papel, durante 3 hrs.

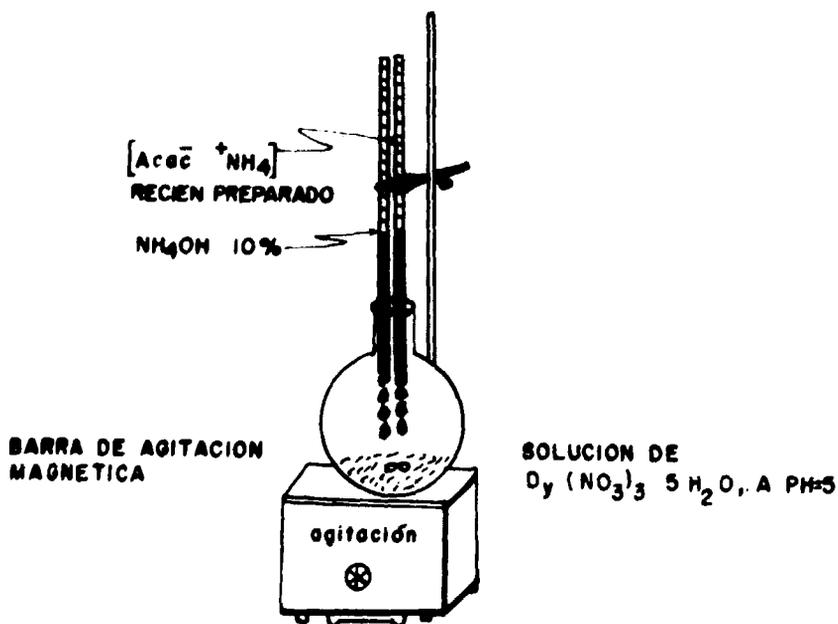


Fig. II.1.2.1.- Sistema utilizado en la síntesis de acetilacetato de disprosio.

II.2.- CARACTERIZACION DEL ACETILACETONATO DE DISPROSIO

II.2.1.-PUNTO DE FUSION

Para la determinación del punto de fusión de la materia prima y el compuesto formado, se empleó el aparato Fisher Johns, que está construido para ese fin.

II.2.2.-SOLUBILIDAD

La solubilidad del nitrato de disprosio, el complejo sintetizado e hidróxido de disprosio² se determinó en los disolventes mostrados en la tabla II.2.2.1 informados en la literatura⁽¹⁶⁾.

Tabla II.2.2.1.- Disolventes utilizados en la determinación de la solubilidad de los compuestos de disprosio estudiados.

DISOLVENTES
TETRACLORURO DE CARBONO
ETER
BENCENO
CLOROFORMO
DIMETILFURO DE CARBONO
ETANOL

II.2.3.-ESPECTROFOTOMETRIA UV-VIS

Para este análisis, se empleó un espectrofotómetro Beckman modelo 35 UV/VIS .

² El hidróxido de disprosio se preparó a partir del nitrato de disprosio e hidróxido de amonio a un pH mayor a 10.

Tabla II.2.3.1.- Condiciones del espectrofotómetro UV/Vis utilizadas.

CONDICIONES EMPLEADAS	VELOCIDAD DE LA LONGITUD DE ONDA	VELOCIDAD DE RECORRIDO
UV	20 nm/min	1 in/min
VIS	5 nm/min	0.1 in/min

Las muestras de reactivos y productos se disolvieron en cloroformo. Los espectros de UV se obtuvieron en la región de 360 a 200 nm y los espectros de VIS en la región de 760 a 350 nm; utilizando una celda de cuarzo con una longitud de recorrido de 1.0001 cm.

II.2.4.- ESPECTROFOTOMETRIA INFRARROJA

Para el análisis infrarrojo se empleó un espectrofotómetro Nicolet MX-1, que cuenta con un sistema láser de alta precisión, (0.02 cm^{-1}) y un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo 283B.

Las muestras sólidas se disolvieron en *KBr* pulverizándolas y se prepararon pastillas; las líquidas se depositaron en celdas de *CsI*. Los espectros se obtuvieron en la región de 4000 a 200 cm^{-1} .

II.2.5.- ANALISIS POR ACTIVACION NEUTRONICA

Este análisis fue realizado en el departamento de análisis por activación del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares por la M^o en C. Ma. del Carmen López.

PREPARACION DE LA MUESTRA

- 1.- El acetilacetato de disprosio se secó por 3 hrs a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ en la estufa.
- 2.- Muestras de 2 mg del compuesto se depositaron en un contenedor de polietileno previamente lavado con agua y secado con acetona. Los contenedores se sellaron perfectamente y se mandaron a analizar.

II.2.6.- ANALISIS TERMICO

Este análisis fue llevado a cabo en el laboratorio de Termogravimetría del Departamento de Química de la Universidad Autónoma Metropolitana de Iztapalapa (UAMI), por el Ing. Maximiliano Asomoza.

PREPARACION DE LA MUESTRA

- 1.- Se secaron 50 mg del complejo sintetizado durante 3 hrs a 80 °C en la estufa.
- 2.- Las muestras se analizaron por termogravimetría (TGA) y termodiferencial (DTG), en un analizador térmico Shimadzu modelo DT-30, acoplado a un graficador R-123 T e intervalos de temperatura de 20 ° C en atmósfera de nitrógeno.

II.3.-SINTESIS DE UN PORFIRINATO DE DISPROSIO VIA ACETILACETONATO DE DISPROSIO

II.3.1.-REACTIVOS

Acetilacetato de Disprosio: $Dy(acac)_3 \cdot XH_2O$, previamente sintetizado y caracterizado.

5-10-15-20-tetrafenil 2H,23H porfirina: *TFP*.

1,2,3 Triclorobenceno, recién destilado a 203 °C.

II.3.2.- SINTESIS

Para la síntesis de los porfirinatos de disprosio, relación metal:ligante 1:2 y 2:3, se preparó *in situ* la monoporfirina siguiendo lo reportado por Büchler⁽²³⁾ y Ching-Ping Wong⁽²⁶⁾, a partir de ésta se prepararon los complejos ya mencionados empleando los métodos de Büchler^(23,43), pero modificado de acuerdo a lo requerido como se indica más adelante.

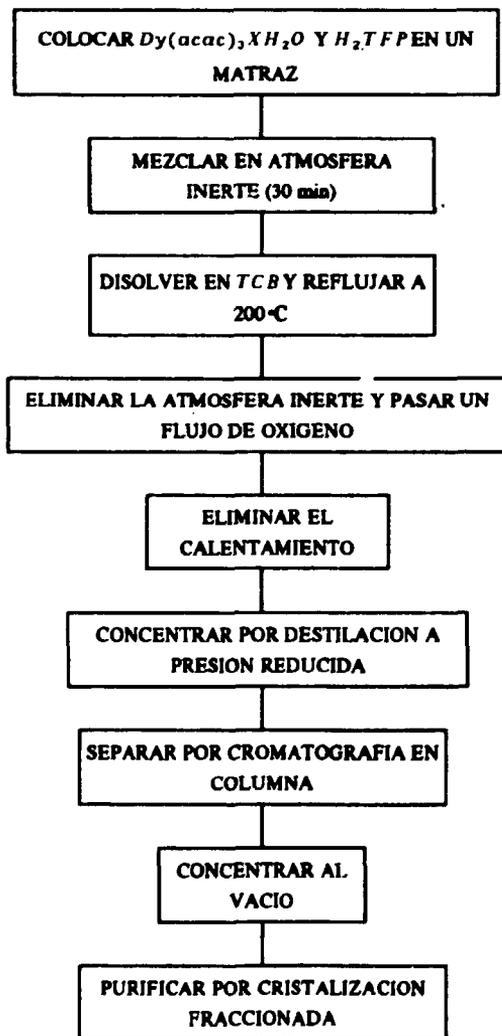
CONDICIONES DE REACCION ESTABLECIDAS:

- 1.- Corriente de nitrógeno anhidro y libre de oxígeno.
- 2.- Estequiometría 1:2 [*TFP*: $Dy(acac)_3$].
- 3.- Mezclado y disolución de reactivos, en atmósfera inerte previo al reflujo.

4.- 8 hrs de reflujo en atmósfera inerte.

5.- 12 hrs de reflujo en presencia de una corriente de oxígeno.

DIAGRAMA DE FLUJO DE LA SINTESIS DEL PORFIRINATO DE DISPROSIO



Esta síntesis se lleva al cabo en un sistema como el que se muestra en la *figura II.3.2.1*, y la reacción es seguida cualitativamente por espectrometría visible.

- 1.- Se pesan 300 mg de *TFP* y 1 g de acetilacetato de disprosio.
- 2.- Se colocan en el matraz y se mezclan con agitación magnética en medio de una atmósfera inerte, por 30 min.
- 3.- Se le adiciona 75 ml de triclorobenceno, sin modificar las condiciones de agitación magnética y la corriente de nitrógeno.
- 4.- Después de este tiempo se toma la primera muestra para analizarla por espectrofotometría visible (30 μ l de la mezcla de reacción, se diluyen hasta 3 ml con cloroformo) y se analiza en la región de 750-400 nm; 0.2 ml de la solución anterior se diluye hasta 3 ml con cloroformo y se analiza en la región de 400 a 350 nm.
- 5.- Se calienta la mezcla de reacción hasta obtener un reflujo constante y a partir de aquí se refluja durante 8 hrs. Se toma cada hora una muestra, para seguir su cinética y se analiza como se señaló en el paso 4.
- 6.- Se suspende la corriente de nitrógeno y se le pasa una de oxígeno. El burbujeo producido por la corriente de oxígeno debe permanecer constante durante las doce horas siguientes de reacción, se continúa el control de la cinética cada hora por espectrofotometría visible. Este tiempo de reacción es el suficiente para obtener el producto bruto según indican los espectros en la región visible.
- 7.- El *TCB* que se utiliza como disolvente se elimina por destilación a presión reducida (\sim 10 mm de Hg a 54 $^{\circ}$ C) para obtener el concentrado. En la *figura II.3.2.2*, se presenta un esquema del sistema que se utiliza.

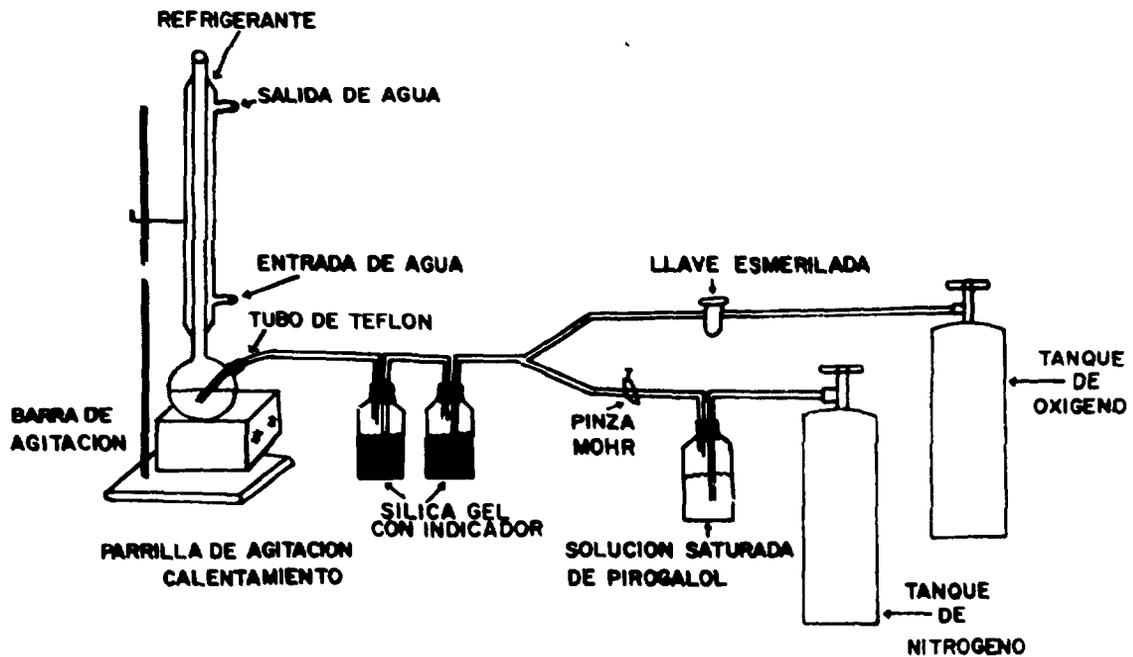


Fig.-II.3.2.1.-SISTEMA UTILIZADO EN LA SINTESIS DEL PORFIRINATO DE DISPROSIO.

II.3.3.- SEPARACION DE LOS PRODUCTOS DE REACCION MEDIANTE CROMATOGRAFIA EN COLUMNA.

Esta separación se realiza porque se forman varios productos y la reacción no se lleva al cabo en un 100 %.

- 1.- Una columna de vidrio de 2.7 cm de diámetro se empaca con 9 cm de alúmina básica grado I, saturada con tolueno.
- 2.- Se le añade el concentrado de la reacción y se eluye con los disolventes que se muestran en la tabla II.3.3.1.

Tabla II.3.3.1.- Disolventes utilizados como eluyentes para la cromatografía en columna.

ELUYENTE	CONCENTRACION
TOLUENO	1:100
TOLUENO/METANOL	2:50
TOLUENO/METANOL	4:6
METANOL	1
METANOL/DMSO	4:6

- 3.- Cada fracción obtenida se concentra, por medio de destilación al vacío ($\sim 10^{-3}$ mm de Hg) para favorecer la cristalización y cuando se usa metanol/DMSO se necesita calentar a 56°C, durante la destilación.
- 4.- Cada fracción se analiza por medio de espectrofotometría visible y espectrometría IR, para hacer una caracterización preliminar de los compuestos obtenidos.
- 5.- Los cristales así obtenidos son mezclas de compuestos con propiedades físicas similares, por lo que se requiere purificarlos por cristalización fraccionada; con este fin, se realizan las pruebas de solubilidad que determinan los disolventes apropiados para cada caso.

6.- Los medios orgánicos para la recrystalización fueron acetona para la $D\gamma(TFP)(acac)$; Triclorobenceno-benceno (1:5) para $D\gamma(TFP)_2$ y Triclorobenceno-metanol (3:1) para $D\gamma_2(TFP)_3$.

7.- Los cristales ya purificados, se pesan para determinar el rendimiento de la reacción.

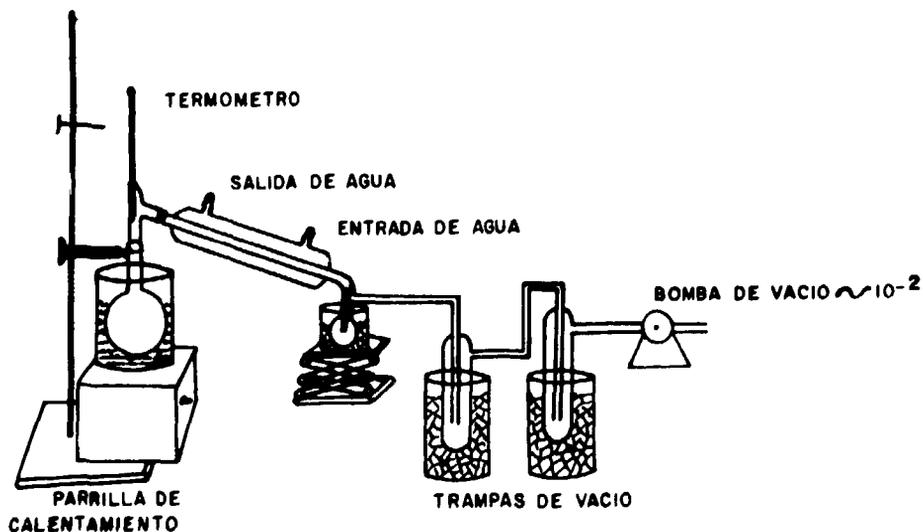


Fig. 11.3.2.2.- Sistema de destilación a presión reducida utilizado para concentrar las soluciones obtenidas en los procesos de síntesis.

II.4.- CARACTERIZACION DE LOS PORFIRINATOS DE DISPROSIO

II.4.1.- SOLUBILIDAD

La solubilidad de los compuestos porfirínicos de lantánidos es muy característica por lo que se utiliza como una prueba de caracterización. Se utilizaron los disolventes que se muestran en la tabla II.4.1.1:

Tabla II.4.1.1.- Disolventes utilizados en la determinación de solubilidad de los porfirinatos de disprosio.

DISOLVENTES
ETER
BENCENO
TOLUENO
CLOROFORMO
TRICLOROBENCENO
ETANOL
METANOL
DIMETILSULFOXIDO

II.4.2.- ESPECTROFOTOMETRIA VISIBLE

Los compuestos macrocíclicos porfirínicos muestran bandas de absorción características y fácilmente de observar dentro del intervalo de 750 a 360 nm, son compuestos altamente coloridos. Para el análisis en la región visible se empleó cloroformo como disolvente para los compuestos de polaridad media y para los polares una mezcla de Metanol:DMSO (4:6).

II.4.3.- ESPECTROFOTOMETRIA INFRARROJA

Se realizó en las condiciones anteriormente descritas en el inciso 4 de la parte II.2.

Este análisis se le realizó a las diferentes muestras en las mismas condiciones que las reportadas en el inciso 5 de la parte II.2.

II.4.5.- ANALISIS TERMICO

Se realizó de igual manera que en la parte II.2.6.

II.4.6.- SUSCEPTIBILIDAD MAGNETICA

Para las mediciones de susceptibilidad magnética se utilizó una Electrobalanza de Faraday, Chan/Ventron Modelo-2490.

El procedimiento es el siguiente:

- 1.- La electrobalanza se prende y se deja estabilizar por unos 15 min o más. Luego se pesa, con y sin campo, la cubetita vacía.
- 2.- Se calibra con una sustancia conocida (estándar) que en este caso fue el Tetracianocobaltato de mercurio ($Hg(Co(SCN)_4)$).
- 3.- Aproximadamente 20 mg del estándar se colocaron en una cubetita de cuarzo.
- 4.- Se pesa sin y con campo magnético.
- 5.- Cada muestra problema se analiza de igual manera que el estándar.

II.4.7.- RESONANCIA PARAMAGNETICA ELECTRONICA (RPE)

Los espectros RPE se obtuvieron en un espectrómetro de resonancia paramagnética electrónica marca Bruker modelo ER 2000D-SRC.

En la tabla II.4.7.1 se muestran las condiciones bajo la cuales se operó el espectrómetro.

Tabla II.4.7.- Condiciones del espectrómetro de Resonancia Paramagnética Electrónica.

CONDICION	VALOR
INTERVALO DE BARRIDO	0 - 7000 GAUSS
CONSTANTE DE TIEMPO τ	100/ms
POTENCIA	20 dB
FRECUENCIA ν	9.77x10 ⁹ y/o 9.47x10 ⁹ Hz
TIEMPO DE BARRIDO	100/s
GANANCIA	2.5 x 10 ³
MODULACION	1.25 x 10 ⁻³ /Gpp

Condiciones de la muestra

- 1.- En estado sólido y/o solución en dimetilsulfóxido (DMSO)
- 2.- Temperatura ambiente y/o 77°K³

II.4.8.- RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR PROTONICA (RMN'H)

El análisis espectroscópico de RMN'H se realizó en un espectrómetro de RMN de 60 MHz, modelo E-360.

La monoporfirina $Dy(TFP)(acac)_2$ y el emparedado doble $Dy_2(TFP)_2$ se corrieron en disolución de cloroformo deuterado y el emparedado triple $Dy_3(TFP)_3 \cdot 2TCB$ en DMSO.

³ Obtenida con nitrógeno líquido.

CAPITULO III

RESULTADOS Y DISCUSION

III.1.- ACETILACETONATO DE DISPROSIO

III.1.1.- PUNTO DE FUSION

Tabla III.1.1.1.- Puntos de fusión de los complejos de disprosio obtenidos y del nitrato de disprosio utilizado como reactivo.

COMPUESTO	pf en °C
$Dy(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	70 - 75
$Dy(acac)_3 \cdot 3H_2O$	132-136
$Dy(acac)_3 \cdot H_2O$	97 - 99

En la tabla III.1.1.1, se muestra la diferencia en el punto de fusión entre el acetilacetonato trihidratado y monohidratado. El que se da para el compuesto trihidratado está dentro del intervalo reportado en la literatura⁽¹⁶⁾ (131-138°C) para este tipo de complejo. Con respecto al del monohidrato no se tiene información en la literatura sobre su punto de fusión, sin embargo, el hecho de que haya menor número de moléculas de agua sugiere menor cantidad de puentes de hidrógeno y por lo tanto el punto de fusión es más bajo con respecto al del trihidrato. El del nitrato de disprosio se presenta a manera de comparación.

III.1.2.- SOLUBILIDAD

Tabla III.1.2.1.- Solubilidad de los compuestos de disprosio estudiados.

DISOLVENTE	$Dy(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	$Dy(acac)_3 \cdot H_2O$	$Dy(acac)_3 \cdot 3H_2O$	$Dy(OH)_3$
ETANOL	SOLUBLE	SOLUBLE	SOLUBLE	INSOLUBLE
CLOROFORMO	INSOLUBLE	SOLUBLE	SOLUBLE	INSOLUBLE
ETER	INSOLUBLE	SOLUBLE	SOLUBLE	INSOLUBLE
BENCENO	INSOLUBLE	SOLUBLE	SOLUBLE	INSOLUBLE
TETRACLORURO DE CARBONO	INSOLUBLE	POCO SOLUBLE	INSOLUBLE	INSOLUBLE
DISULFURO DE CARBONO	INSOLUBLE	POCO SOLUBLE	INSOLUBLE	INSOLUBLE

De la tabla III.1.2.1, puede sugerirse de una manera general la posibilidad de covalencia en el enlace de los acetilacetonatos de disprosio sintetizados, especialmente del monohidrato ya que resultan solubles en compuestos poco polares (benceno) o no polares (tetracloruro de carbono).

Este comportamiento es uno de los criterios para decidir el tipo de enlace en los acetilacetonatos de lantánidos⁽¹¹⁾.

III.1.3.- ESPECTROFOTOMETRIA UV/VIS

En la tabla III.1.3.1, se muestra en porcentaje, la disminución de la absortividad molar (E) del ligante libre después del complejamiento, así como, el desplazamiento de sus longitudes de onda (λ) predominantes después del complejamiento en soluciones clorofórmicas.

Tabla III.1.3.1.- Resultados obtenidos en la región UV del acetilacetato de disprosio trihidratado y el ligante acetilacetona.

% DE REDUCCION DE E	$Dy(acac)_3 \cdot 3H_2O$	$HAcac$	$\Delta\lambda$
	λ (nm)		
23	302	301	1
27	296	256	34
24	202	190	12

La disminución en la absorptividad molar y el desplazamiento significativo de λ hacia el rojo, indica el fuerte complejamiento del ion metálico disprosio. La banda de 256 nm del ligante libre con la absorptividad molar predominante se desplaza hacia 296 nm ($\Delta\lambda = 34$ nm) y es debida a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ en el grupo carbonilo de la molécula; su desplazamiento y la disminución de E es consecuencia de la influencia estabilizadora de la coordinación simultánea del ion metálico al ligante y a las moléculas de agua ya que pueden formar puentes de hidrógeno con otra molécula quelato-hidratada y a que el estado excitado del carbonilo tiene contribución substancial de estructuras altamente polares (7), como son las especies que forman puentes de hidrógeno.

También se analizó el complejo trihidratado en la región visible donde el disprosio presenta bandas de absorción, sin embargo, como provienen de transiciones prohibidas, aún soluciones concentradas presentaron bandas poco resueltas y con absorptividad molar sumamente bajas.

No se analizó por UV el complejo monohidratado. Sin embargo, presentaría desplazamientos de las λ bastante inferiores a las del trihidratado, porque aunque existe enlace de hidrógeno no existe la tercera molécula de agua que forma un puente entre un par de moléculas de agua coordinada.

III.1.4.- ESPECTROFOTOMETRIA INFRARROJA

III.1.4.1.- Bandas vibracionales en el infrarrojo de los compuestos estudiados.

TIPO DE VIBRACION EN EL IR (cm ⁻¹)	COMPUESTO			
	H Acac	Dy(acac) ₃ ·H ₂ O	Dy(acac) ₃ ·3H ₂ O	La(acac) ₃ ·3H ₂ O
O - H	3800-3100 ₁	3480 ₁ , 1096	3768-3084 ₁	3738-3010 ₁
R - O // H - O - H - R		3208		
-CH ₂ -	3012	3020 ₁ , 3005 ₁		3001 ₁
CH ₃ -	2970 ₁ , 2924 ₁	2988 ₁ , 2925 ₁	2997 ₁ , 2925 ₁ , 2011	2965 ₁ , 2925 ₁
RR' C = O	1731, 1711		1781, 1686	1762
C = O	1637 ₁ , 1617 ₁	1645 ₁ , 1625 ₁ , 1598 ₁	1609 ₁ , 1591	1609 ₁
C = C	1538, 1252	1521 ₁ , 1273 ₁	1519 ₁ , 1264 ₁	1519 ₁ , 1261 ₁
C - H	1427 ₂ , 787 ₄	1445 ₄ , 1202 ₄ , 818 ₄ , 780 ₄ , 742 ₄	1445 ₄ , 1191 ₄ , 790 ₄ , 772 ₄ , 763 ₄	1450 ₄ , 1193 ₄ , 778 ₄ , 758 ₄
CH ₃ -	1479 ₄ , 1404 ₄ , 1365 ₄	1484 ₄ , 1389 ₄ , 1360 ₄ , 1312	1389 ₄	1394 ₄
CH ₃ -C=O	1163, 1037	1148, 1020 ₄	1019 ₄	1017 ₄
C - CH ₃	959 ₁ , 910 ₁ , 748 ₁ , 742	942 ₁ , 919 ₁ , 653 ₁ , 610 ₁ , 539	921 ₁ , 653 ₁ , 531 ₁	919 ₁ , 654 ₁
M - O		475-450, 420, 412	449, 430, 415, 405	480-450, 408, 385

La tabla III.1.4.1, muestra las bandas de vibración-rotación en la región del *infrarrojo fundamental* principalmente, del ligante acetilacetona, de los acetilacetatos de disprosio monohidratado y trihidratado sintetizados y del acetilacetato de lantano reactivo obtenido comercialmente con fines de comparación. Se observó que existen regiones donde se puede diferenciar entre un compuesto monohidratado y uno trihidratado pero existen otras que no presentan diferencias. En el primer caso se tiene la región correspondiente a grupos O - H que en el caso del monohidratado presenta 2 bandas bien definidas a 3480 y 3208, pero los

1 t = tensión (estiramiento o acercamiento)

2 d = deformación

3 b = balanceo

trihidratados presentan una banda ancha en la región señalada en el cuadro. El resto del espectro presenta bandas que varían en intensidades y número pero no permiten tener un criterio dada su complejidad; por esto resulta más conveniente analizarlos con respecto al ligante libre. La vibración del $-CH_2-$ se desplaza ligeramente hacia el azul (8 cm^{-1}) y disminuye en intensidad en el $Dy(acac)_3 \cdot H_2O$, sin embargo, en el $Dy(acac)_3 \cdot 3H_2O$ ya no se observa. Las bandas poco intensas de los grupo CH_3- a 2970 cm^{-1} del

$$CH_3-\overset{\overset{O}{||}}{C}-CH_2-\overset{\overset{O}{||}}{C}-CH_3 \leftarrow \text{---} \rightarrow CH_3-\overset{\overset{O}{||}}{C}-CH=\overset{\overset{OH}{|}}{C}-CH_3$$

sufren un claro desplazamiento de 18 cm^{-1} para el monohidrato y de 27 cm^{-1} en el trihidrato de disprosio, sin embargo, el trihidrato de lantano no sufre desplazamiento importante, esto sugiere que el tamaño del ion y un poco menos, el número de moléculas de H_2O influyen en la simetría del compuesto.

Como puede observarse, la región de 1800 a 1200 cm^{-1} que comprende vibraciones de los grupos $RR'-C=O$, $C=C$, $C-H$, $CH_3C=O$ y CH_3 del ligante libre con bandas bien definidas se transforma y ensancha adquiriendo un aspecto diferente en el complejo monohidratado. Los espectros de los trihidratos presentan menor complejidad. Todas las bandas se desplazan hacia el rojo o el azul. De particular interés son las del grupo $C=C$ (1538 y 1252 cm^{-1}) que se desplazaron 17 y 21 cm^{-1} respectivamente en el monohidrato, 19 y 12 cm^{-1} en el trihidrato de disprosio, las de lantano 9 cm^{-1} . La banda de 1427 del grupo $C-H$ se desplaza 18 cm^{-1} en los complejos de disprosio y 23 cm^{-1} en el de lantano, esto indica un efecto importante en el esqueleto del ciclo de 6 miembros que forma el ion metálico con el ligante quelatante. El efecto más pronunciado es en la banda de 787 cm^{-1} que se desdobra en tres bandas ($818, 780$ y 742) en el monohidrato y en el trihidrato de disprosio ($790, 772$ y 763) y en dos en el de lantano. Es notable la vibración de $1202, 1191$ y 1193 cm^{-1} de deformación del monohidrato y trihidratos respectivamente que no existe en el ligante libre, es posible que sea una vibración poco permitida en el ligante libre y que se favorezca por la influencia del ion metálico al formar el quelato.

Las bandas de los grupos CH_3- también se desplazan en los 3 compuestos y en el monohidrato se desdobra la banda de 1365 en 1360 y 1312 cm^{-1} . Las bandas correspondientes a la vibración del $CH_3-C=O$ se desplazan de manera importante hacia el rojo en el monohidrato y en los trihidratos sólo se observa el desplazamiento de la banda de 1037 cm^{-1} . La región de 960 a 526 cm^{-1} correspondiente a vibraciones del grupo $C-CH_3$ y $C-H$ es bastante compleja en el monohidrato y un poco más sencilla en los trihidratos. Sin embargo, se nota claramente

la aparición de una banda a aproximadamente 653 cm^{-1} en los 3 complejos correspondiente a vibraciones $C - CH_3$ y el desplazamiento de la banda de 550 hacia el rojo. En la región de 380 a 480 cm^{-1} se distingue claramente, la interacción Metal-oxígeno.

III.1.5.- ANALISIS POR ACTIVACION NEUTRONICA

Tabla III.1.5.1.- Análisis elemental de disprosio en los acetilacetonatos sintetizados.

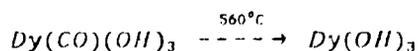
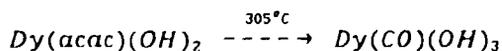
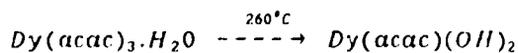
COMPUESTO SINTETIZADO	PORCENTAJE DE Dy ENCONTRADO	PORCENTAJE DE Dy TEORICO
$Dy(acac)_3 \cdot 3H_2O$	28.30 ± 1.70	31.66
$Dy(acac)_3 \cdot H_2O$	25.13 ± 0.63	34.01

Como se puede ver en la tabla III.1.5.1, esta técnica nuclear fue inadecuada para el análisis del metal, aparentemente por la inestabilidad e higroscopia que los acetilacetonatos de lantánidos presentan al aire ambiental, ya que en el caso del $Dy(acac)_3 \cdot 3H_2O$ se observó que secándolo justamente antes del análisis subía el porcentaje de 15% a 28%.

III.1.6.- ANALISIS TERMICO

III.1.6.1.- Análisis termogravimétrico

En la figura III.1.6.1.1 se muestra el análisis termogravimétrico del acetilacetonato de disprosio monohidratado. El agua se evaporó a 120 °C. La descomposición ocurre en 3 etapas. El mecanismo de reacción que se propone es:



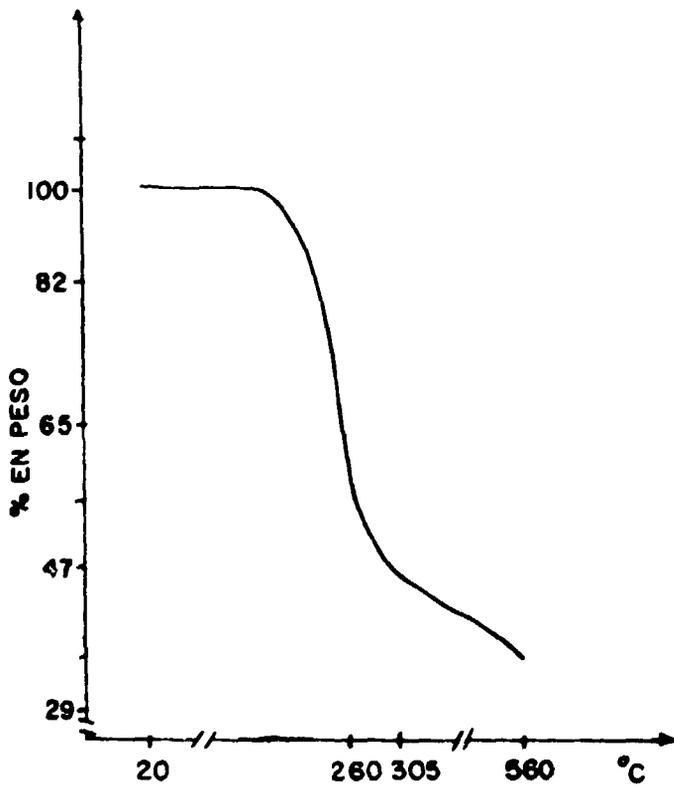


Fig. III.1.6.1.1.- Termograma del Acetilacetato de disprosio Monohidratado ($Dy(acac)_3 \cdot H_2O$) en atmósfera de nitrógeno.

Se sumaron los pesos moleculares de cada producto y se compararon con la suma de los pesos moleculares obtenidos a partir de los resultados experimentales y se encontró sólo una desviación del 0.6% (ver la tabla III.1.6.1.1).

Tabla III.1.6.1.1.- Análisis termogravimétrico del acetilacetonato de disprosio monohidratado.

COMPUESTO	PESOS MOLECULARES		
	CALCULADO	EXPERIMENTAL	T-C
$Dy(acac)_3 \cdot H_2O$	477.85	477.85	20
$Dy(acac)(OH)_2$	295.5	297.6	260
$Dy(CO)(OH)_3$	241.5	247.3	305
$Dy(OH)_3$	213.5	201	560
ERROR: 0.6%			

El mismo mecanismo se propone para el acetilacetonato de disprosio trihidratado. Sin embargo, en este caso se tuvo un error del 7.7 %, probablemente el compuesto ya empezaba a descomponerse después de un año de sintetizado. En la figura III.1.6.1.2 se da su termograma.

III.1.6.2.- Análisis térmico diferencial

El análisis térmico diferencial mostró un comportamiento térmico del trihidrato similar al del compuesto monohidratado, pero el agua se eliminó a $\sim 110^\circ\text{C}$ que indica la presencia de agua de hidratación; es posible que los hidrógenos del agua hayan estado enlazados a los oxígenos del anillo quelato mediante puentes de hidrógeno.

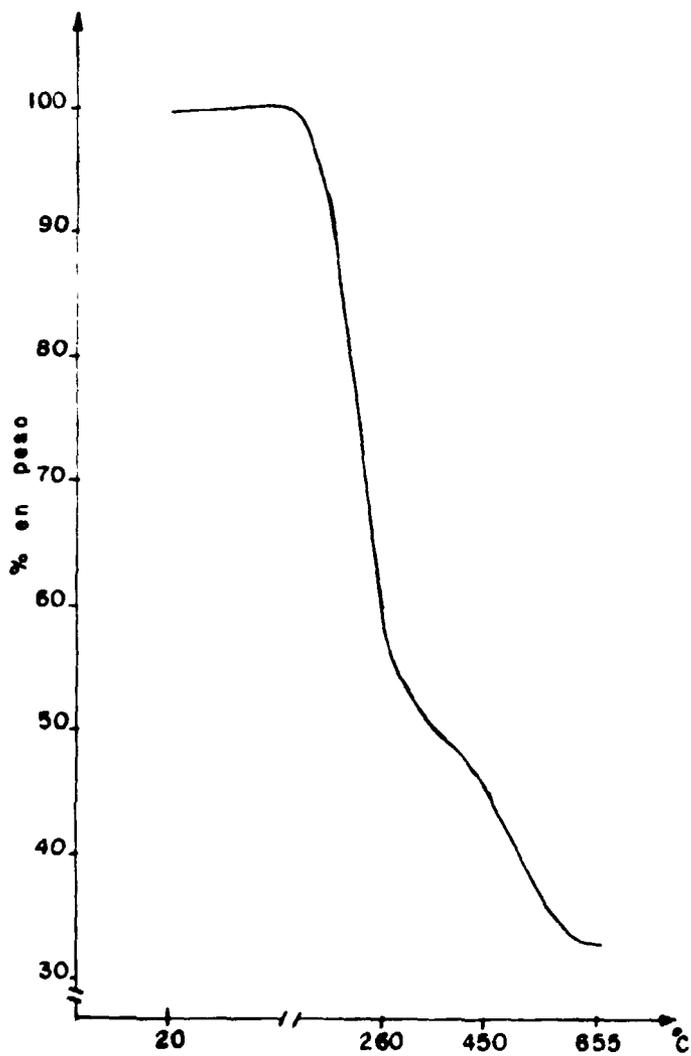


Fig. III.1.6.1.2.- Termograma del acetilacetonato de disprosio Trihidratado ($Dy(acac)_3 \cdot 3H_2O$), en atmósfera de nitrógeno.

III.1.7.- RENDIMIENTO DE LA REACCIÓN

III.1.7.1.- Rendimiento de los acetilacetatos de disprosio obtenidos.

COMPUESTO SINTETIZADO	RENDIMIENTO EN %
$Dy(acac)_3 \cdot 3H_2O$	88.36 %
$Dy(acaca)_3 \cdot H_2O$	98.41 %

No es sencillo comparar el rendimiento de la reacción de formación de acetilacetatos de disprosio, con lo reportado en la literatura. Sin embargo, considerando un promedio de los rendimientos dados por Stites y colaboradores⁽¹⁵⁾ de 78.8%, se tiene un incremento en el rendimiento del 10.18% para el trihidratado y del 20.23% para el monohidratado, como se muestra en la tabla III.1.7.1.

III.2.-PORFIRINATOS DE DISPROSIO

III.2.1.- ESTUDIO CUALITATIVO DE LA CINÉTICA DE REACCIÓN POR ESPECTROFOTOMETRÍA VISIBLE.

La síntesis del porfirinato de disprosio, se siguió por espectrofotometría visible, aprovechando las bandas de transición en la región visible del ligante tetrafenilporfirina. Se pudo observar las diferentes etapas correspondientes a la formación de la monoporfirina y emparedados doble y triple de porfirina:os de disprosio.

Se establecieron las condiciones de reacción óptimas. Para esto, se intentaron varias modificaciones a los métodos informados en la literatura^(23,36,43), y el adecuado ya fue mencionado en la parte experimental. Se resumen en la tabla III.2.1.1 los métodos utilizados, el método idóneo fue el 5a.

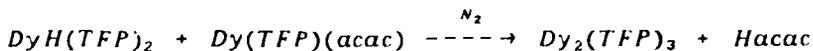
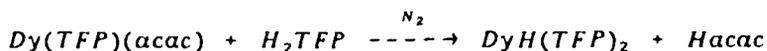
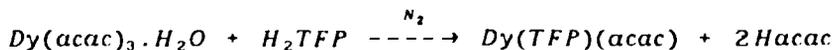
Tabla III.2.1.1.- Condiciones experimentales establecidas para síntesis de los porfiratos de disprosio.

SINTESIS	CONDICIONES	PRODUCTOS SINTETIZADOS
1a.	ESTEQUIOMETRIA 2:1 ($Dy(acac)_3 \cdot 3H_2O : TFP$) TIEMPO DE REACCION 26 HORAS ATMOSFERA INERTE: N_2	$Dy(TFP)(acac)$ PRINCIPAL $DyH(TFP)_2$ y $Dy_2(TFP)_3$
2a.	ESTEQUIOMETRIA 1:1 ($Dy(acac)_3 \cdot 3H_2O : TFP$) ATMOSFERA INERTE, (N_2 LIBRE DE TRAZAS DE OXIGENO Y HUMEDAD) OXIGENO AMBIENTAL (3 HORAS) TIEMPO DE REACCION: 24 HORAS.	$Dy(TFP)(acac)$ PRINCIPAL $DyH(TFP)_2$ y $Dy_2(TFP)_3$ Y/O $Dy_2(TFP)_3$
3a.	ESTEQUIOMETRIA 2:1 ($Dy(acac)_3 \cdot 3H_2O : TFP$) MEZCLADO DE REACTIVOS SOLIDOS EN N_2 LIBRE DE TRAZAS DE OXIGENO Y HUMEDAD: 30 min DISOLUCION EN TBC CON CORRIENTE DE N_2 : 30 min TIEMPO DE REACCION 24 HORAS	$Dy(TFP)(acac)$ PRINCIPAL AUMENTO DE $DyH(TFP)_2$ y $Dy_2(TFP)_3$
4a.	ESTEQUIOMETRIA 2:1 ($Dy(acac)_3 \cdot 3H_2O : TFP$) DISOLUCIO N EN TBC CON CORRIENTE DE N_2 : 30 min TIEMPO DE REFLUJO N_2 : 21 HORAS TIEMPO DE REFLUJO EN ATMOSFERA DE O_2 : 3 HORAS TIEMPO DE REACCION 24 HORAS	$Dy(TFP)(acac)$, $DyH(TFP)_2$ MAYORITARIOS $Dy(TFP)_2$ y/o $Dy_2(TFP)_3$
5a.	ESTEQUIOMETRIA 2:1 ($Dy(acac)_3 \cdot H_2O : TFP$) DISOLUCION EN TBC CON CORRIENTE DE N_2 : 30 min TIEMPO DE REFLUJO N_2 : 12 HORAS TIEMPO DE REFLUJO EN ATMOSFERA DE O_2 : 8 HORAS TIEMPO DE REACCION 20 HORAS	MINIMO $Dy(TFP)(acac)$ PRINCIPALES $Dy(TFP)_2$ y $Dy_2(TFP)_3$

La cinética de reacción se siguió tomando muestras cada hora, pero sólo se dan los espectros en que se observaron los cambios más importantes (figura III.2.1.1), que consistieron

en la desaparición de la banda de 647 nm y la desaparición casi completa de la banda de 516 nm, cuando la monoporfirina estaba completamente formada; después de 20 horas de reacción todas las bandas de la monoporfirinas disminuyeron a un mínimo de intensidad y se deformaron. Se observó la aparición de una banda a 642 nm que probablemente es la banda de 647 nm desplazada hacia el azul, lo mismo se observa para la banda de 516 nm que se desplaza 4 nm hacia el azul. La banda de SORET de 415 nm en el ligante libre, aumenta en intensidad en la monoporfirina y disminuye en la mezcla de porfirinatos empareados con respecto al ligante libre, en ambos porfirinatos esa banda se desplaza hacia el rojo 4 nm.

Mecanismo de reacción:



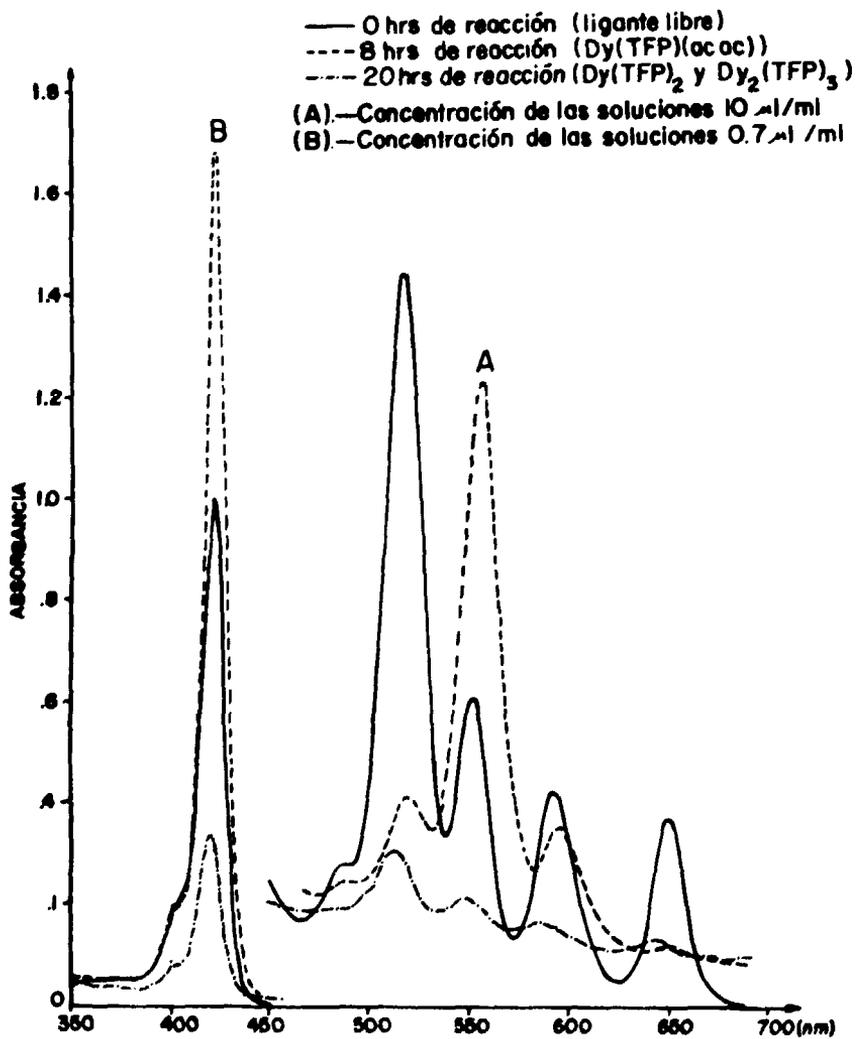


Fig. III.2.1.1. - Espectrofotometría visible de la mezcla de reacción de porfirinatos de disprosio.

III.2.2.- SOLUBILIDAD

La solubilidad que presentaron los complejos 1:2 y 2:3 concuerda con lo informado en la literatura⁽²³⁾ respecto a su comportamiento en disolventes orgánicos. El 1:2 es soluble en disolventes orgánicos y el 2:3 insoluble. En este trabajo se encontró además, que la solubilidad del 1:2 aumenta con la polaridad del medio. El 2:3 sólo es completamente soluble en medios altamente polares como puede verse en la tabla III.2.2.1.

Tabla III.2.2.1.- Solubilidad de los porfirinatos tipo emparedado de disprosio sintetizados.

DISOLVENTE	$Dy(TFP)_2$	$Dy_2(TFP)_3 \cdot 2TCB$
BENCENO	INSOLUBLE	INSOLUBLE
TOLUENO	INSOLUBLE	INSOLUBLE
TRICLOROBENCENO	POCO SOLUBLE	INSOLUBLE
CLOROFORMO	POCO SOLUBLE	INSOLUBLE
METANOL	SOLUBLE	POCO SOLUBLE
METANOL:DIMETILSULFOXIDO 4:6	SOLUBLE	SOLUBLE
DIMETILSULFOXIDO	SOLUBLE	SOLUBLE

III.2.3.- ESPECTROFOTOMETRIA VISIBLE

En la *figura III.2.3.1* se muestran los espectros en la región visible del ligante tetrafenilporfirina (*TFP*), complejo monoporfirínico $Dy(TFP)(acac) \cdot 2ac$ donde *ac*= acetona, complejo emparedado doble $Dy(TFP)_2$ y emparedado triple $Dy_2(TFP)_3 \cdot 2TCB$. Cada compuesto muestra un espectro diferente y puede verse la extinción de las bandas de SORET (400, 420 nm) y aún más extinguidas las Q (516, 552, 592 y 647 nm) presentes en el ligante libre, entre más complejo es el compuesto; así como la aparición de nuevas bandas. En el complejo monoporfirínico la ausencia de la banda a 647 nm y la disminución de las otras demuestran su existencia. Las bandas de 575 y 668 nm débiles en el $Dy(TFP)_2$ indican su existencia ya que son características de radicales $\cdot\pi$ porfirínicos⁽²³⁾. Las bandas de 535, 565 y 670 - 700 nm son características de complejos porfirínicos emparedados dobles y triples. Sin embargo, las de 535 y 565 nm sólo se observan en el $Dy_2(TFP)_3 \cdot 2TCB$. Puede distinguirse

claramente que la banda de 420 nm en el ligante libre se desplaza 7 nm al rojo en $Dy_2(TFP)_3 \cdot 2TCB$. Debido a la baja intensidad de los picos en los espectros del $Dy_2(TFP)_3 \cdot 2TCB$ y en algunos casos en el $Dy(TFP)_2$, las bandas se identificaron buscando, los máximos de absorción registrados digitalmente. Se muestran a continuación las bandas de cada uno de los compuestos estudiados en el siguiente orden compuesto puro, disolvente utilizado y bandas observadas:

TFP , en $CHCl_3$, 400, 420, 484, 516, 552, 592, 647 nm.

$Dy(TFP)(acac) \cdot 2ac$, en $CHCl_3$, 400, 422, 486, 512, 552, 590 nm.

$Dy(TFP)_2$, en $CHCl_3$, 400, 418, 486, 515, 550, 575, 593, 643, 668, 695 nm.

$Dy_2(TFP)_3 \cdot 2TCB$, en $DMSO - MEOH$

(4:6), 400, 427, 515, 535, 565, 593, 643, 670, 695 nm.

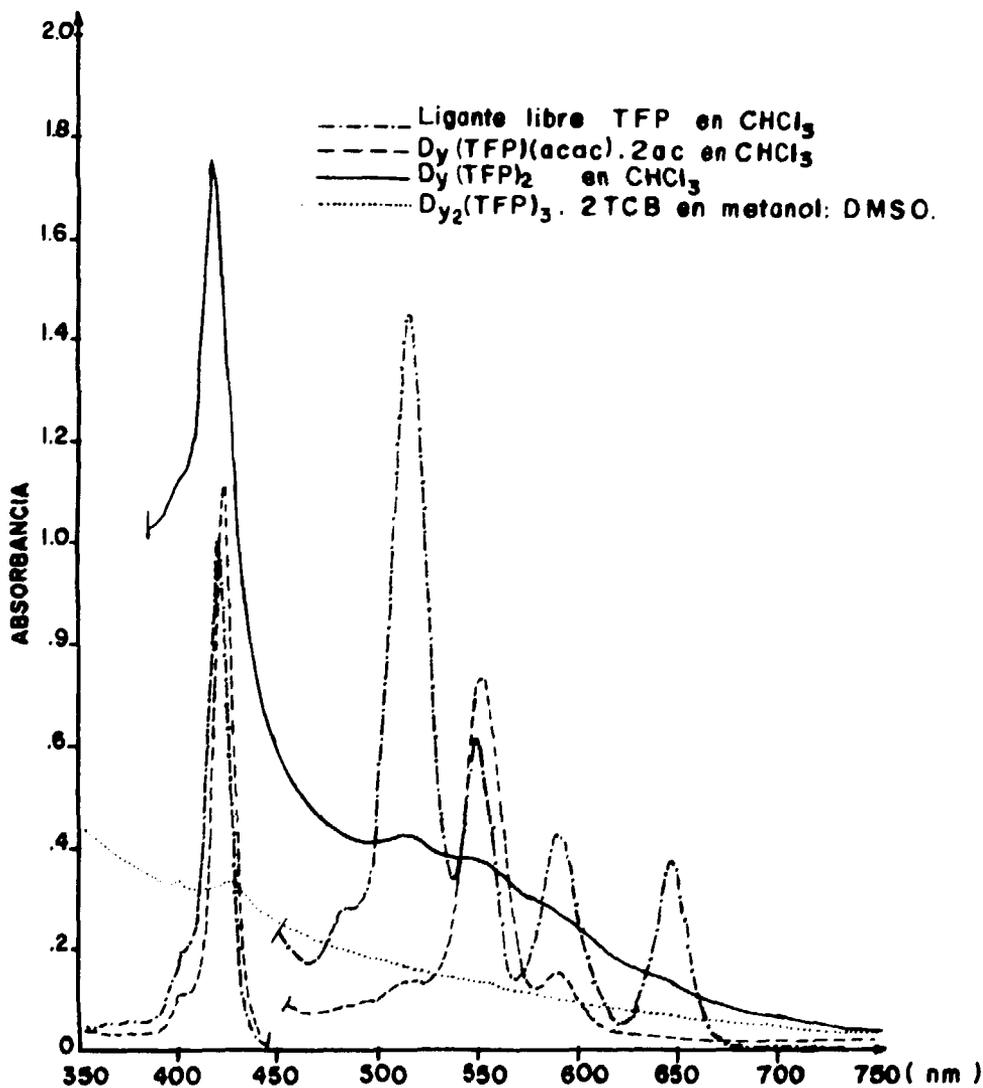


Fig. III.3.1.2.- Espectro en la región visible de:

III.2.4.- ESPECTROFOTOMETRIA IR

Tabla.III.2.4.1.- Bandas vibracionales en el infrarrojo de los compuestos estudiados.

TIPO DE VIBRACION EN EL IR (cm ⁻¹)	COMPUESTO			
	TFP	D _γ (TFP)(<i>acac</i>).2 <i>ac</i> ⁴	D _γ (TFP) ₂	D _γ ₂ (TFP) ₂ .2TCB ₅
N-H	3316 ⁴ , 1393,			
CH ₂ -		3423 ⁷		
-CH-	3051, 3020,			
N-H ₂	2713, 2651, 2602, 2590,			
-CH-	2362, 2338,	2361, 2340,		
Ar-C-C-	1956, 1802,			
C-C-C-N-2:3				1714, 824
N-M	1600,1650	1650	1630	1644
N-M2:1			1507	
C=O, coordinado		1595,		
-CH ₂ -	1470 ⁴ , 1433 ₂ ,	1474, 1440 ₂ ,		
C=C	1396	1405 ₂ , 1328 ₂ ,		
R-C-N-	1396 ₂ ,	1398 ₂ ,	1376 ₂ ,	1384 ₂ ,
C=C-N-H	1347			
C=C-N-M		1358		
C=C-N=C	1224, 1250	1200	1203	1278, 1208
C=C-N-M	1175, 1156, 1064	1150, 1175, 1099	1113, 1039	1061, 1091, 1140
CH ₂ -C=O		1053		

4 *ac* = acetona

5 TCB = Triclorobenceno

6 t = tensión (estiramiento o acercamiento)

7 correspondiente a la molécula solvatante acetona.

8 d = deformación

Tabla III.2.4.1.- Continuación...

C - N - C	1033, 1027, 1002, 966,	985, 1010	925, 1039	925
C ₆ H ₅ - Macrocielo	873, 836	874	859	857, 867
C - C	799, 726, 695,	800, 759, 751, 730, 702*		798, 753, 718
C - N - C	658,	667,	670	
C ₆ H ₅ - CH - C -	633, 617	616, 633	616, 633	622, 603
Dy - Macrocielo	566, 559, 516, 508	574, 518	574, 568, 550, 533	573, 568, 553
M - O		470, 456, 424		

En la tabla III.2.4.1 se muestran las bandas de vibración en la región fundamental del infrarrojo más importantes, en el ligante libre tetrafenilporfirina (TFP) y sus compuestos $Dy(TFP)_2$, $Dy_2(TFP)_3 \cdot 2TCB$ y $Dy(TFP)(acac) \cdot 2ac$, donde TCB= triclorobenceno y ac= acetona.

Puede observarse en la tabla, la ausencia en los complejos de las vibraciones debido a los grupos $R_2 - N - H$ en el ligante libre. Esto muestra por un lado, que la carga del ion Dy^{3+} en los compuestos $Dy(TFP)_2$ y $Dy_2(TFP)_3 \cdot 2TCB$ es neutralizada por los ligantes TFP y por el otro prueba, la existencia^(34c) del radical $(TFP)^{\cdot -}$ en el compuesto $Dy(TFP)_2$ que en principio se esperaba fuera un compuesto neutro del tipo: $(TFP)^{2-} - Dy^{3+} - (HTFP)^{\cdot -}$.

Diversos estudios de RPE, IRC e IR en una buena cantidad de compuestos porfirínicos^(34a, c y 46) Ln(L)₂ han probado la existencia del radical orgánico (L[•]) en nuestro caso L = TFP^{• -}. La banda que aparece a los 1507 cm⁻¹ es característica del compuesto $Dy(TFP)_2$.

Como se puede observar en la tabla III.2.4.1 y en las figuras III.2.4.1, III.2.4.2, III.2.4.3 y III.2.4.4, existen diferencias muy marcadas entre los 3 compuestos mismos y con respecto al ligante libre. Estas diferencias son básicamente: deformación, ensanchamiento, desplazamiento y disminución en el número de bandas. Sólo se discutirán las regiones más importantes de los espectros. El espectro del $Dy(TFP)_2$ muestra una banda aguda a 859 cm⁻¹ y el $Dy_2(TFP)_3 \cdot 2TCB$ una banda ancha a 857 cm⁻¹ con un pequeño hombro a ~867 y el de la $Dy(TFP)(acac) \cdot 2ac$ a 874 cm⁻¹; con respecto al ligante libre 873 cm⁻¹, sus desplazamientos son de 14 cm⁻¹, 16 cm⁻¹ y 1 cm⁻¹ (desplazamiento despreciable) respectivamente.

La banda de 1600 cm^{-1} en el ligante libre desaparece al formarse los complejos. Sin embargo, la banda de 1650 cm^{-1} apenas perceptible en el ligante libre, incrementa en intensidad en la monoporfirina y en los emparedados doble y triple. Además, se desplaza 20 y 6 cm^{-1} hacia el rojo en los emparedados respectivamente. El mismo comportamiento se observa con la banda de 1396 cm^{-1} aunque en el complejo con 3 ligantes el desplazamiento hacia el rojo se incrementa al doble. La banda ubicada a 1250 cm^{-1} en la *TFP*, se desplaza 28 cm^{-1} hacia el azul en el $Dy_2(TFP)_3 \cdot 2TCB$, pero en el $Dy(TFP)_2$ y $Dy(TFP)(acac) \cdot 2ac$ desaparece. La banda ubicada a 1224 cm^{-1} en el *TFP* libre se desplaza de manera importante en los 3 compuestos, 24 cm^{-1} en la monoporfirina, 21 cm^{-1} en el emparedado doble y 16 cm^{-1} en el emparedado triple.

La región de $1000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ es muy compleja incluso en el ligante libre, ya que presenta un gran número de bandas definidas; al formarse el complejo se ensancha desapareciendo varias bandas, sólo se ven definidas las encontradas en el ligante libre a 1175 , 1156 y 1064 cm^{-1} . La banda de 1175 cm^{-1} desaparece en el $Dy(TFP)_2$ y se desplaza 35 cm^{-1} en el $Dy_2(TFP)_3 \cdot 2TCB$. La de 1156 cm^{-1} se desplaza hacia el rojo 37 cm^{-1} en el complejo doble, 65 cm^{-1} en el triple y sólo 4 cm^{-1} en la monoporfirina; por último la de 1064 se desplaza hacia el azul, 35 cm^{-1} en la monoporfirina, 25 cm^{-1} en el emparedado doble y sólo 3 cm^{-1} en el triple. Estos resultados reflejan, la interacción fuerte Metal-Ligante, sobre todo en los emparedados $Dy(TFP)_2$ y $Dy_2(TFP)_3 \cdot 2TCB$ debido a que, se están modificando los grados de libertad de vibración del ligante libre al complejarse con el metal, de hecho se está modificando la simetría y flexibilidad del ligante. El menor número de bandas en el $Dy(TFP)(acac) \cdot 2ac$ indica localización del enlace y una mayor simetría del compuesto con respecto al $Dy(TFP)_2$ que parece más simétrico que el $Dy(TFP)(acac) \cdot 2ac$, lo cual resulta lógico.

Los lantánidos debido a su tamaño presentan una esfera de coordinación muy grande y en los complejos porfirínicos se ha encontrado un número de coordinación de 8.⁽³⁶⁾ El $Dy(TFP)_2$ no tiene problema para lograr un $N.C. = 8$ pero el $Dy_2(TFP)_3$ y $Dy(TFP)(acac)$ requieren 2 especies coordinantes para completar su esfera de coordinación. En el caso del $Dy_2(TFP)_3 \cdot 2TCB$ este tomó 2 *TCB* del medio disolvente donde se recrystalizó y el $Dy(TFP)(acac) \cdot 2ac$ de la acetona, por eso se propuso anteriormente que esos compuestos estaban doblemente solvatados. Debido a que la vibración de los grupos $C = C - Cl$ aparecen en la misma región donde el *TFP* presenta bandas de los grupos $-C = C$ ($720\text{-}795\text{ cm}^{-1}$), no es posible asignar banda alguna como proveniente de los grupos $-C = C - Cl$ del *TCB*.

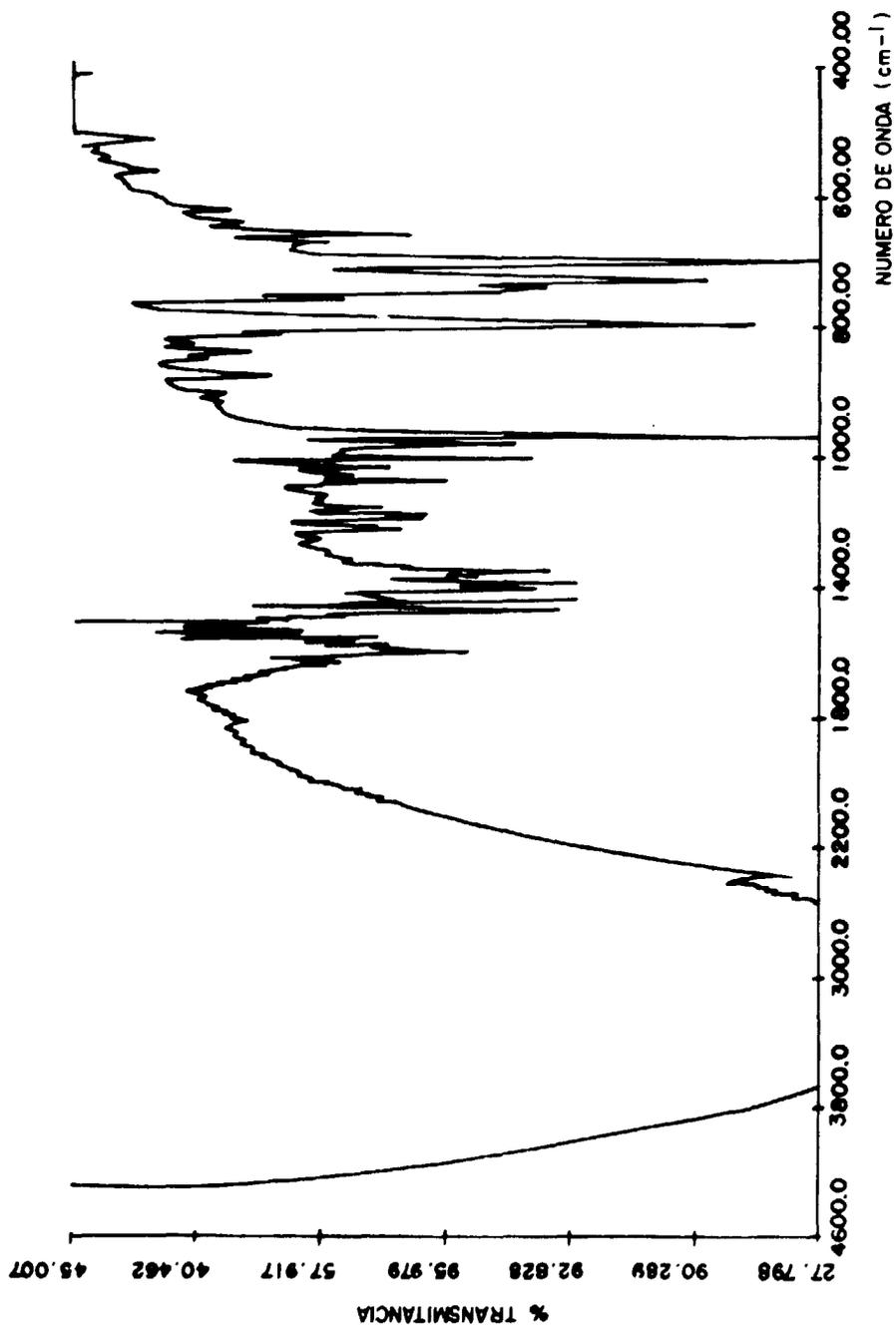


Fig. III.2.4.1.- Espectro del ligante tetrafenil porfirina (T.F.P).

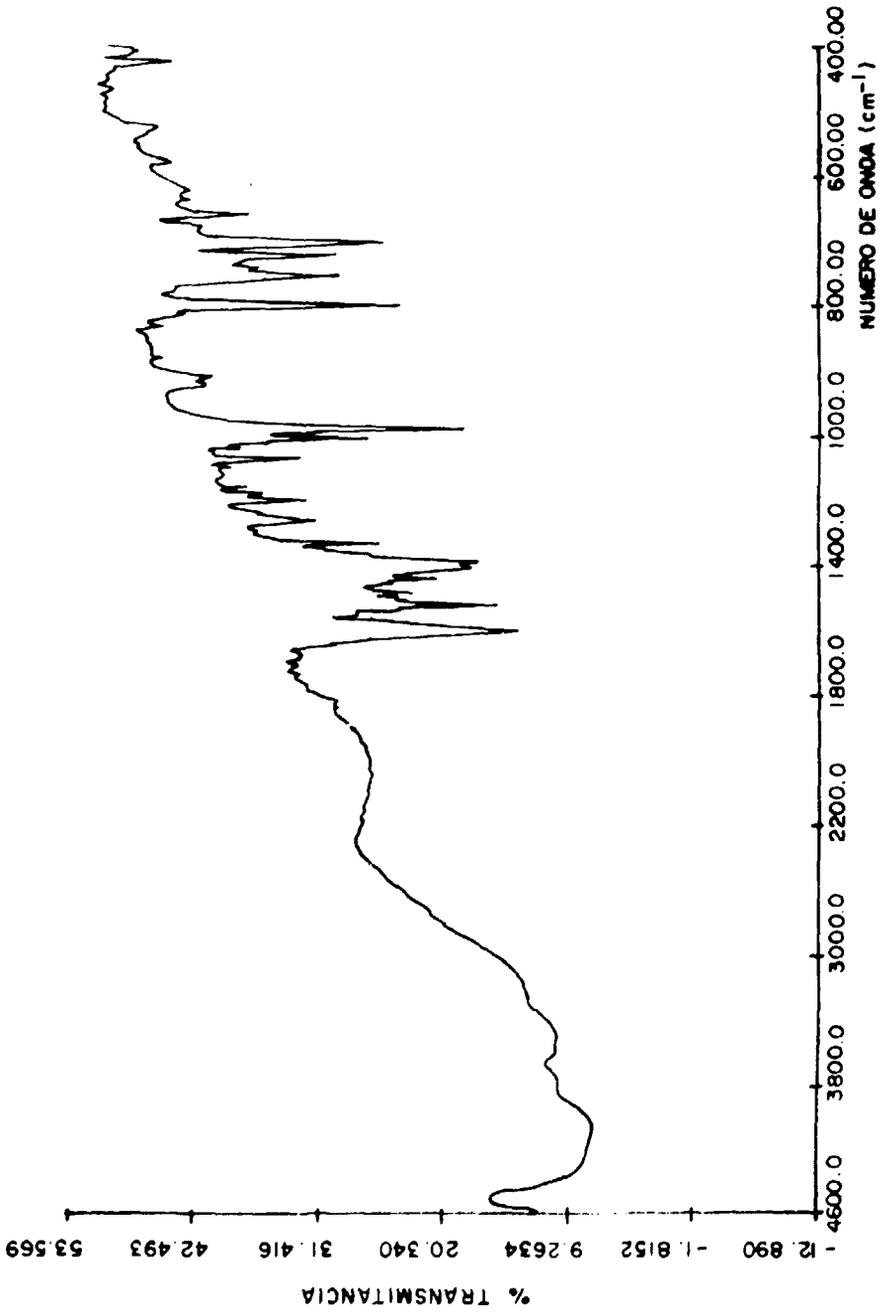


Fig. III.2.4.2.- Espectro de la monoporirina (*D_y* (7.F.A.) 3.6.65. 2773)

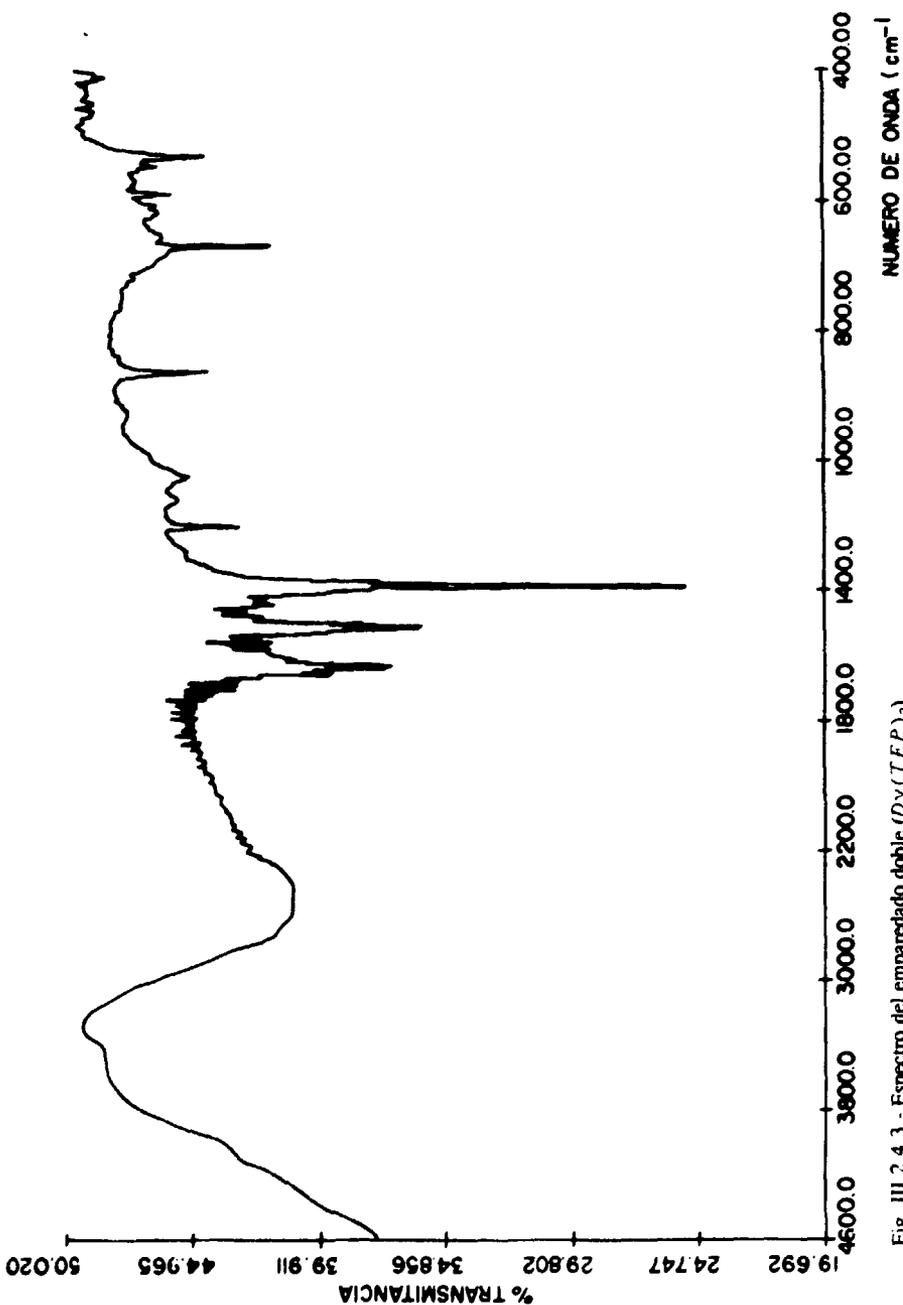


Fig. III.2.4.3.- Espectro del emparedado doble (Dy(TFP)₂).

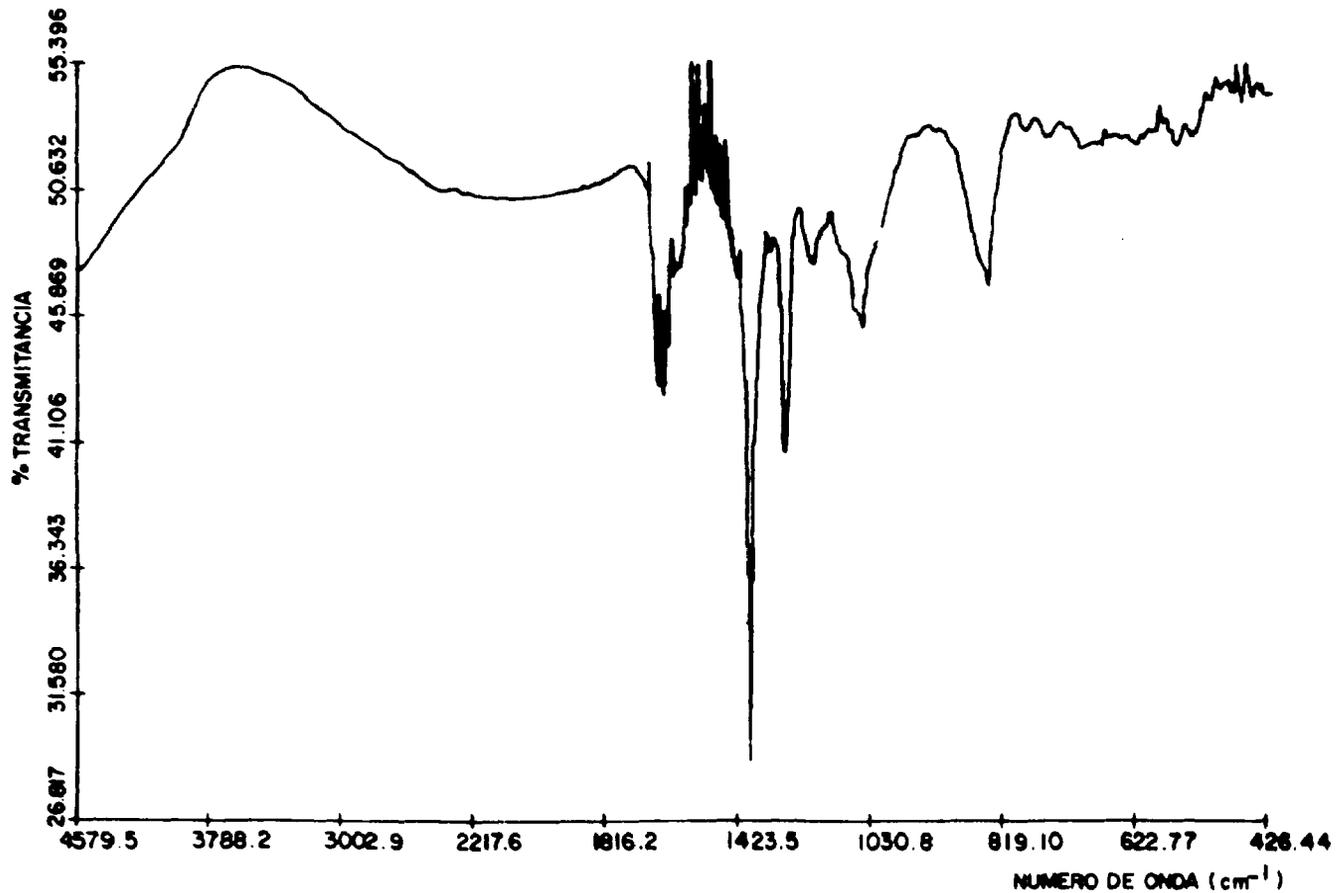


Fig. III.2.4.4.- Espectro del porfirinato tipo emparejado triple ($Dy_2(TFP)_2 \cdot 2TCB$).

III.2.5.-ANÁLISIS POR ACTIVACIÓN (AXA)

Tabla III.2.5.1.- Análisis elemental de disprosio por la técnica de AXA de los profiratos de disprosio.

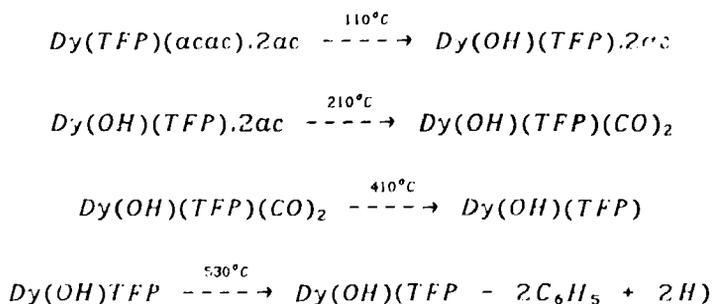
COMPUESTO SINTETIZADO	PORCENTAJE DE Dy ENCONTRADO	PORCENTAJE DE Dy TEORICO
$Dy(TFP)(acac) \cdot 2ac$	16.77 ± 0.38	16.40
$Dy(TFP)_2$	0.51 ± 0.01	11.70
$Dy_2(TFP)_3 \cdot 2TCB$	2.63 ± 0.06	12.86

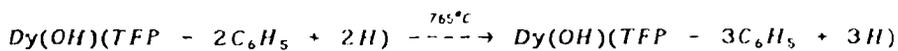
Esta técnica nuclear resultó inadecuada para el análisis del disprosio. Sólo en el caso de la monoporfirina que es un complejo más simple, se obtuvo un resultado congruente con el teórico. Probablemente lo que se requiere es establecer las condiciones idóneas para un mejoramiento en la determinación del metal en estos compuestos macrocíclicos, como se muestra en la tabla III.2.5.1.

III.2.6.- ANALISIS TERMICO

III.2.6.1.- MONOPORFIRINA: $Dy(TFP)(acac) \cdot 2ac$

El análisis del termograma que se muestra en la *figura III.2.6.1.* sugiere que el mecanismo probable de descomposición de la monoporfirina es el siguiente:





donde: TFP: tetrafenilporfirina

acac: acetilacetona

ac: acetona; disolvente usado en la cristalización fraccionada.

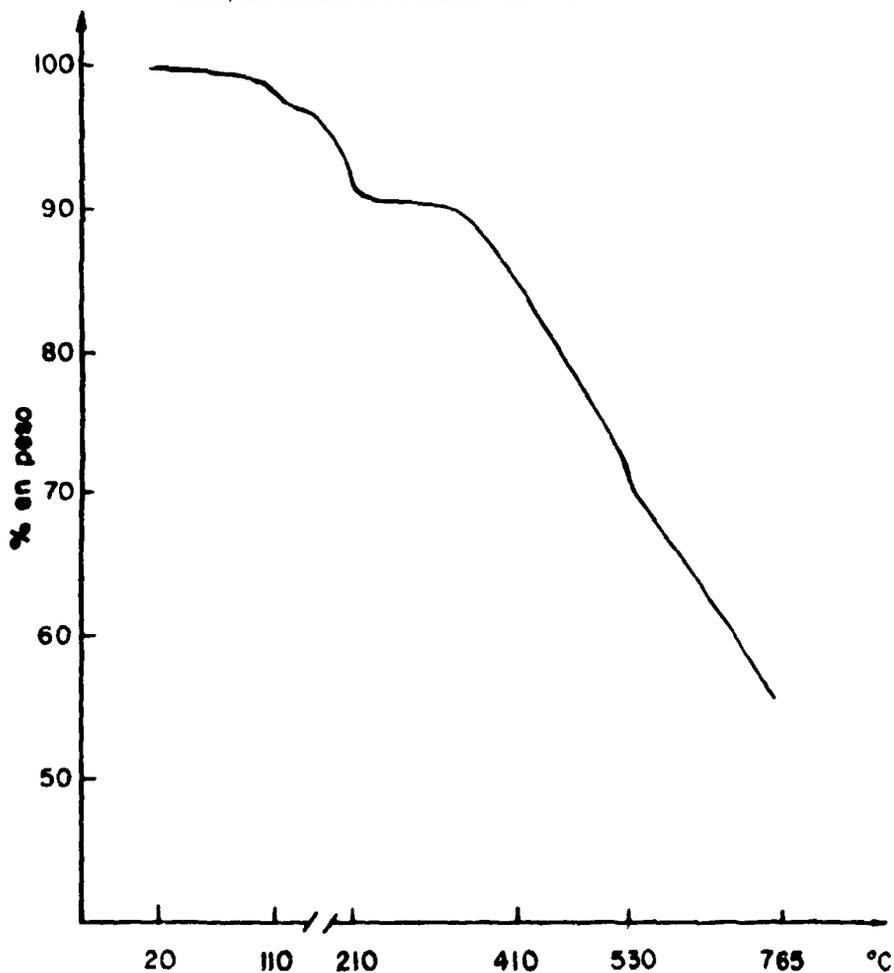


Fig. III.2.6.1.- Termograma de la monoporfirina de disprosio ($Dy(TFP)(acac) \cdot 2ac$), en atmósfera de nitrógeno.

Puede verse la gran estabilidad del enlace metal-porfirina, ya que su descomposición se inicia arriba de 530°C. Sin embargo, el enlace metal-acetilacetona se rompe a temperatura baja, lo cual corrobora lo señalado en la literatura⁽¹⁹⁾ con respecto a la inestabilidad de los acetilacetatos.

Para mostrar como se realizaron los cálculos que sirvieron para proponer las especies sugeridas en las reacciones de descomposición en todos los compuestos estudiados, se muestra el ejemplo del complejo $Dy(TFP)(acac)_2$ cuyos datos numéricos se dan en la tabla III.2.6.1.1:

Tabla III.2.6.1.1.- Análisis termogravimétrico de la monoporfirina de disprosio.

P.M. COMPUESTO CALCULADO	DATOS EXPERIMENTALES		
	P.M. COMPUESTO ENCONTRADO	%	T °C
990.5	990.5	100	20
967.5	960.8	97	110
	901.4	91	210
820.5	812.2	82	410
716.5	703.3	71	530
564.4	552.7	55.8	765
ERROR: 1 %			

FORMULA:

$$P.M._e = \frac{\% Y_i \cdot P.M._i}{100 \%}$$

donde:

% Y_i = Porcentaje de la especie proveniente en cada etapa de descomposición hasta el residuo.

$P.M._i$ = Peso molecular del compuesto original identificado por IR, Vis, etc..

$P.M._e$ = Peso molecular del compuesto encontrado por análisis termogravimétrico.

CALCULOS:

$$P.M._e = \frac{97 \% \times 990.5}{100 \%} = 960.8$$

$$P.M._s = 962.5$$

$$RESIDUO_0 = \frac{58\% \cdot 990.5}{100\%} = 552.7$$

$$RESIDUO_3 = 564.4$$

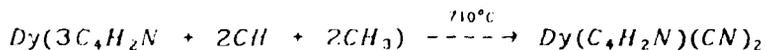
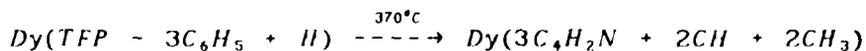
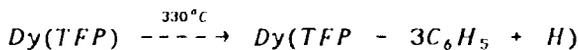
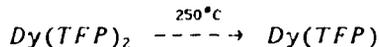
$P.M_s$ = Peso molecular del compuesto sugerido.

Para presentar resultados congruentes en todos los casos, los errores se calcularon a partir de la suma de todas las especies de todas las etapas y residuos encontrados con respecto a los calculados, en cada compuesto estudiado y se muestran en la parte inferior de las tablas III.1.6.1, III.2.6.1.1, III.2.6.2.1 y III.2.6.3.1.

El error de \pm % y los resultados espectroscópicos permiten establecer que el compuesto monoporfirínico es el $Dy(TFP)(acac) \cdot 2ac$.

III.2.6.2. - BIS(TETRAFENILPORFIRINATO) DE DISPROSIO: $Dy(TFP)_2$

El análisis del termograma que se muestra en la *figura III.2.6.2.* sugiere que el mecanismo probable de descomposición del emparedado doble es el siguiente:



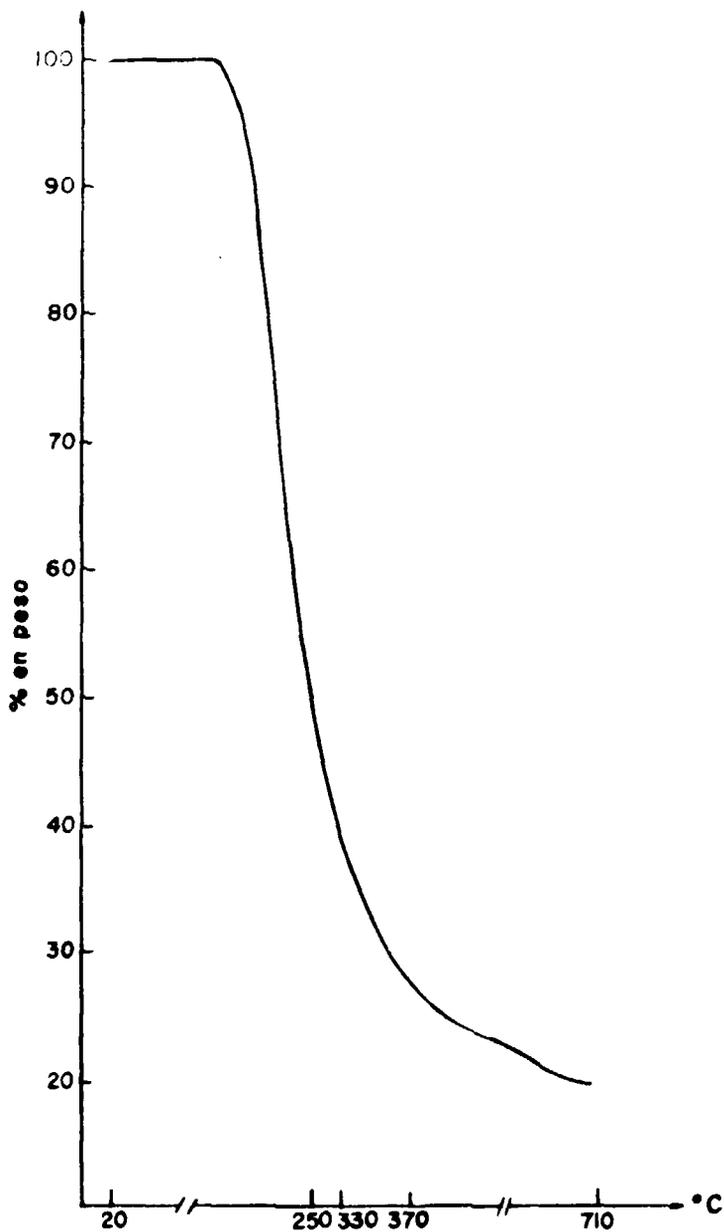


Fig. III.2.6.1.- Termograma del porfirinato de disprosio doble tipo emparedado 2:1 ($Dy(TPP)$), en atmósfera de nitrógeno.

En la tabla III.2.6.2.1 se muestran los datos numéricos obtenidos.

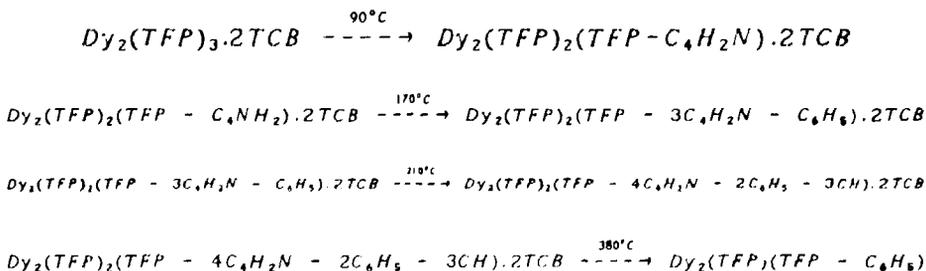
Tabla III.2.6.2.1.- Análisis termogravimétrico del porfirinato de disprosio doble.

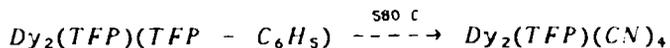
P.M. COMPUESTO CALCULADO	DATOS EXPERIMENTALES		
	P.M. COMPUESTO ENCONTRADO	%	T -C
1388	1388	100	20
775.5	770.3	55.5	250
547.5	555.2	40	330
404.5	402.5	29	370
280.5	274.8	19.8	710
ERROR: 0.2 %			

La descomposición del $Dy(TFP)_2$ ocurre en cuatro etapas, en la primera se pierde un ligante y en las siguientes el otro ligante se va descomponiendo paulatinamente hasta degradarse a un compuesto cuya composición química podría ser la de 2 grupos cianuros y un ciclo pirrólico unidos al metal mediante fuerzas electrostáticas.

III.2.6.3.- TRIS (TETRAFENILPORFIRINATO) DE DISPROSIO: $Dy_2(TFP)_3 \cdot 2TCB$

El análisis del termograma que se muestra en la figura III.2.6.3. sugiere que el mecanismo probable de descomposición del emparedado triple es el siguiente:





La descomposición del $Dy_2(TFP)_3 \cdot 2TCB$ ocurre en cuatro etapas. La descomposición inicia a $90^\circ C$ y se propone la pérdida de un grupo furano que probablemente pertenece al ligante que se encuentra entre los 2 iones metálicos de Dy^{+3} . La pérdida del furano puede ser consecuencia de la rigidez que le confieren los iones metálicos unidos a él y así la ruptura del ciclo. En las dos siguientes etapas a 170 y $210^\circ C$ ese mismo ligante continúa descomponiéndose y a $380^\circ C$ se pierde totalmente; a esta temperatura también se pierden las 2 moléculas de triclorobenceno y un benceno del otro ciclo.

Puede verse en la *figura III.2.6.3.* que no se alcanza una meseta a $580^\circ C$, por lo que el residuo que se obtiene, a esta temperatura, podría seguirse descomponiendo a temperaturas mayores.

A continuación se muestran los datos numéricos obtenidos.

Tabla III.2.6.3.1.- Análisis termogravimétrico del porfirinato de disprosio triple.

P.M. COMPUESTO CALCULADO	DATOS EXPERIMENTALES		
	P.M. COMPUESTO ENCONTRADO	%	T - $^\circ C$
2526.2	2526.2	100	20
2462	2463	97.5	90
2258	2260.9	89.5	170
2079	2071.5	82	210
1474.2	1460.2	57.8	380
1042	1025.6	40.6	580
ERROR : 0.4 %			

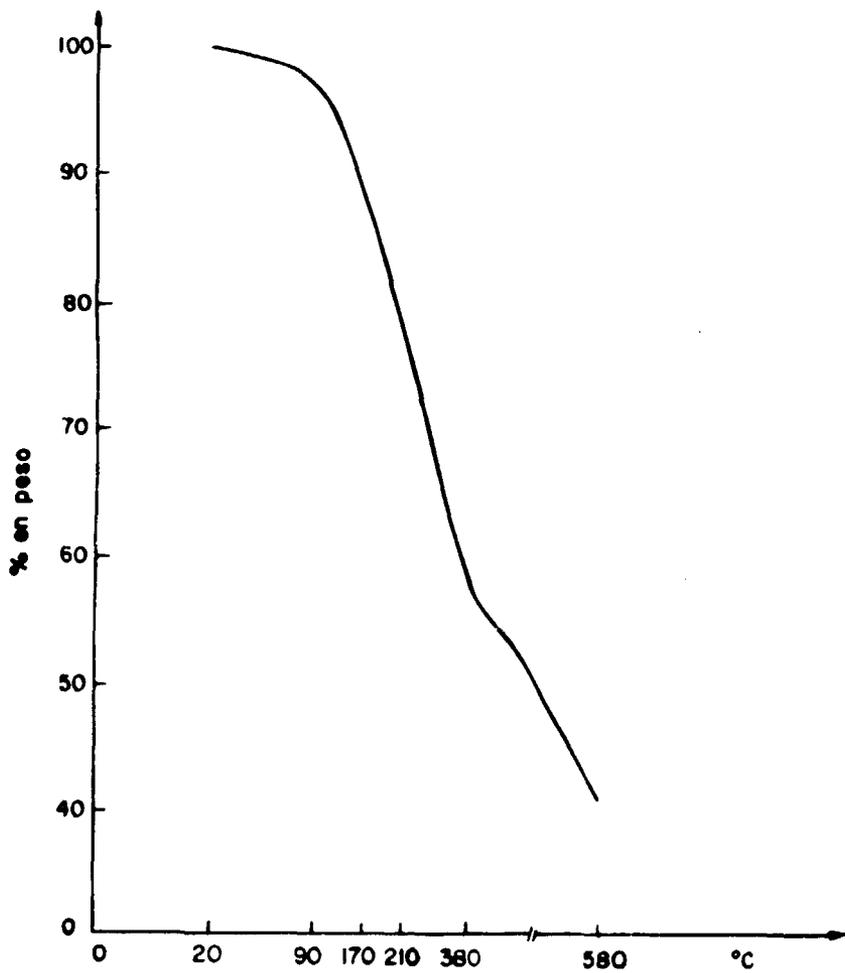


Fig. III.2.6.3.- Termograma del porfirinato de disprosio triple tipo emparedado 2:3 ($DJ_2(TFP)_3 \cdot 2TCB$), en atmósfera de nitrógeno.

Un análisis del mecanismo de descomposición del emparedado doble $Dy(TFP)_2$ y el del emparedado triple solvatado $Dy_2(TFP)_3 \cdot 2TCB$ muestra que el primero es más estable térmicamente que el segundo ya que el $Dy(TFP)_2$ empieza a descomponerse a 250 °C con la pérdida de un ligante y el $Dy_2(TFP)_3 \cdot 2TCB$ lo logra a 90 °C con el rompimiento de un ligante y la pérdida de un miembro de él.

Con respecto al compuesto monoporfirínico, es interesante observar que después de la descomposición del ligante acetilacetona, el compuesto se descompone lentamente y a 710 °C el ligante porfirínico sólo pierde 3 grupos fenilos sustituyentes, conservándose el macrociclo. Esto sugiere que el grupo *OH* puede conferirle estabilidad térmica al complejo macrocíclico. La ausencia de grupos *CO* en complejos 1:2 y 2:3 les confiere un comportamiento térmico diferente.

III.2.7.- SUSCEPTIBILIDAD MAGNETICA

Tabla III.2.7.1. - Medidas de susceptibilidad magnética en los porfiratos de disprosio estudiados.

COMPUESTO	$\chi_M^{corr} \cdot T$	μ_{eff} (Magnetones de Bohr)
$Dy(TFP)(acac)_2 \cdot 2ac$	12.35	10.34
$Dy(TFP)_2$	13.27	10.33
$Dy_2(TFP)_3 \cdot 2TCB$	10.33	9.39

El estudio de la susceptibilidad magnética (χ_M) de los complejos porfirínicos tipo emparedado y la monoporfirina de disprosio, nos permite calcular los magnetones de Bohr (μ_B) que nos indican el comportamiento magnético de estas sustancias una vez corregidos los valores de χ_M por diamagnetismo (χ_M^{corr}) y este valor corregido por temperatura, como se muestra en la tabla III.2.7.1. El valor experimental informado⁽⁴⁶⁾ del μ_B para el disprosio +3 está dentro del intervalo de 9.8 a 10.3 magnetones de Bohr y el valor efectivo calculado⁽⁴⁷⁾ de 10.6. En la monoporfirina y el emparedado doble se presenta un momento magnético efectivo μ_{eff} , como puede verse en la tabla III.2.7.1, con tendencia hacia el límite superior del intervalo experimental, en cambio el emparedado triple presenta un valor menor al límite inferior. Un valor del momento magnético efectivo menor al calculado teóricamente, se puede deber a la

presencia de impurezas diamagnéticas, al acoplamiento antiferromagnético, o a una sobre estimación de la corrección diamagnética. En el caso del emparedado doble y la monoporfirina, la interacción que puede existir entre el ligante y el metal se ve disminuido en el primer caso, por el radical libre presente en este tipo de emparedado doble y en el segundo, por el efecto del grupo acetilacetato. Para poder definir el comportamiento magnético que está ocurriendo, es necesario realizar un estudio de susceptibilidad a diferentes temperaturas en términos de las leyes de la magnetización, y que en este trabajo no fue posible realizar por no contar con los aparatos necesarios para llevar al cabo tal estudio.

A continuación se muestra un ejemplo de como fueron realizados los cálculos para corregir la susceptibilidad magnética corregida por diamagnetismo y temperatura en todos los casos.

Cálculos para obtener la susceptibilidad magnética.

Ejemplo: $Dy_2(TFP)_3 \cdot 2TCB$

Fórmulas: Susceptibilidad χ

$$\chi = \frac{\beta \Delta w_{std}}{m_{ms}}$$

$$\beta = 1.6426 \times 10^{-6}$$

$$\Delta w_{std} = \Delta i - \delta_i$$

$$\Delta i = w_{ic} - w_{is}$$

w_{ic} = Peso del recipiente y el estándar con campo

w_{is} = Peso del recipiente y el estándar sin campo

δ_i = corrección por recipiente

$$\delta_i = w_{vc} - w_{vs}$$

w_{vc} = peso del recipiente vacío con campo

w_{vs} = Peso del recipiente vacío sin campo

w_{ps} = Masa de la muestra problema

$$w_{ps} = w_{is} - w_{vs}$$

w_{is} = Peso del recipiente con muestra sin campo

w_{vs} = Peso del recipiente vacío sin campo

m_{mc} = Masa de la muestra problema con campo

Susceptibilidad Molecular χ_M

$$\chi_M = \chi \cdot PM$$

χ = Susceptibilidad

PM = Peso molecular

Susceptibilidad Molecular Corregida χ_M^{corr}

χ_M^{corr} se obtiene descontando la contribución diamagnética. (ver el apéndice de susceptibilidad magnética en el punto 6 del inciso 2, la forma en que se realiza el cálculo).

Susceptibilidad Molecular Corregida por Temperatura $\chi_M^{corr} \cdot t$

t = temperatura a la que se realiza la determinación

Magnétones de Bohr μ_B

$$\mu_B = 2.828 \sqrt{\chi_M^{corr} \cdot t}$$

Datos:

Estandar

$$w_{lit} = 20.67 \text{ mg}$$

$$w_{vs} = 21.82 \text{ mg}$$

Problema

$$w_{lit} = 9.45 \text{ mg}$$

$$w_{vs} = 9.35 \text{ mg}$$

Recipiente

$$w_{vs} = 0.05 \text{ mg}$$

$$w_{lit} = 0.87 \text{ mg}$$

Cálculos:

$$\delta t = 0.05 - 0.087 = 0.92 \text{ mg}$$

$$m_{2.3} = 9.45 - 0.05 = 9.40 \text{ mg}$$

$$m_{std} = 20.67 - 0.05 = 20.62 \text{ mg}$$

$$\Delta_{2.3} = 9.35 - 9.45 = -0.1$$

Susceptibilidad Molecular χ_M

$$\chi_M = \chi \cdot PM$$

χ = Susceptibilidad

PM = Peso molecular

Susceptibilidad Molecular Corregida χ_M^{corr}

χ_M^{corr} se obtiene descontando la contribución diamagnética. (ver el apéndice de susceptibilidad magnética en el punto 6 del inciso 2, la forma en que se realiza el cálculo).

Susceptibilidad Molecular Corregida por Temperatura $\chi_M^{corr} \cdot t$

t = temperatura a la que se realiza la determinación

Magnétones de Bohr μ_B

$$\mu_B = 2.828 \sqrt{\chi_M^{corr} \cdot t}$$

Datos:

Estandar

$$w_{11s} = 20.67 \text{ mg}$$

$$w_{vs} = 21.82 \text{ mg}$$

Problema

$$w_{11s} = 9.45 \text{ mg}$$

$$w_{vs} = 9.35 \text{ mg}$$

Recipiente

$$w_{vs} = 0.05 \text{ mg}$$

$$w_{11s} = 0.87 \text{ mg}$$

Cálculos:

$$\delta i = 0.05 - 0.087 = 0.92 \text{ mg}$$

$$m_{2.3} = 9.45 - 0.05 = 9.40 \text{ mg}$$

$$m_{std} = 20.67 - 0.05 = 20.62 \text{ mg}$$

$$\Delta_{2.3} = 9.35 - 9.45 = -0.1$$

$$\Delta_{std} = 21.82 - 20.67 = 1.15$$

$$\Delta w_{std} = 1.15 + 0.92 = 2.07$$

$$\Delta w_{2:3} = -0.1 + 0.92 = 0.82$$

$$\chi = \frac{164.26 \times 10^{-6} (0.82)}{9.40} = 1.432 \times 10^{-5}$$

$$\chi_M = 1.43 \times 10^{-5} (2526.196) = 0.0361$$

$$\chi_M^{corr} = 0.0361 + 1,222.04 \times 10^{-4} = 0.0372$$

$$\chi_M^{corr} \cdot t = 11.032$$

$$\mu = 2.828 \sqrt{11.032} = 9.39$$

III.2.8.- RESONANCIA PARAMAGNETICA ELECTRONICA

En la tabla III.2.8.1 se muestra los valores del factor g de los 3 compuestos porfirínicos sintetizados.

Tabla III.2.8.1.- Valores del factor giromagnético determinado en los porfirinatos de disprosio.

COMPUESTO	ESTADO FISICO		FACTOR GIROMAGNETICO g
	SOL. CONGELADA 77 °K	SOLIDO	
$Dy(TFP)(acac).2ac$	X		4.035
$Dy(TFP)_2$	X	X	2.006 Y 2.004 resp.
$Dy_2(TFP)_3.2TCB$	X		4.297

En RPE, una señal en el espectro que aparece a un valor de $g= 2.002$ es típica de un radical libre, esto es, en nuestro caso, un ligante porfirínico mononegativo con un electrón libre. Ese valor indica, que el radical está principalmente localizado sobre los anillos macrocíclicos más que sobre el ion.^(34,46) Se encontró en este trabajo para el complejo $Dy(TFP)_2$, un valor de $g= 2.006$ en solución de *DMSO* congelada y de 2.004 en el estado sólido. Estos resultados comprueban las propuestas surgidas de los resultados obtenidos por las otras técnicas espectroscópicas sobre la existencia del radical porfirínico en el compuesto mencionado, por lo que también puede representarse como $Dy^{3+}(TFP)^{2-}(TFP)^{\cdot-}$. Este compuesto podría ser considerado como un *complejo de valencia mixta inversa*⁽³⁴⁾. Los

complejos de valencia mixta normal $M^{2+} - L - M^{3+}$ consisten de 2 metales en diferentes estados de oxidación conectados por un cierto ligante-puente. En la situación inversa: $(L^{2+}) - M - L^{-}$, dos ligantes en estados de oxidación diferentes son mantenidos juntos por un metal-puente.

Los valores de g mayores a los ya mencionados comprueban la existencia del compuesto $(TFP)^{2-} - Dy^{3+} - (TFP)^{2-} \cdot 2TCB$ y $Dy(TFP)(acac) \cdot 2ac$ sin radicales libres.

En las figuras III.2.8.1, III.2.8.2, III.2.8.3 y III.2.8.4, se muestran los espectros de RPE, para cada compuesto analizado.

En la figura III.2.8.1 se muestra el espectro de RPE de la muestra etiquetada como $Dy(TFP)(acac) \cdot 2ac$, con el disprosio en estado de oxidación 3+ y los ligantes TFP y $acac$ con cargas 2- y 1-, respectivamente. Ambos ligantes son diamagnéticos por lo que el paramagnetismo de la muestra debe surgir de la presencia del ion metálico $Dy(III)$. Sin embargo, no se observa señales agudas, sólo se observa una señal extremadamente ancha que indica la presencia de un ion lantánido. Es bien sabido⁽¹⁰⁾ que los iones lantanoides no presentan señales a la temperatura ambiente (excepto el gadolinio) debido a que tienen un tiempo de relajación muy corto. Sólomente se observan señales a temperatura inferiores a 20 °K.

En la figura III.2.8.2 se observa una señal aguda con un factor $g = 2.004$ lo que indica la presencia de un radical libre. Esto sugiere que el compuesto $Dy(TFP)_2 \cdot Dy(TFP)^{-}$ consiste de $Dy(III)$ y con los ligantes TFP uno con estado de oxidación de 2- y el otro como radical $TFP^{\cdot -}$ en estado de oxidación -1. Esta última especie es la responsable de la señal aguda.

Además se observa una señal ancha a valores del campo más bajos⁽¹¹⁾ (factor g más alto), que puede deberse a imperfecciones de la red cristalina; es decir, la captura de un electron en la red.

En la figura III.2.8.3 se observa la señal muy ancha que ya se explicó anteriormente, se debe a que el tiempo de relajación del disprosio es muy corto a la temperatura de 77°K. También se observa una señal débil a $g = 2.006$ que corresponde a la presencia de un radical de la $(TFP)^{-}$.

Aquí ya no se observa la señal ancha a $g > 2$ como en la figura III.2.8.2, ya que al ser disuelta la muestra en un solvente, queda libre el electrón que estaba atrapado en la red cristalina.

En esta *figura III.2.8.4* se observa la señal muy ancha del $Dy(III)$ que es lo que se predice para un ion lantánido a $T > 20$ °K, con los ligantes TFP con un estado de oxidación 2-; es decir, diamagnético.

III.2.9.- RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR DE HIDROGENO

Los compuestos porfirínicos sintetizados en este trabajo, se analizaron por RMN¹H en la región normal de 0 a 10 ppm, en ningún caso se observaron señales en esa región. Se intentó estudiarlos fuera de campo (a campos altos y campos bajos) sin éxito alguno ya que no se tuvieron las condiciones experimentales para realizar un barrido adecuado fuera del campo y por lo tanto no se pudieron obtener sus espectros con el equipo empleado. Este resultado lejos de ser negativo, es un resultado positivo ya que muestra, el efecto altamente paramagnético del disprosio que es el lantánido con mayor valor de momento magnético. El Dy^{3+} tiene la configuración electrónica de valencia $4f^7$ y como se tienen 7 orbitales f, entonces los 7 electrones están desapareados, y se orientarán perfectamente en la dirección del campo aplicado, de tal manera que, si se encuentran rodeados por ligantes altamente coordinantes como el TFP va existir un acoplamiento fuerte spin electrón-spin nuclear y el resultado será un desplazamiento de las señales normales del ligante libre que en este caso resultó fuera de campo. Este tipo de desplazamiento se conoce como desplazamiento paramagnético y será grande o pequeño dependiendo no tan sólo del momento magnético del ion, sino también de la interacción fuerte o débil Metal-Ligante. El fuerte desplazamiento de las bandas del TFP probó la fortaleza del enlace $Dy - TFP$ en los compuestos porfirínicos.

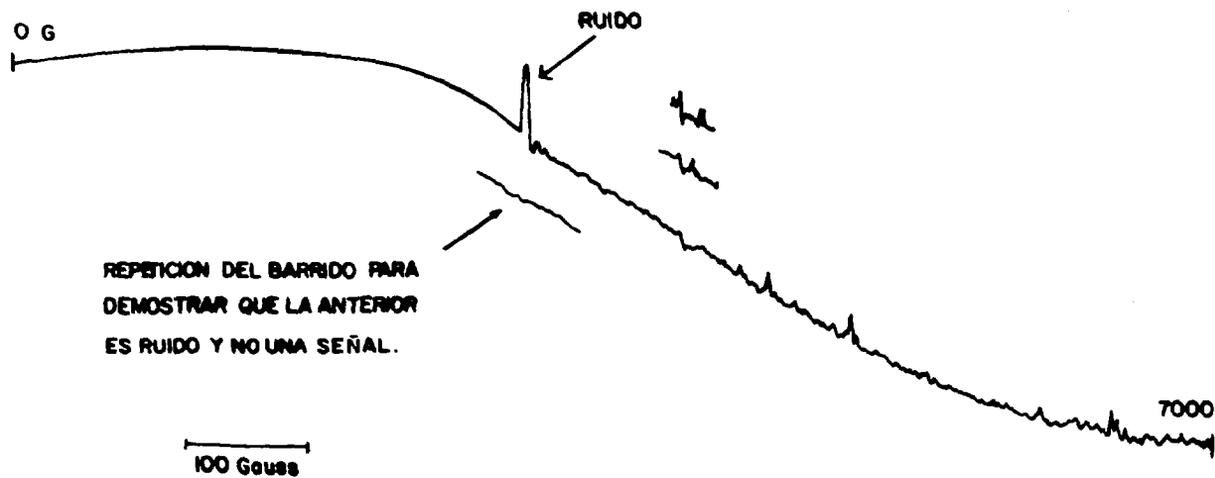


Fig. III.2.8.1.- Espectro EPR de la monoporfirina de $Dy(TFP)(acac)_2ac$. En solución congelada a $77^{\circ}K$.

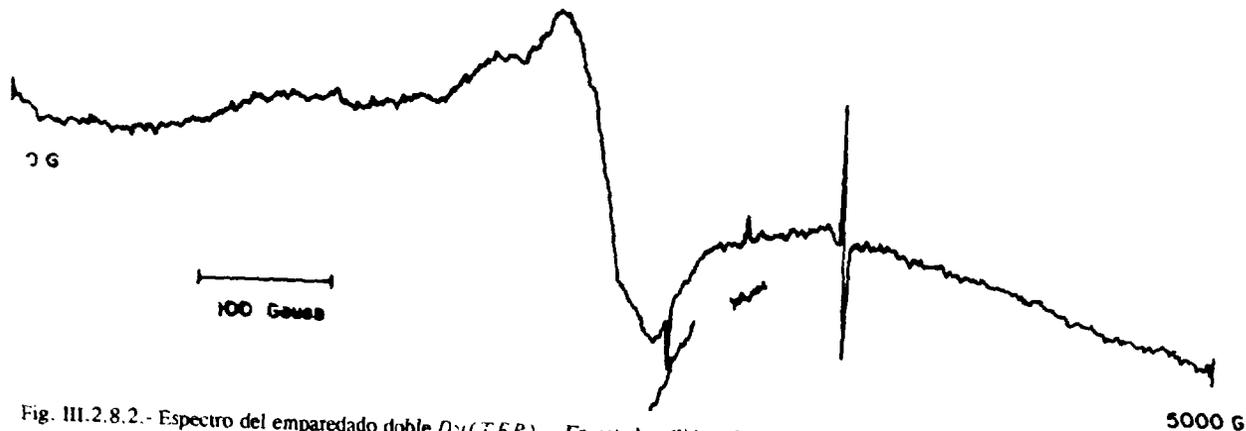


Fig. III.2.8.2.- Espectro del emparedado doble $Dy(TFP)_2$. En estado sólido a 294 °K.



Fig. III.2.8.3.- Espectro del emparedado doble $Dy(TFP)_2$. En solución congelada a 77°K.

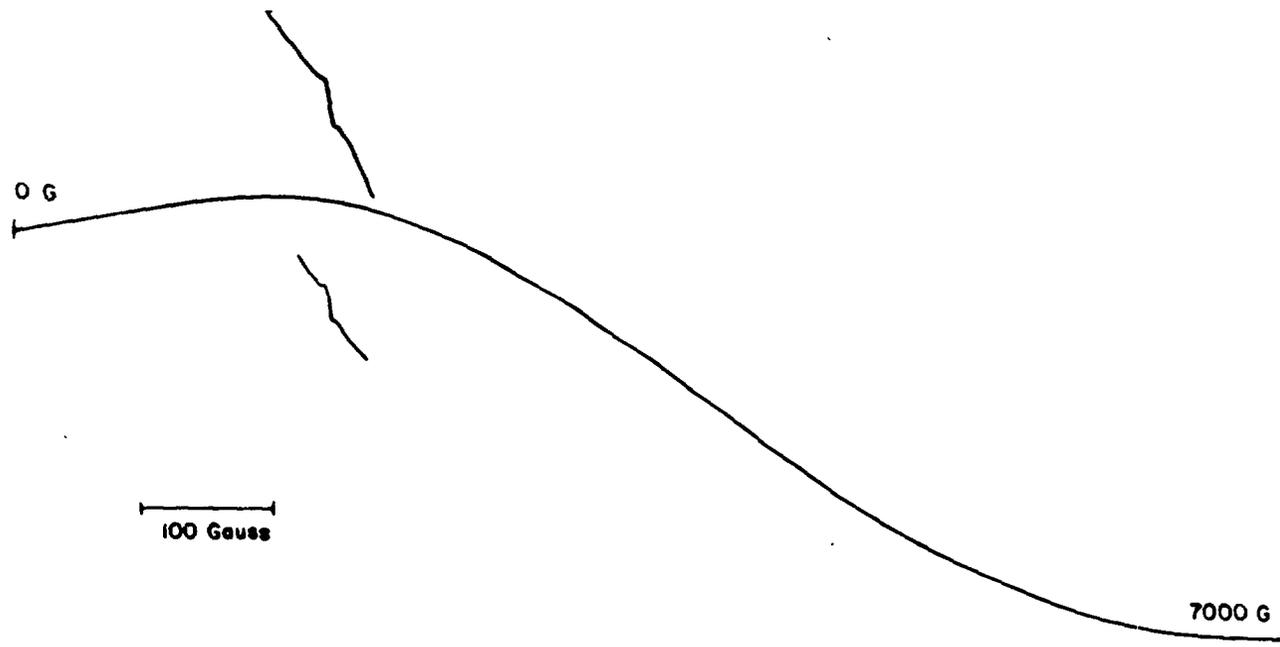


Fig. III.2.8.4.- Espectro del emparedado triple $Dy_2(TFP)_3 \cdot 2TCB$. En solución congelada a $77^\circ K$.

CAPITULO IV

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

- 1.- Se mejoró el rendimiento de la síntesis del acetilacetonato de disprosio trihidratado al incrementar el rendimiento en un 10.18 % y del monohidratado en un 20.23 % y con respecto al reportado en la literatura.
- 2.- Se caracterizó más a profundidad la monoporfirina $Dy(TFP)(acac) \cdot 2(ac)$, ya que en la literatura sólo se le identifica por espectrofotometría en la región visible.
- 3.- Se sintetizaron dos nuevos complejos porfirínicos tipo emparejado:
 - a.- $Dy(TFP)_2$
 - b.- $Dy_2(TFP)_3 \cdot 2TCB$
- 4.- El valor $g = 2.005$ obtenido en el estudio del $Dy(TFP)_2$ por RPE, corroboró la existencia de un radical libre en el emparejado doble, lo cual sugiere una especie $Dy^{3+}(TFP)^{2-}(TFP)^{\cdot -}$ ya informada en la literatura para complejos dobles de lantánidos en estado de oxidación +3 y otros ligantes porfirínicos. El $Dy(TFP)_2$ representa un típico ejemplo de complejos de valencia mixta inversa.
- 5.- Las técnicas de IR, VIS y TGA corroboraron la existencia de los compuestos sugeridos en este trabajo.

CAPITULO V

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Cotton, F. A. y Wilkinson, G. Química Inorgánica Avanzada. Cap. 31, 8a. Edición, Interscience Publishers. N.Y. (1981).
- 2.- Wybourne, B. G. Spectroscopic Properties of Rare Earths. Interscience Publishers, (1965).
- 3.- Huheey J. E. Química Inorgánica. Principios de estructura y reactividad. Cap. 16, 2a. Edición, Harla. México (1981).
- 4.- Sharpe, A.G. Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry. Ed. Emeleus. Academic Press, pág.751-759 (1975)
- 5.- Marks, T. J. Prog. Inorg. Chem. 25, 52 (1979).
- 6.- Mayer, M. G. Phys. Rev. 60, 184, (1941).
- 7.- Latter, R. Phys. Rev. 92, 510, 1955.
- 8.- Meggers W. F. Scienci, 105, 514 (1947)
- 9.- Jorgensen, C. K. J. Inorg. Nuclear Chem., 1, 301 (1955)
- 10.- Moeller, T. Química Inorgánica. E. Reverte. S. A. Cap. 5, pág. 139
- 11.- Moeller, T., Martín D. F., Thompson, Ferrús R., Feistel, G. R. Randall W. J., Chem. Review, 65, No.1, 38 (1965)
- 12.- Evans, J. W. Polyhedron. 6, 5), 803 (1987).
- 13.- Pearson R. G. J. Chem. 45, 581 (1968).
- 14.-
 - a).- Ryabchikou, D. I. y Ryabukhin. Analytical Chemistry of Yttrium and the Lanthanides Elements. Annarbor- Humphre y Science. Publishers LTA.

- b).- Spedding, F. H. y Daane, A. H. The rare earths. Ed. John Wiley y Sons, Inc.
- 15.- Stites, J. G., McCarty, C.N. and Quill, L. Laurence. J. Am. Chem. Soc., 70, 3142 (1948)
- 16.- Przystal, K. J., Bos, G. W. y Liss, B.I. J. Inorg. Nucl. Chem. 33, 679 (1971)
- 17.- Pope, G. W; J. F. Steinbach, J. F. and Wagner, W. F. J. Inorg. Nucl. Chem. 20, 304 (1961)
- 18.- Páscal, P. Nouveau Traite de Chimie Minérale, VII, Scandium, Yttrium éléments des terres rares, actinium. Ed. Masson et. C^a, Paris (1959)
- 19.- Richardson, M. F., Wagner, W. F. y Sands, D. E. Inorg. Chem., 7, No.12, 2495 (1968)
- 20.- Phillips, T., Sands, O. E. y Wagner, F. W. Inorg. Chem. 7, 679 (1971)
- 21.- Martell, A.E y Calvin, M.. "Chemistry of the metal chelate compounds". Prentice-Hall Chemistry Series. Editor: Latimer, W. M., E.U.A. (1962)
- 22.- Wong, C. P., Venteicher, R. F. y Horrocks, Jr., W. de W.; J. Am. Chem. Soc., 96, 7149 (1974)
- 23.- Büchler J. M., Knoff, M. Opt. Prop. Struct. Tetrapyrroles Proc. Symp., 91 (1984)
- 24.- R. Barker. Química Orgánica de los compuestos biológicos. Ed. Alhambra. 1a ed. pág. 436-437 (1975).
- 25.- Dorrough, G. D., Miller, J. R. and Huennekens, M. F. J. Am. Chem. Soc., 73, 4315.(1951)
- 26.- Ching-Ping Wong. Inorg. Synth. 22, 156 (1984)
- 27.- William DeW, Horrocks, Jr. y Ching-Ping Wong. J. Am. Chem. Soc. 98, 23, 7157 (1976)

- 28.- Ching-Ping Wong, Venteicher, R. F., William DeW y Horrocks, Jr.. J. Am. Chem. **96**, No. 22, 7149 (1984)
- 29.- Dolphin, D., Sams, J. R., Tsang Bik Tsing and Wong, K. L. J. Am. Chem. Soc. **96**, No. 22, 27, (1976).
- 30.- Quimby, D. J. y Longo, F. R. J. Am. Chem. Soc. **97**, 5111 (1975)
- 31.- Kirin, I. S., P.N. Moskavev and Yu. A. Makashev. Russian J. Inorg. Chem. **12**, No. 3, 369 (1967).
- 32.- Moskalev, P. N. y Kirin, I. Russia J. Inorg. Chem., **15**, (1), 7 (1970).
- 33.- Moskalev, P. N., Shapkin, G. N. y Mis'ko, U. S.. Russian Journal of Inorg. Chem. 0038-576X/78/2003-0294\$07.50 (1979)
- 34.- Wang, W-Y, Yang, Y-H y Zhang, J.; "The preparation and spectroscopic investigation of rare earth metalloporphyrins", pág 229. (1979)
- 35.- Horrocks, Jr., Venteicher, R. F. y Col. Biochem. Biophys. Res.; Commun., **64**, 317 (1975).
- 36.-
- a.- Padilla, J; Tesis de Doctorado en Filosofía; Universidad de Carolina del Norte en Chapel Hill (1988).
 - b.- Padilla, J. y Hatfield, W. E. Synthetic Metals, **29**, F45-F50 (1989).
- 37.- Kasuga, K., Tsutsui, M. Coord. Chem. Rev.; **32**, 67 (1980).
- 38.-
- a.- Büchler, J. W., Cian, Fischer, A. J., Kihn-Botulinski, M. and Weiss, R. Inorg. Chem. **27**, 339 (1988).
 - b.- Büchler, J. W., Kapellmann, H. G., Knoff, M., Lay, K. L. and Pfeifer, S. Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem., **38B**, 1339 (1983).

- c.- Büchler, J. W., Elsasser, K., Kihn-Botulinski, M., Scharbert, B. y Tansil, S. S. ACS Symp. Ser., 321, 94 (1986).
- d.- Büchler, J. W., Elsasser, K., Fischer, J., Kihn-Botulinski, M., Paulus, R. M. and R. Weiss, R. J. Am. Chem., 25, 286 (1986).
- e.- Büchler, J. W., Elsasser, K., Kihn-Botulinski, M. and Sharbert, B. AGEW. Chem., 25, 286 (1986).
- f.- Moussavi, M., Cian, A. Fischer, J. and Weiss, R. Inorg. Chem; 26, 986,2107 (1986).
- 39.-Walton, D., Ely, B. and Elliot, G. Electrochem. Soc., 128 (11), 479, 2479 (1981).
- 40.-L' her, M., Cazien, Y. and Courtot-Coupez, J. J. Electroanal. Chem, 157, 183 (1983).
- 41.- Büchler, J. W., Elsaser, K., Botulinski, M. K., Shaber, B. and Tansiul; ACS Symp. Ser., 321, 94 (1986).
- 42.-
- a.- Padilla, J. y Hatfield, W. E. Congreso Iberoamericano de Química, mayo 16-19 (1989).
- b.- Padilla, J. y Hatfield, W. E.; Resultados no publicados.
- 43.- Büchler, J. W., Hüttermann, J. y Löffle. J. Bull. Chem. Soc. Jpn. 61, No.1, 71 (1988).
- 44.- Büchler, J. W., Cian A. D., Fisher, J., Kihn-Botulinski, M., Paulus, H. y Weiss.; J. Am. Chem. Soc. 108, 3652 (1986)
- 45.- Duchowski, J. K. y Bocian, D. F. J. Am. Chem. Soc. 112, 8807 (1990)
- 46.- Jean Jacques Andre, Karol Holczer, Pierre Petit. Chemical Physics Letters. 115, 4, 5; 463 (1985).

47.-McMillan, J. A; Paramagnetismo Electrónico. Monografía No. 14 Serie Química.
Colección de monografías científicas (1975).

APENDICE

1.- ANALISIS POR ACTIVACION

El análisis por activación es un método nuclear de análisis cualitativo y cuantitativo de elementos; pero no permite conocer bajo que forma química se encuentran. Sin embargo, es un método altamente instrumental y extremadamente sensible para algunos elementos como son: $Na-24$, $Cl-37$, $V-52$, etc.

El análisis por activación se puede definir como un método analítico basado en la medida de la radiactividad inducida en las muestras mediante el bombardeo de las mismas con partículas nucleares, dando productos radiactivos específicos de los componentes de la muestra y a la vez realizar un análisis cualitativo de los mismos.

La ventaja del Análisis por Activación Neutrónica donde se bombardean los blancos con neutrones térmicos en un reactor nuclear, es que se puede llevar al cabo netamente instrumental y no destructivo, determinando el espectro gamma, se tiene entonces un método relativamente rápido. En algunos casos las muestras pueden ser analizadas en cuestión de minutos. Si se emplean altos flujos neutrónicos, se puede decir que casi todos los elementos de la tabla periódica se pueden activar e identificar, no así cuando se tienen bajos flujos de neutrones.

El límite de sensibilidad varía con el elemento y también con el tamaño de la muestra. El método es especialmente recomendado para la detección de bajas concentraciones. Para un elemento típico, la detección se hace a $0.01 \mu g$ (por AxA en un reactor nuclear, irradiado 1 hora, a un flujo de $10^{13} n/cm^2s$), la concentración límite de detección es de 0.1% en una muestra de $1 \mu g$ y 1ppm en una muestra de 1mg.

El método del comparador consiste en irradiar simultáneamente con la muestra desconocida un peso conocido del elemento o elementos a determinar y medir la actividad relativa de la muestra y del comparador, con el mismo detector y en las mismas condiciones geométricas.

Requiere irradiar los comparadores simultáneamente con la muestra en posiciones muy próximas donde reciban el mismo flujo neutrónico, o bien corregir con monitores, si existen diferencias apreciables de flujo, para procesar y medir las muestras y el comparador.

De las ventajas que ofrece el análisis por activación la principal es su sensibilidad, generalmente el tiempo de irradiación es de una vida media $t_{\frac{1}{2}}$ aunque no siempre es posible.

Además es un análisis no destructivo, no hay posible contaminación después de la irradiación, es fácil la identificación de elementos ayudándose con las propiedades nucleares como $t_{\frac{1}{2}}$, energía de la radiación gamma y se identifica casi el total de los elementos de la tabla periódica.

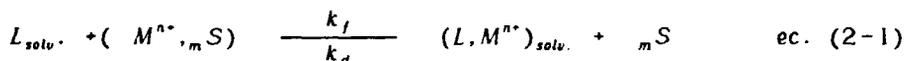
Dentro de sus desventajas es que es un método netamente elemental, pues no determina el estado de combinación de dichos elementos. En algunos núclidos con $t_{\frac{1}{2}}$ muy corta que necesiten separación radioquímica, ésta se tiene que llevar al cabo cerca del núcleo del reactor, algunos radionúclidos decaen en otros elementos también radiactivos por lo que requieren técnicas de conteo y separación especiales.

La preparación de la muestra requiere de un proceso especial en el que se emplean contenedores de polietileno, silica, cuarzo, alúmina, este último para irradiaciones muy largas, ya que el polietileno se torna quebradizo. Una vez que la muestra está pesada dentro del contenedor, este se sella con calor, se lava con agua destilada y desengrasada con acetona, se coloca dentro del rabbit si se irradia en el sistema neumático o en cápsula de irradiación si se hace en el sistema rotatorio.

2.- REACCIONES DE IONES COMPLEJOS

Reactividad Química.

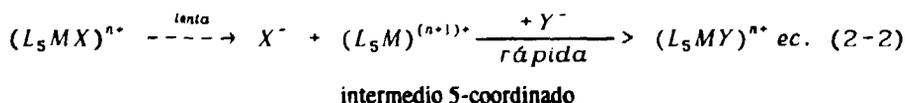
El complejamiento de un catión metálico M^{n+} por un ligante L en un disolvente S se representa de la manera siguiente:



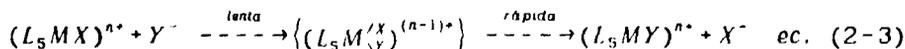
donde k_f y k_d representan las constantes de formación y de disociación respectivamente del complejo formado.

Posibles mecanismos de las reacciones de sustitución de ligantes.

Para estas reacciones pueden considerarse dos posibilidades extremas. En primer término está el mecanismo SN_1 , en el cual el complejo se disocia, perdiendo al ligante que será reemplazado; la vacante así producida en la esfera de coordinación es ocupada entonces por el nuevo ligante. Este proceso puede representarse como sigue:



Cuando opera este mecanismo, la velocidad de la reacción es necesariamente proporcional a la concentración de $(L_5MX)^{n+}$, pero independiente de la concentración del ligante nuevo, Y^- . El símbolo SN_1 significa *sustitución nucleofílica unimolecular*. La segunda posibilidad extrema para una reacción que intercambia el ligante está dada por el mecanismo SN_2 . En este caso, el nuevo ligante ataca directamente al complejo original, formando un complejo activado heptacoordinado, que luego elimina al ligante desplazado, como se indica en el esquema siguiente:



Cuando opera este mecanismo, la velocidad de reacción será proporcional a la concentración del $(L_5MX)^{n+}$, multiplicada por la de Y^- .

El símbolo SN_2 significa *sustitución nucleofílica bimolecular*.

Desgraciadamente, estos dos mecanismos extremos son realmente casos extremos, los mecanismos reales rara vez son tan simples. Una posición más realista consiste en reconocer que en cierta medida, va a comenzar la formación de la ligadura nueva antes de que se complete la ruptura del otro enlace, es decir, que el estado de transición puede no ser ni la especie verdaderamente pentacoordinada ni aquella en la cual el grupo *saliente* y el grupo *entrante* están ambos, simultáneamente, fuertemente ligados.

3.- ANALISIS TERMICO

El análisis térmico se define como el conjunto de técnicas instrumentales que permiten la detección y medición de los cambios en las propiedades físicas o químicas de un material como una función de la temperatura. Independientemente, de la variable que estemos midiendo (energía, masa, longitud, diferencia de temperaturas, etc.).

3.1.-LAS PRINCIPALES TECNICAS DEL ANÁLISIS TERMICO SON:

- a).- Análisis Termogravimétrico (TGA). Thermogravimetric Analysis. Medición de la variación de la masa en función de la temperatura de la muestra.
- b).- Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). Differential Scanning Colorimetry. Medición de la variación de energía absorbida o liberada por la muestra en función de la temperatura de la muestra.
- c).- Análisis Térmico Diferencial (DTA). Differential Thermal Analysis. Medición de la diferencia de temperaturas entre la muestra y una referencia en función de la temperatura.
- d).- Análisis Termo-Mecánico (TMA). Thermo-Mechanical Analysis. Medición de la variación en la longitud o en volumen de la muestra, en función de la temperatura de la muestra.

Estas cuatro técnicas son la más usuales. En la *figura 3.1.1*, se presenta el esquema general del análisis térmico y sólo se hablará más ampliamente del TGA y DTA. Estas técnicas (TGA, DSC, DTA y TMA), forman una pequeña parte del Análisis Térmico (AT), pues cualquier técnica instrumental puede considerarse como un método de AT si el parámetro medido se determina como una función de la temperatura.

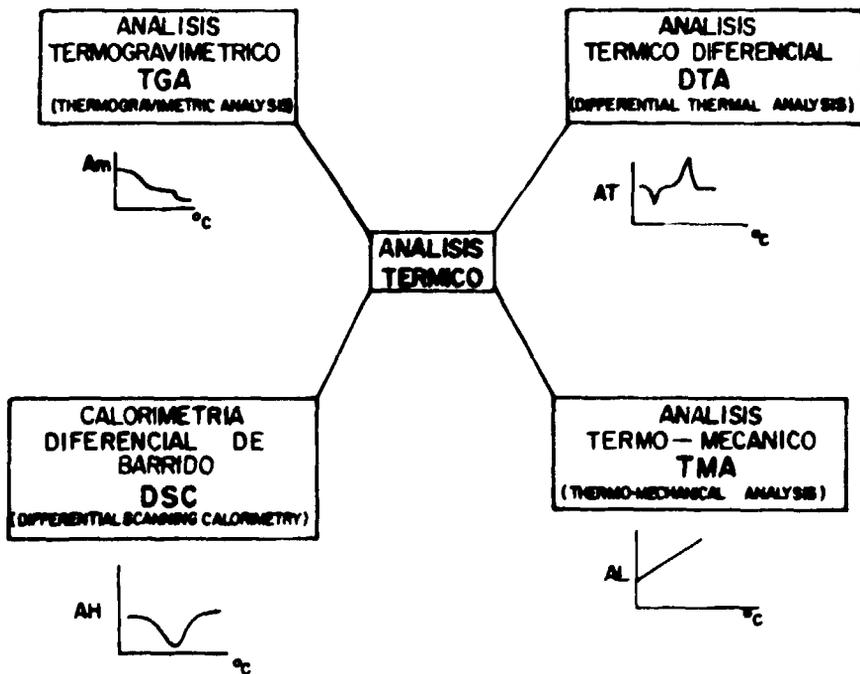


Fig. 3.1.1.- Esquema general del análisis térmico.

Debe hacerse notar que, en muchos casos, la utilización de una sola técnica del AT puede no proporcionar suficiente información sobre un sistema dado. Al igual que otros métodos analíticos, puede ser necesaria alguna información complementaria proporcionada por otras técnicas, termoanalíticas o no.

a).- EL ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO (TGA)

La instrumentación del TGA está basada en una termobalanza (figura 3.1.a.1) la cual permite medir las variaciones de masa de la muestra en función de una temperatura que aumenta

linealmente. La balanza opera generalmente bajo el principio de balance a cero y sus brazos se mantiene en la posición de referencia por medio de un mecanismo activado por un sistema eléctrico que a su vez es regulado ópticamente.

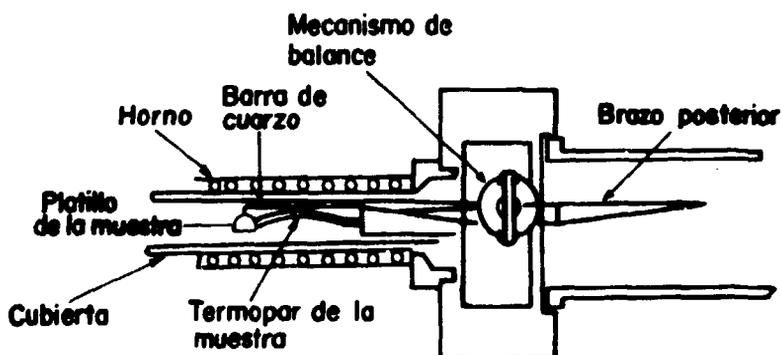


Fig. 3.1.a.1.- Termobalanza para TGA.

La muestra que se va a analizar se coloca en un platillo de *Pt* o *Al* que se suspende de una barra de cuarzo, la cual es uno de los brazos de la balanza. Un termopar móvil se coloca muy cerca de la muestra para medir su temperatura. El tubo de cuarzo que encierra al platillo, al brazo de la balanza y al termopar sirve a su vez como conductor para el flujo de gases que pueden hacerse circular alrededor de la muestra. El mecanismo de la balanza se puede deslizar sobre guías horizontales de manera que la muestra pueda colocarse en el centro del horno.

Los brazos de la balanza están unidos mecánicamente a una bobina, en forma muy semejante a un galvanómetro. El brazo posterior de la balanza tiene una pequeña lámina con una ranura que cubre o descubre un pequeño foco cuya luz incide sobre una celda fotoeléctrica la cual regula la corriente que circula a través de la bobina. Un aumento en la masa de la muestra provoca un aumento correspondiente en la corriente de la bobina a fin de mantener la posición de equilibrio, a su vez esta corriente determina la posición de la plumilla del registrador.

El Análisis Termogravimétrico (TGA) presenta dos modos principales de operación: (a) la Termogravimetría estática o isotérmica, en la cual la masa de la muestra se registra como una función del tiempo a temperatura constante y (b) la Termogravimetría dinámica, en la cual la muestra es calentada en forma programada; esta última forma del TGA es la que mayor interés presenta en la práctica y es la que se utilizó en este trabajo.

La estabilidad térmica se define como un término general e indica la capacidad de una sustancia para mantener constantes sus propiedades al aumentar su temperatura. Desde un punto de vista práctico, la estabilidad térmica necesita considerarse en términos de la atmósfera que rodea a la muestra.

FACTORES QUE AFECTAN AL TGA.

Al igual que con cualquier técnica instrumental, en la termogravimetría existe un gran número de factores que afectan la naturaleza y precisión de los resultados experimentales.

Factores Instrumentales

- a) Velocidad de calentamiento
- b) Velocidad del papel del graficador
- c) Atmósfera en el horno
- d) Geometría del soporte de la muestra y del horno
- e) Sensibilidad del registrador
- f) Composición del soporte de la muestra

Características de la muestra.

- a) Cantidad de muestra
- b) Adsorción de la atmósfera en el horno
- c) Tamaño de partícula
- d) Empaquetamiento de la muestra
- e) Naturaleza de la muestra

Fuente de error.

- 1) Efectos de flotación en el recipiente
- 2) Variaciones en el mecanismo de registro
- 3) Efectos electrostáticos en el mecanismo de la balanza
- 4) Calibración de los brazos de la balanza
- 5) Reacción entre muestra y platillo

b).- ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL (DTA)

El análisis térmico diferencial es, en términos generales, la medición de la diferencia de temperaturas (ΔT) entre la sustancia que se está estudiando y un material inerte empleado como referencia. Ambas sustancias, muestra y referencia, se calientan dentro de un horno común y con una velocidad de calentamiento que usualmente varía linealmente con el tiempo. La sustancia empleada como referencia no debe sufrir ningún cambio físico o químico dentro del intervalo de temperaturas empleado.

El analizador térmico diferencial, *figura 3.1.b.1*, consta de dos termopares que están conectados en oposición. Uno de ellos se coloca en la muestra que se va a analizar y el otro en un material inerte que se ha escogido como referencia, por lo general se utiliza $\alpha - Al_2O_3$ pues no sufre cambio físico alguno dentro del intervalo de temperaturas a las cuales trabaja el DTA, 20-1600°C. Cuando las temperaturas de la muestra y la referencia son iguales, el voltaje de salida entre los dos termopares es cero; cuando difieren las temperaturas de la muestra y la referencia, el voltaje neto entre los termopares es proporcional a la diferencia de temperaturas entre la muestra y la referencia. Las variables registradas son ΔT en las ordenadas y la temperatura de la muestra o el tiempo en las abscisas.

FACTORES QUE INFLUYEN EN EL DTA

Factores instrumentales

- 1.- Forma y tamaño del horno
- 2.- Atmósfera dentro del horno
- 3.- Material del recipiente de la muestra
- 4.- Geometría recipiente-horno

- 5.- Velocidad de calentamiento
- 6.- Velocidad y respuesta del registrador
- 7.- Localización de los termopares

Características de la muestra

- 1.- Tamaño de la partícula
- 2.- Conductividad térmica
- 3.- Capacidad calorífica
- 4.- Empaquetamiento
- 5.- Aumento o disminución del volumen con la temperatura
- 6.- Masa

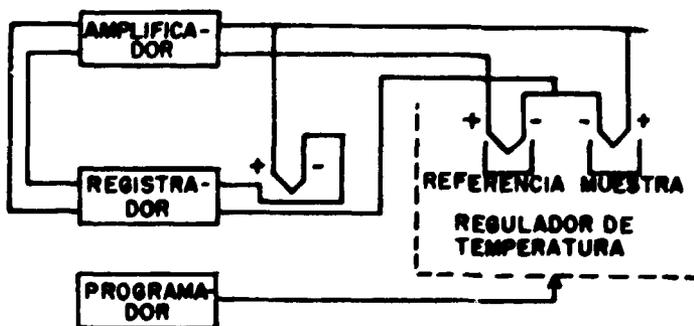


Fig. 3.1.b.1.- Analizador térmico diferencial.

4.- SUSCEPTIBILIDAD MAGNETICA

4.1.-MAGNETIZACION DE LA MATERIA

La magnetización de la materia, se tiene al colocar una sustancia en un campo magnético de intensidad H en el vacío, el campo inducido B dentro de la misma está dado por

$$B = H + 4\pi M \quad \text{ec. (4-1)}$$

en donde M se define como la magnetización de la sustancia. Estrictamente, la ecuación (4-1) se escribe en forma vectorial, pues la magnetización no tiene necesariamente la dirección del campo aplicado. Sin embargo, sólo consideraremos los casos en que H y M , y como consecuencia B , tienen la misma dirección.

Si se dividen ambos miembros de la ecuación (4-1) por H , se obtiene la permeabilidad magnética

$$\mu = \frac{B}{H} = 1 + 4\pi k \quad \text{ec. (4-2)}$$

en donde:

$$k = \frac{M}{H} \quad \text{ec. (4-3)}$$

es la susceptibilidad magnética por unidad de volumen. Cuando ésta no es función del campo aplicado, se dice que la sustancia es paramagnética si la susceptibilidad es positiva, y diamagnética, en caso contrario. En otras palabras, una sustancia paramagnética concentra las líneas de fuerza del campo magnético en tanto que una diamagnética las dispersa (figura 4.1.1).

Si bien la susceptibilidad magnética por unidad de volumen es en física la unidad natural, en química es conveniente definir la susceptibilidad por unidad de masa, la cual también se llama susceptibilidad específica (χ).

$$\chi = \frac{k}{\delta} \quad \text{ec. (4-4)}$$

en donde δ es la densidad, y la susceptibilidad molar χ_M

$$\chi_M = \chi \times (\text{peso molecular}) \quad \text{ec. (4-5)}$$

La susceptibilidad atómica e iónica se obtienen en forma análoga, multiplicando la susceptibilidad específica por el peso atómico e iónico, respectivamente.

Debe prestarse cierta atención a estas definiciones, pues a veces la magnetización se define por medio de la siguiente ecuación:

$$B = H + M \quad \text{ec. (4-6)}$$

y por lo tanto M es 4π

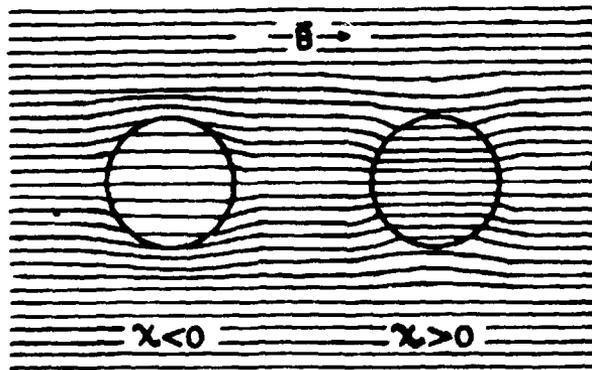


Fig. 4.1.1.- Distorsión de las líneas de fuerza de un campo magnético uniforme por un cuerpo diamagnético y otro paramagnético.

4.2.- PARAMAGNETISMO: LEY DE CURIE.

La ley de Curie establece que la magnetización M de una sustancia paramagnética es proporcional al campo magnético aplicado H e inversamente proporcional a la temperatura absoluta T , es decir:

$$M = \frac{C H}{T} \quad \text{ec. (4-7)}$$

en donde C es una constante característica de la muestra. La ley de Curie es una ley aproximada; es válida a temperaturas no muy bajas, pero predice erróneamente una magnetización infinita en el cero absoluto de temperatura.

La susceptibilidad molar se expresa generalmente en unidades electromagnéticas CGS (uem CGS). El valor de χ_M correspondiente a una sustancia paramagnética pura con un espín desapareado por molécula es del orden de 10^{-2} uem CGS. La curva *a* de la figura 4.2.1 muestra el comportamiento de una sustancia que sigue la Ley de Curie.

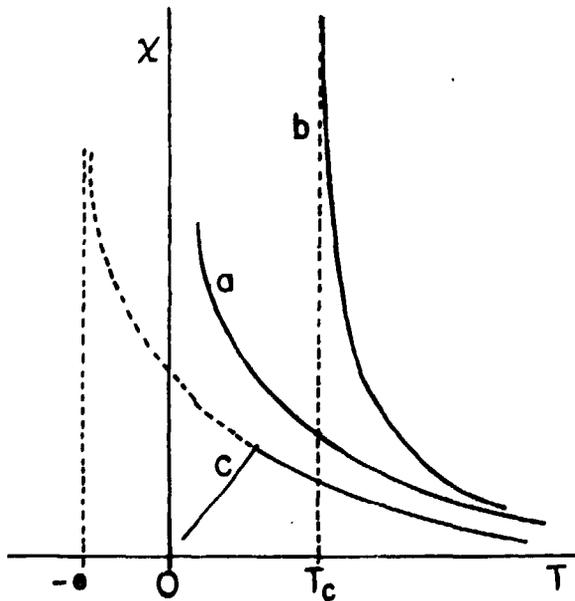


Fig. 4.2.1.- Leyes de magnetización de sustancias paramagnéticas en función de la temperatura.

4.3.- FERROMAGNETISMO Y ANTIFERROMAGNETISMO

En ciertas sustancias, los electrones desapareados se acoplan entre sí por debajo de una temperatura característica de las mismas. Si el acoplamiento es paralelo, la sustancia puede adquirir un momento magnético permanente, y se denomina ferromagnética. El ferromagnetismo aparece por debajo de la temperatura de transición T_c , denominada

temperatura de Curie. El alineamiento de espines ocurre dentro de dominios, siendo éstos los que se orientan en el campo magnético aplicado y pueden seguir orientados al desaparecer éste. Por encima de esta temperatura, la sustancia se comporta como paramagnética, pero en vez de seguir la ley de Curie de la ecuación (4-7), su comportamiento se describe mejor por medio de la ley de Curie-Weiss, en la que la temperatura de transición aparece explícitamente en la ecuación de estado:

$$M = \frac{C}{T - T_c} \quad \text{ec. (4-8)}$$

Esta ley es válida a temperaturas mayores que la de transición ferromagnética. Por debajo de ésta, la susceptibilidad es función del campo aplicado y de la historia de la muestra, y por lo tanto no se puede expresar por una función de estado del tipo de la paramagnética. Las curvas b de la figura 4.2.1 muestra el comportamiento típico de una sustancia ferromagnética. A su vez el antiferromagnetismo se caracteriza por una ecuación análoga:

$$M = \frac{C}{T + \Theta} \quad \text{ec. (4-9)}$$

conocida como ley de Curie-Néel, y en la que Θ es una constante positiva. Como en una sustancia en el estado antiferromagnético los espines están orientados antiparalelos dentro de dominios, al ordenarse éstos a temperatura decreciente la magnetización disminuye. La magnetización por lo tanto presenta un máximo, por encima del cual la sustancia se comporta como paramagnética, y su magnetización entonces disminuye al aumentar la temperatura. La curva c de la figura 4.2.1 muestra el comportamiento típico de una sustancia antiferromagnética.

4.4.-DIAMAGNETISMO

El diamagnetismo de la materia es una propiedad universal. Cada electrón equivale a una corriente eléctrica en el sentido de la órbita de Bohr, en la que se puede imaginar al electrón girando alrededor del núcleo, sin emisión de energía electromagnética. La aplicación de un campo magnético induce corrientes electrónicas de sentido tal que si tuvieran lugar espontáneamente inducirían un campo magnético en sentido opuesto. Este campo disminuye el valor efectivo del campo aplicado y hace que la permeabilidad de la ecuación (4-2) sea menor a la unidad. La contribución al diamagnetismo de cada electrón en el átomo o la molécula depende de su estado (función de onda).

La susceptibilidad diamagnética es, dentro de cierta aproximación, aditiva. Como consecuencia, por ejemplo, la susceptibilidad diamagnética de una disolución de masa m_1 de una sustancia de susceptibilidad específica χ_1 en una masa m_2 de disolvente de susceptibilidad χ_2 está dada por

$$\chi = \frac{m_1 \chi_1 + m_2 \chi_2}{m_1 + m_2} \quad \text{ec. (4-10)}$$

A pesar de que esta expresión es sólo aproximada, permite predecir correctamente el comportamiento de muchas mezclas y muy en especial, el de los iones en disolución.

En el caso de los compuestos orgánicos, el diamagnetismo molecular calculado como la suma de los diamagnetismos atómicos no conduce a resultados precisos. Es necesario en estos casos considerar contribuciones adicionales debidas a características estructurales, tales como enlaces olefínicos, ciclos no saturados, etc. Es interesante notar que las moléculas cíclicas, tales como naftaleno, antraceno y compuestos análogos, muestran una marcada anisotropía en la susceptibilidad diamagnética, debido a la existencia de corrientes equivalentes electrónicas sobre los anillos, debidas a los electrones π . Estos electrones contribuyen al diamagnetismo en mucho mayor medida cuando el campo magnético aplicado es perpendicular al plano del anillo que cuando es paralelo.

El diamagnetismo es una propiedad universal de la materia, la poseen también las sustancias paramagnéticas. La susceptibilidad diamagnética específica es en general del orden de 10^{-6} uem/g, mientras que la de una sustancia paramagnética pura, a temperatura ambiente, puede ser uno o dos órdenes de magnitud superior y, por supuesto, de signo opuesto. Es por lo tanto necesario, si se quiere medir con exactitud, corregir la medida para eliminar la contribución diamagnética, en especial si la sustancia paramagnética está diluida en una diamagnética.

4.5.-MEDICION DE LA SUSCEPTIBILIDAD

4.5.1.- Método de Gouy

En el método de Gouy la muestra es cilíndrica y de una longitud tal que cuando su extremo inferior se halla en el centro de las piezas polares del electroimán su extremo superior se haya en una región en la que el campo magnético es despreciable en primera aproximación. La

muestra se suspende del brazo de una balanza y, se pesa con y sin campo. El agregado de termos de diseño apropiado permite la medida de susceptibilidades a diferentes temperaturas. La figura 4.5.1.1 muestra un dibujo esquemático de la instalación. La expresión analítica de la fuerza magnética total en forma aproximada:

$$F_{tot} = \frac{1}{2} k A H^2 \quad \text{ec. (4-11)}$$

en donde k es la susceptibilidad del cuerpo, A la sección (constante) de la muestra y H es el campo magnético en el extremo inferior de la muestra.

Si $p = mg$ (g es en este caso la aceleración de la gravedad), m es la masa de la muestra y p es el peso de la muestra medido en ausencia del campo, el peso aparente con campo, se puede expresar como

$$P_{ap} = p + F_{tot} = (m + \Delta m^*) g \quad \text{ec. (4-12)}$$

en donde el aumento aparente de masa Δm^* debido al campo es:

$$\Delta m^* = \frac{F_{tot}}{g} \quad \text{ec. (4-13)}$$

Puesto que en el método de Gouy se pesa la muestra, conviene utilizar la susceptibilidad específica χ en vez de su equivalente k por unidad de volumen. Recordando que k y χ están relacionadas con la densidad δ de acuerdo con

$$k = \delta \chi \quad \text{ec. (4-14)}$$

y sabiendo que la masa total de muestra es:

$$m = AL\delta \quad \text{ec. (4-15)}$$

donde L representa la longitud de la muestra entonces, la ecuación (4-13) se puede expresar como

$$g\Delta m^* = \frac{\frac{1}{2} m \chi H^2}{L} \quad \text{ec. (4-16)}$$

donde basta conocer el valor del campo para calcular χ , pues m se mide sin campo y Δm^* se obtiene substrayendo m del valor de la masa aparente ($m + \Delta m^*$) de la ecuación (4-12), medida en presencia del campo.

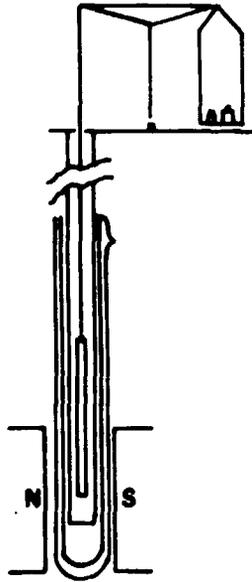


Fig. 4.5.1.1.- Representación esquemática de un equipo de Gouy.

La medición de H se puede calcular, pero en la práctica se prefiere calibrar el equipo con una sustancia estándar de susceptibilidad conocida, siempre que se pueda reproducir el campo con suficiente exactitud. En este caso, la susceptibilidad desconocida χ se obtiene de

$$\chi = \frac{\Delta m^* m_o}{\Delta m_o^* m \chi_o} \quad \text{ec. (4-17)}$$

El método de Gouy es relativamente sencillo y se puede utilizar con éxito en la práctica. Se tiene que tener cuidado cuando la muestra es una sustancia en polvo y se coloca en el tubo ya que se debe lograr un empaquetamiento uniforme en toda su extensión. Este método a pesar de su simplicidad, presenta el inconveniente de requerir una cantidad grande de muestra, y el de que, cuando las medidas se deben extender a temperaturas bajas, se deben tomar precauciones especiales para asegurar la homogeneidad de la temperatura.

4.5.2.- Método de Faraday

El método de Faraday se basa en la posibilidad de conseguir constancia del producto $H \nabla H$ en una región del espacio relativamente grande entre piezas polares diseñadas con este propósito. La muestra es pequeña, en general esférica, y de unos pocos milímetros de diámetro y como en el método de Gouy, se pesa con y sin campo, la fuerza total se expresa como

$$F_{tot} = kH \nabla HV \quad ec. (4-18)$$

Un tratamiento análogo aplicado en el método de Gouy, nos conduce también a la ecuación (4-18). La figura 4.5.2.1 muestra esquemáticamente un instalación para la medida de susceptibilidades por el método de Faraday. La ventaja de este método de requerir poca muestra, se compensa parcialmente por la necesidad de medir fuerzas magnéticas conmensurablemente pequeñas. El método de Faraday, es sin embargo, el método de investigación para susceptibilidad magnética por excelencia.

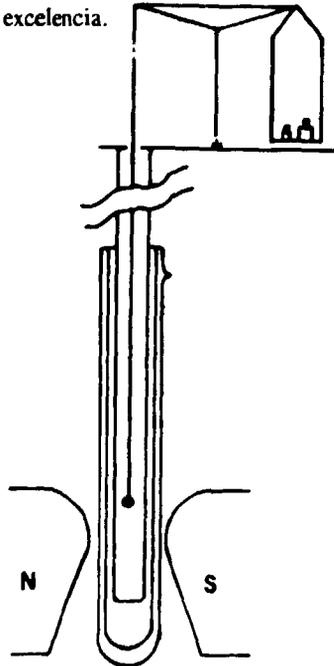


Fig. 4.5.2.1.- Representación esquemática de un equipo de Faraday.

6.- CORRECCIONES SISTEMATICAS

El estudio de las propiedades magnéticas de una sustancia requiere la medición de la susceptibilidad a diferentes temperaturas. En última instancia, el objeto de la medición es obtener la ecuación de estado de la magnetización, cuando la hay. Con este objeto, deben aplicarse correcciones sistemáticas a las medidas para eliminar las contribuciones ajenas a las del efecto objeto de estudio.

Como se discutió anteriormente, en toda sustancia hay una contribución diamagnética a la susceptibilidad, la cual debe ser descontada del resultado experimental si la sustancia es paramagnética, con el objeto de obtener el valor real del paramagnetismo. La contribución diamagnética se puede calcular con bastante exactitud, de tal modo que los resultados corregidos pueden interpretarse con confianza. Esto es válido si la sustancia no tiene impurezas ferromagnéticas. Es fácil entender que tales impurezas pueden enmascarar los resultados debido a que la susceptibilidad de una sustancia ferromagnética es en general varios órdenes de magnitud superior, de tal modo que, aún a concentraciones muy bajas, su efecto puede ser comparable al que se desea medir. Esta corrección es posible porque la magnetización de una sustancia ferromagnética se puede saturar, dejando de ser función del campo aplicado, a los valores habitualmente utilizados. Finalmente, cuando la muestra que se pretende medir está contenida en un recipiente, su contribución en este caso es muy simple, pues basta medir la magnetización del recipiente vacío y substraerla de las mediciones con muestra. En resumen, las principales correcciones que hay que aplicar a las medidas de susceptibilidad de una sustancia paramagnética son tres, a saber:

- 1).- corrección por diamagnetismo del recipiente
- 2.- corrección por diamagnetismo de la muestra
- 3.- corrección por efecto de impurezas ferromagnéticas.

Por supuesto, la última corrección puede no ser necesaria, pero aún esta conclusión, si se quiere estar seguro, requiere un mínimo número de medidas en diferentes campos. Dado que la corrección por diamagnetismo del recipiente es trivial, sólo vamos a discutir en algún detalle las otras dos.

Corrección por Diamagnetismo de la Muestra

La susceptibilidad diamagnética molar de un compuesto puro es aproximadamente igual a:

$$\chi_v^{(dia)} = \sum_i n_i \chi(A_i) + \sum_j n_j \chi(B_j) \quad \text{ec. (4-19)}$$

que se llama fórmula de Pascal, y en donde n_i es el número de átomos A_i de susceptibilidad atómica $\chi(A_i)$, y n_j el de elementos estructurales B_j de susceptibilidad $\chi(B_j)$. En el caso de compuestos iónicos, los términos estructurales desaparecen, y las susceptibilidades $\chi(A_i)$ son las correspondientes a los iones. Es importante notar que la principal contribución al diamagnetismo proviene de los electrones exteriores debido al mayor valor de los valores medios cuadráticos $\langle r^2 \rangle$ de los radios de cada electrón. Como consecuencia, el diamagnetismo cambia mucho con el estado de oxidación de un elemento.

Corrección por Efecto de Impurezas Ferromagnéticas

Esta corrección no está libre de objeciones, puesto que el ferromagnetismo de las impurezas depende de si éstas se originan en la muestra o no, o si se deben a contaminación con polvo atmosférico, que puede contener hierro en cantidades apreciables. El supuesto fundamental es que para los valores de campo magnético usuales en los métodos de Gouy y Faraday, la impureza ferromagnética está saturada, es decir, que su magnetización es máxima y ya no depende de H . La susceptibilidad paramagnética está dada en unidades de g/cm^3 . La susceptibilidad paramagnética k_{∞} se obtiene por extrapolación de la fórmula:

$$k_{\infty} = k_H + \frac{\alpha c \sigma_s}{H} \quad \text{ec. (4-20)}$$

en donde k_H es la susceptibilidad medida en el campo H , $\alpha = 1$ en el método de Faraday y $\alpha = 2$ en el de Gouy, c es la concentración de impureza ferromagnética en g/cm^3 , y σ_s , su magnetización específica de saturación. La ecuación (4-20) tiene la fórmula general:

$$k_{\infty} = k_H + \frac{b}{H} \quad \text{ec. (4-21)}$$

y dado que k_H y H son valores experimentales, dos pares de valores bastan para determinar k_{∞} y b . Es claro que la correlación será más precisa si se dispone de varios pares de valores de k_H y H , y los coeficientes k_{∞} y b de la ecuación (4-21) se determinan por mínimos cuadrados. Con la fórmula general

$$K = K_H + \frac{b}{H} + \frac{cd}{H^2} \quad \text{ec. (4-22)}$$

5.-RESONANCIA PARAMAGNETICA ELECTRONICA

La Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) es una técnica espectroscópica basada en la absorción de microondas por una sustancia paramagnética colocada en un campo magnético intenso. El paramagnetismo es la propiedad de ciertas sustancias de magnetizarse en presencia de un campo magnético en magnitud proporcional a éste. Dicha propiedad se asocia con los electrones no apareados de un material, de tal manera que sus momentos magnéticos (μ) no están cancelados. Ejemplos de estas sustancias son los radicales libre orgánicos y los formados por irradiación de cristales. Los iones de transición y lantánidos también presentan el fenómeno de paramagnetismo debido a que pueden tener electrones desapareados en la capa electrónica d y f, que se encuentra incompleta.

Para ilustrar este fenómeno consideraremos una molécula con un solo electrón desapareado; en este caso su espín S es igual a $\frac{1}{2}$, en ausencia de campo magnético todos los electrones desapareados de la muestra tienen la misma energía. Al aplicar un campo magnético H , la energía de interacción entre μ y H ($-\mu \cdot H$) es de tal forma que los espines se cuantifican tomando los dos valores posibles $m_s = \frac{1}{2}$ y $m_s = -\frac{1}{2}$. Estos dos estados no tienen ahora la misma energía y su diferencia crece proporcionalmente al campo magnético (figura 5.1). La energía correspondiente para cada uno de estos estados está dada por:

$$E_+ = E_0 + \frac{1}{2} g \beta H, \quad m_s = \frac{1}{2}$$

y

$$E_- = E_0 - \frac{1}{2} g \beta H, \quad m_s = -\frac{1}{2} \quad \text{ec. (5-1)}$$

en donde β es el magnetón de Bohr ($\beta = 9.274078 \times 10^{-21}$ ergio gauss⁻¹) y g es igual a 2.0023 para el electrón libre. De esta manera, la diferencia de energía entre los dos estados ($\Delta E = E_+ - E_-$) será:

$$\Delta E = g \beta H \quad \text{ec. (5-2)}$$

Es posible inducir transiciones entre los dos niveles por la aplicación de un campo electromagnético de frecuencia (ν) adecuada, es decir, tal que $h \nu = \Delta E$, en donde h es la constante de Planck ($h = 6.6256 \times 10^{-27}$ erg.s⁻¹). En el caso de un electrón libre en un campo magnético de ≈ 3200 gauss, esta condición se satisfará para microondas con una frecuencia de 9000 MHz. Este proceso de absorción selectiva de fotones de la energía dada por la ecuación (5-2), se denomina resonancia paramagnética electrónica.

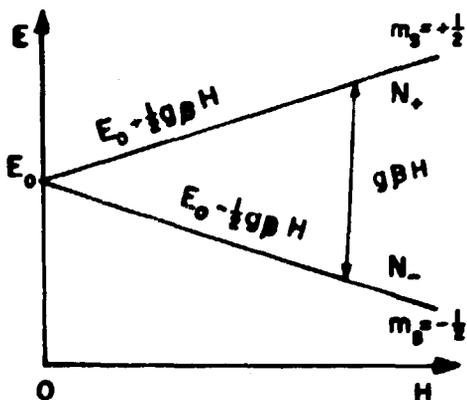


Fig. 5.1.- Efecto de un campo magnético sobre la energía de un electrón desapareado.

A.- Saturación y procesos de relajación

Las transiciones entre los dos estados de espín de una sustancia paramagnética dan lugar a procesos de absorción y de emisión de energía. Lo que se observa, usualmente, es una absorción neta de energía. Esto se debe a que en condiciones de equilibrio térmico el número de espines en el nivel inferior es mayor que el número de espines en el nivel superior en una proporción dada por el factor de Boltzmann:

$$\frac{N_+}{N_-} = \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right) \quad \text{ec. (5-3)}$$

donde N_+ y N_- son las poblaciones del nivel superior y del nivel inferior, respectivamente, y k es la constante de Boltzmann, igual a 1.380662×10^{-16} ergio kelvin⁻¹. A temperatura ambiente

y en un campo magnético de 3000 gauss $\frac{N_1}{N_2} = 1.001$, en consecuencia, el número de electrones que pueden absorber energía predomina ligeramente sobre el número de electrones que pueden emitirla. En esta diferencia se basa la espectroscopía de RPE.

Se podría suponer que la absorción neta de microondas por el sistema, tendería a igualar las poblaciones en los dos niveles, eliminando, de esta manera, la absorción de energía. Esta tendencia en realidad existe. Cuando una muestra es sometida a un campo electromagnético intenso (más fotones), la diferencia entre las poblaciones tiende a cero. En espectroscopía de RPE se denomina a esta condición saturación por microondas, y puede evitarse al disminuir la potencia de las microondas. La saturación de un espectro tiene el efecto de disminuir la amplitud de las líneas. Se pueden cometer errores importantes cuando se intenta estimar el número de centros paramagnéticos bajo condiciones de saturación. Sin embargo, bajo ciertas condiciones, no se observa el fenómeno de saturación; esto es, cuando los espines están en contacto con el medio (reservorio térmico), el cual tiende a restablecer el factor de Boltzmann mediante los diversos procesos de relajación.

Existen dos mecanismos principales mediante los cuales los espines del nivel superior regresan al inferior sin emitir radiación: relajación longitudinal o espín-red y relajación transversal o por interacción dipolo-dipolo. En el primer caso, los espines promovidos al nivel superior tienden a devolver parte de su energía al medio en forma de calor. La energía emitida simplemente aumenta la amplitud de la vibración térmica, lo cual corresponde a un aumento minúsculo de la temperatura de la muestra. La relajación longitudinal no ocurre de manera inmediata sino que está caracterizada por un tiempo de relajación T_1 , que aumenta al disminuir la temperatura. El segundo mecanismo de relajación se debe a la presencia de núcleos magnéticos en la muestra. La interacción del espín electrón con los momentos magnéticos de los núcleos reduce el tiempo de relajación. Una situación semejante ocurre en muestras muy concentradas en donde la interacción entre espines electrónicos proporciona un mecanismo de relajación. (Estos efectos generalmente se reúnen y describen para un tiempo de relajación T_2 .) En general, la reducción de los tiempos de relajación tiende a ensanchar las líneas de RPE.