

MAG-a  
A366  
c.1

ANALISIS ESTRUCTURAL DE ALGUNAS N-ALQUIL-ORTO-HIDROXI-  
NAFTALDIMINAS MEDIANTE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR DE PROTONES Y  
 $^{13}\text{C}$  Y LOS REACTIVOS DE DESPLAZAMIENTO LANTANIDOS

*T.T.  
a Zulema*

Tesis  
Entregada a la  
Universidad de Chile  
en cumplimiento parcial de los requisitos  
para optar al grado de  
Magister en Ciencias con Mención en Química

Facultad de Ciencias

por  
Sergio Eduardo Alegría Núñez

Abril, 1989

Director de Tesis: Doctor Juan Costamagna



Facultad de Ciencias

Universidad de Chile

**INFORME DE APROBACION**  
**TESIS DE MAGISTER**

Se informa a la Escuela de Posgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Magister presentada por el candidato

**Sergio Eduardo Alegría Núñez**

ha sido aprobada por la Comisión Informante de Tesis como requisito de tesis para el grado de Magister en Ciencias con Mención en Química, en el Examen de Defensa de Tesis rendido el día 20 de Abril de 1989.

Director de Tesis  
Dr. Juan Costamagna

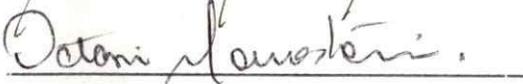


Comisión Informante de Tesis

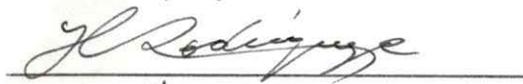
Dr. Guillermo González



Dr. Octavio Monasterio



Dr. Hernán Rodríguez



Dr. Alejandro Toro



## AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi querida esposa Nelly por su constante e incondicional apoyo durante el desarrollo de esta tesis. Agradezco al Doctor J. Costamagna por su excelente apoyo y supervisión y a mi amigo Prof. Armando Alvarado por sus correcciones y amistad. Agradezco al Dr. Fernando Zuloaga por las facilidades y oportunos consejos computacionales, sin los cuales hubiese sido difícil terminar este trabajo. Agradezco a los miembros del Grupo de Compuestos de Coordinación por sus provechosas discusiones y críticas, durante los seminarios de avance de esta tesis. Agradezco al Dr. Bruce Cassels por los espectros de RMP 300 MHz, tomados en Nueva York. Agradezco especialmente a mi amigo Melvynn Becerra por todos los espectros tomados por su intermedio en Bruker, Alemania y sus valiosos consejos. Agradezco a los innumerables amigos que con su oportuno apoyo me dieron la fuerza para seguir adelante. Finalmente agradezco a mi Padre Celestial por Su evangelio restaurado que me ha dado una armoniosa visión de la inmensidad de Su creación, la principal motivación para estudiar una pequeña parte de ella.



## INDICE DE MATERIAS

	PAG
<b>I. INTRODUCCION</b>	
1.1 ANTECEDENTES	1
1.2 SISTEMA EN ESTUDIO	4
1.3 PROBLEMATICA	7
1.4 OBJETIVOS	9
1.5 BREVE DESCRIPCION DE LA TESIS	10
<b>II METODOS DE ANALISIS</b>	11
2.1 RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR	11
2.2 REACTIVOS DE DESPLAZAMIENTO LANTANIDOS	19
2.2.1 GENERALIDADES	19
2.2.2 EQUILIBRIO QUIMICO DEL RDL CON LA BASE DE SCHIFF	22
2.2.3 ANALISIS CONFORMACIONAL MEDIANTE LA SIMULACION COMPUTARIZADA.	25
2.2.3.1 DETERMINACION DE LA ESTRUCTURA DEL COMPLEJO	25
2.2.3.2 DETERMINACION DEL EQUILIBRIO DE CONFORMEROS.	33

2.3	CALCULOS TEORICOS MEDIANTE METODO SEMI-EMPIRICO MINDO/3	37
2.3.1	OPTIMIZACION GEOMETRIA BASES DE SCHIFF.	38
2.3.2	PARAMETROS MOLECULARES TEORICOS.	39
<b>III.</b>	<b>PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>40</b>
3.1	OBTENCION Y CARACTERIZACION DE LOS ALDEHIDOS Y SUS BASES.	40
3.2	OBTENCION DE LOS ESPECTROS DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR DE ALTA RESOLUCION.	40
3.2.1	RESONANCIA MAGNETICA DE PROTONES.	40
3.2.2	RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR DE CARBONO 13.	41
3.3	DETERMINACION DEL DESPLAZAMIENTO LIMITE INDUCIDO POR EL LANTANIDO (DIL).	42
<b>IV.</b>	<b>RESULTADOS</b>	<b>43</b>
4.1	N-ALQUIL-1-HIDROXI-2-NAFTALDIMINAS.	45
4.1.1	ANALISIS DE LAS BASES DE SCHIFF RESPECTO A SU ALDEHIDO PRECURSOR MEDIANTE LA RESONANCIA MAGNETICA PROTONICA Y DE CARBONO 13.	45
4.1.2	EFFECTO DE LA VARIACION DEL SUSTITUYENTE ALQUILICO	

	SOBRE EL NITROGENO EN EL ESPECTRO DE RESONANCIA MAGNETICA PROTONICA.	54
4.1.3.	ANALISIS ESTRUCTURAL DEL COMPLEJO $\text{Eu}(\text{FOD})_3$ CON LAS N-ALQUIL-1-HIDROXI-2-NAFTALDIMINAS.	55
4.1.3.1	OPTIMIZACION DE LA POSICION DEL ION LANTANIDO.	57
4.1.3.2	OPTIMIZACION DE LA CONFORMACION DE LA RAMA $-\text{CH}=\text{NR}$	62
4.1.4	DETERMINACION DEL EQUILIBRIO DE CONFORMEROS DE LAS N-ALQUIL-1-HIDROXI-2-NAFTALDIMINAS EN EL COMPLEJO CON EL $\text{Eu}(\text{FOD})_3$ , MEDIANTE EL PROGRAMA MOLTO.	72
4.2	N-ALQUIL-2-HIDROXINAFTALDIMINAS.	75
4.2.1	ANALISIS DE LAS BASES DE SCHIFF RESPECTO A SU ALDEHIDO PRECURSOR.	75
4.2.2	EFFECTO DE LA VARIACION DEL SUSTITUYENTE ALQUILICO SOBRE EL NITROGENO EN LOS ESPECTROS DE RESONANCIA MAGNETICA PROTONICA	84
4.2.3	ANALISIS DE LA ESTRUCTURA DEL COMPLEJO $\text{Eu}(\text{FOD})_3$ CON LAS N-ALQUIL-2-HIDROXINAFTALDIMINAS.	86
4.2.3.1	OPTIMIZACION DE LA POSICION DEL ION LANTANIDO.	91
4.2.3.2	OPTIMIZACION DE LA CONFORMACION DE LA RAMA $-\text{CH}=\text{NR}$	94
4.2.4	DETERMINACION DEL EQUILIBRIO DE CONFORMEROS DE LAS N-ALQUIL-2-HIDROXINAFTALDIMINAS EN EL COMPLEJO CON EL $\text{Eu}(\text{FOD})_3$ , MEDIANTE EL PROGRAMA MOLTO.	96
4.3	N-ALQUIL-3-HIDROXI-2-NAFTALDIMINAS.	99

4.3.1	ANALISIS DE LAS BASES DE SCHIFF RESPECTO A SU ALDEHIDO PRECURSOR MEDIANTE LA RMP.	99
4.3.2	EFFECTO DE LA VARIACION DEL SUSTITUYENTE ALQUILICO SOBRE EL NITROGENO EN EL ESPECTRO DE RESONANCIA MAGNETICA PROTONICA.	108
4.3.3	ANALISIS DE LA ESTRUCTURA DEL COMPLEJO $\text{Eu}(\text{FOD})_3$ CON LAS N-ALQUIL-3-HIDROXI-2-NAFTALDIMINAS.	109
<b>v</b>	<b>DISCUSION Y CONCLUSIONES</b>	114
5.1	ANALISIS COMPARATIVO DE LOS TRES TIPOS DE ISOMEROS.	114
5.1.1	MEDIANTE LA RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.	114
5.1.2	ESTRUCTURA DEL COMPLEJO LANTANIDO-BASE DE SCHIFF	125
5.2	CONSIDERACIONES GENERALES.	133
5.3	RECOMENDACIONES.	137
	<b>BIBLIOGRAFIA.</b>	138
	<b>APENDICES</b>	143
	<b>APENDICE A. RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR DE CARBONO 13 Y PROTONES</b>	144
	<b>APENDICE B. OPTIMIZACION DE LA GEOMETRIA MEDIANTE PROGRAMA MINDO/3. VALORES DE ALGUNOS PARAMETROS MOLECULARES PROPORCIONADOS POR EL MISMO PROGRAMA PARA LA MOLECULA OPTIMIZADA.</b>	149
	<b>APENDICE C. EJEMPLO DE DETERMINACION EXPERIMENTAL</b>	

DEL DESPLAZAMIENTO LIMITE INDUCIDO POR EL LANTANIDO.	161
<b>APENDICE D. ALGUNOS RESULTADOS EXPERIMENTALES DEL USO DEL REACTIVO DE DESPLAZAMIENTO <math>\text{Eu}(\text{FOD})_3</math>.</b>	164
<b>APENDICE E. VARIACION DEL PARAMETRO DE AJUSTE <math>\Delta F</math> CON LOS ANGULOS <math>\Phi</math> Y <math>\Omega</math>. GRAFICOS TRIDIMENSIONALES.</b>	166
<b>APENDICE F. LISTADO PROGRAMAS DILCAL Y SR, USADOS EN LA DETERMINACION DE LA ESTRUCTURA DEL COMPLEJO <math>\text{Eu}(\text{FOD})_3</math>•BASE DE SCHIFF Y PROGRAMA MOLTO USADO EN LA DETERMINACION DEL EQUILIBRIO DE CONFORMEROS EN ESTE COMPLEJO.</b>	169

## LISTA DE FIGURAS

	PAG.
FIGURA 1-1 EQUILIBRIO TAUTOMERICO EN LAS N-ALQUIL-ORTO- HIDROXINAFTALDIMINAS	2
FIGURA 1-2 BASES DE SCHIFF ESTUDIADAS	4
FIGURA 1-3 SISTEMA $\text{Eu}(\text{FOD})_3 \bullet \text{BASE DE SCHIFF}$	5
FIGURA 1-4 ESTRUCTURA DEL REACTIVO DE DESPLAZAMIENTO LANTANIDO $\text{Eu}(\text{FOD})_3$	6
FIGURA 2-1 EQUILIBRIO TAUTOMERICO EN LAS N-ALQUIL 1-HIDROXI-2-NAFTALDIMINAS	15
FIGURA 2-2 DIAGRAMA DE MAGNETIZACION PARA EL GRUPO CH	18
FIGURA 2-3 ECUACION DE MCCONNELL Y ROBERTSON	20
FIGURA 2-4 ESQUEMA COMPLEJO $\text{Eu}(\text{FOD})_3$ CON N-ALQUIL-ORTO- HIDROXINAFTALDIMINAS. VARIABLES EC. MCCONNELL Y ROBERTSON.	27
FIGURA 2-5 ESQUEMA COMPLEJO $\text{Eu}(\text{FOD})_3$ CON N-ALQUIL-ORTO- HIDROXI NAFTALDIMINAS. VARIABLES USADAS EN PROGRAMA DILCAL.	30
FIGURA 2-6 ESQUEMA COMPLEJO $\text{Eu}(\text{FOD})_3$ CON N-ALQUIL-ORTO-	

HIDROXI NAFTALDIMINAS. VARIABLES PROGRAMA SR	31
<b>FIGURA 4-1</b> SISTEMA EN ESTUDIO	44
<b>FIGURA 4-2</b> DESACOPLAMIENTO ESPIN-ESPIN. 1-HIDROXI- 2-NAFTALDEHIDO Y N-SECBUTIL-1-HIDROXI- 2-NAFTALDIMINA. RESONANCIA MAGNETICA PROTONICA 300 MHZ.	46
<b>FIGURA 4-3</b> ESTRUCTURAS RESONANTES FORMA CETO-AMINA DE LAS N-ALQUIL-1-HIDROXI-2-NAFTALDIMINAS.	50
<b>FIGURA 4-4</b> ESPECTRO RMN 2D-INTERCORRELACIONADO CARBONO- HIDROGENO DEL 1-HIDROXI-2-NAFTALDEHIDO EN $CDCl_3$ .	52
<b>FIGURA 4-5</b> ESTRUCTURA COMPLEJO $Eu(FOD)_3 \cdot N$ -ALQUIL-1-HIDROXI- 2-NAFTALDIMINAS. OPTIMIZACION DE LA POSICION DEL ION EUROPIO. PROGRAMA DILCAL.	58
<b>FIGURA 4-6</b> VARIACION DEL PARAMETRO AF CON LA DISTANCIA LANTANIDO-OXIGENO.	59
<b>FIGURA 4-7</b> IMPEDIMENTOS A LA ROTACION EN LA RAMA -CHNR-	63
<b>FIGURA 4-8</b> OPTIMIZACION DE LA CONFORMACION RAMA -CHNR-. PROGRAMA SR.	64
<b>FIGURA 4-9</b> VARIACION DESPLAZAMIENTO INDUCIDO LIMITE (DIL) CON EL VOLUMEN EQUIVALENTE DEL SUSTITUYENTE ALQUILICO. N-ALQUIL-1-HIDROXI-2-NAFTALDIMINAS.	68
<b>FIGURA 4-10</b> VARIACION DESPLAZAMIENTO QUIMICO (DQ) GRUPO TERTBUTOLO DEL $Eu(FOD)_3$ CON EL VOLUMEN	

EQUIVALENTE SUSTITUYENTE ALQUILICO.	69
<b>FIGURA 4-11</b> EFECTO ANISOTROPICO DE ANILLOS NAFTALENICOS SOBRE GRUPO TERTBUTILO DEL EU(FOD) <sub>3</sub> .	70
<b>FIGURA 4-12</b> REGION AROMATICA, RESONANCIA MAGNETICA PROTONICA 100 MHZ, 2-HIDROXINAFTALDEHIDO Y N-ALQUIL-2- HIDROXINAFTALDIMINAS	76
<b>FIGURA 4-13</b> DESACOPLAMIENTO ESPIN-ESPIN DEL 2-HIDROXI- NAFTALDEHIDO. RESONANCIA MAGNETICA PROTONICA 300 MHZ.	80
<b>FIGURA 4-14</b> ESPECTRO RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR 2D-INTERCORRELACIONADO CARBONO-HIDROGENO. 2-HIDROXINAFTALDEHIDO.	82
<b>FIGURA 4-15</b> VARIACION DESPLAZAMIENTO QUIMICO (DQ) TERT- BUTILO DEL EU(FOD) <sub>3</sub> CON VOLUMEN EQUIVALENTE SUSTITUYENTE ALQUILICO DE LA BASE DE SCHIFF.	89
<b>FIGURA 4-16</b> PARAMETROS OPTIMIZACION POSICION ION EUROPIO Y CONFORMACION RAMA -CHNR-. N-ALQUIL-2-HIDROXI- NAFTALDIMINAS.	90
<b>FIGURA 4-17</b> VARIACION FUNCION SUAVIZADA DEL PARAMETRO AF CON DISTANCIA LANTANIDO-OXIGENO. N-ALQUIL-2- HIDROXINAFTALDIMINAS.	91
<b>FIGURA 4-18</b> CONFORMACION OPTIMA RAMA -CHNR-. DETERMINADA CON PROGRAMA SR.	95

<b>FIGURA 4-19</b>	REGION AROMATICA, RESONANCIA MAGNETICA PROTONICA 100 MHZ. 3-HIDROXI-2-NAFTALDEHIDO Y N-ALQUIL-3-HIDROXI-2-NAFTALDIMINAS	100
<b>FIGURA 4-20</b>	ESPECTRO RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR 2D-INTERCORRELACIONADO HIDROGENO-HIDROGENO. 3-HIDROXI-2-NAFTALDEHIDO.	103
<b>FIGURA 4-21</b>	ESPECTRO RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR 2D-INTERCORRELACIONADO CARBONO-HIDROGENO. 3-HIDROXI-2-NAFTALDEHIDO.	105
<b>FIGURA 4-22</b>	ESPECTRO RESONANCIA MAGNETICA PROTONICA 100 MHZ. N-PROPIL-3-HIDROXI-2-NAFTALDIMINA CON EU(FOD) <sub>3</sub> EN CDCL <sub>3</sub> .	110
<b>FIGURA 5-1</b>	BASES DE SCHIFF EN ESTUDIO. CORRESPONDE A LAS 1-HIDROXI-2-NAFTALDIMINAS (1,2HN), 2-HIDROXI- NAFTALDIMINAS (2,1) Y 3-HIDROXI-2-NAFTALDIMINAS (3,2HN).	115
<b>FIGURA 5-2</b>	VARIACION DEL DESPLAZAMIENTO QUIMICO DE LOS HIDROGENOS DEL GRUPO ALDEHIDO E HIDROGENO PUENTE, AL PASAR DEL ALDEHIDO A LA N-METIL-ORTO- HIDROXINAFTALDIMINA	117
<b>FIGURA 5-3</b>	REGION AROMATICA DEL ESPECTRO DE RESONANCIA MAGNETICA PROTONICA DE 200 MHZ. DE 1-HIDROXI- 2-NAFTALDEHIDO (1,2HN), 2-HIDROXINAFTALDEHIDO (2,1HN) Y 3-HIDROXI-2-NAFTALDEHIDO (3,2HN)	120

<b>FIGURA 5-4</b>	<b>EXPANSION DE LA SEÑAL DE RESONANCIA MAGNETICA PROTONICA DEL HIDROGENO 8 DEL 1-HIDROXI-2-NAFTALDEHIDO EN 60, 100 Y 200 MHz.</b>	<b>124</b>
<b>FIGURA 5-5</b>	<b>SISTEMA LANTANIDO-BASE DE SCHIFF.</b>	<b>127</b>
<b>FIGURA 5-6</b>	<b>EFFECTO ESTERICO EN EL COMPLEJO EU(FOD)<sub>3</sub> CON 1-HIDROXI-2-NAFTALDIMINAS (1,2HN), 2-HIDROXI-NAFTALDIMINAS (2,1) Y 3-HIDROXI-2-NAFTALDIMINAS (3,2HN).</b>	<b>129</b>
<b>FIGURA 5-7</b>	<b>VARIACION DESPLAZAMIENTO QUIMICO (DQ) TERT-BUTILO DEL EU(FOD)<sub>3</sub> CON EL VOLUMEN EQUIVALENTE DEL SUSTITUYENTE ALQUILICO UNIDO AL NITROGENO EN 1-HIDROXI-2-NAFTALDIMINAS (1,2HN), 2-HIDROXI-NAFTALDIMINAS (2,1).</b>	<b>130</b>
<b>FIGURA B-1</b>	<b>DISTANCIAS DE ENLACE EN ANGSTROMS, OBTENIDAS CON EL PROGRAMA MINDO/3 PARA LAS N-METIL-ORTO-HIDROXI-NAFTALDIMINAS</b>	<b>153</b>
<b>FIGURA B-2</b>	<b>ANGULOS DE ENLACE EN GRADOS, OBTENIDOS CON EL PROGRAMA MINDO/3 PARA LAS N-METIL-ORTO-HIDROXINAFTALDIMINAS</b>	<b>155</b>
<b>FIGURA C-1</b>	<b>DESPLAZAMIENTO INDUCIDO POR EU(FOD)<sub>3</sub> SOBRE HIDROGENOS AZOMETINICOS, 8 Y QUELADO. N-ISOPROPIL-1-HIDROXI-2-NAFTALDIMINA.</b>	<b>163</b>
<b>FIGURA E-1</b>	<b>GRAFICO DE LA FUNCION AF*1000, EN FUNCION DE</b>	

ANGULOS FI Y OMEGA. DISTANCIA EUROPIO-OXIGENO  
DE 3.2 Å. GEOMETRIA FORMA CETO-AMINA, N-METIL-  
1-HIDROXI-2-NAFTALDIMINA.

167

FIGURA E-2 GRAFICO DE LA FUNCION  $AF \cdot 1000$ , EN FUNCION DE  
ANGULOS FI Y OMEGA. DISTANCIA EUROPIO-OXIGENO  
DE 2.6 Å. GEOMETRIA FORMA CETO-AMINA, N-METIL-  
2-HIDROXINAFTALDIMINA.

168

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
<b>TABLA 4-1</b> DESPLAZAMIENTOS QUIMICOS, ESPECTROS DE RESONANCIA MAGNETICA PROTONICA DE LAS N-ALQUIL-1-HIDROXI-2-NAFTALDIMINAS Y SU ALDEHIDO PRECURSOR, EN PPM REFERIDOS AL TMS.	49
<b>TABLA 4.2</b> DESPLAZAMIENTO INDUCIDO LIMITE EXPERIMENTAL (DIL) PARA LAS N-ALQUIL-1-HIDROXI-2-NAFTALDIMINAS POR EL EU(FOD) <sub>3</sub> .	56
<b>TABLA 4-3</b> GEOMETRIA DEL COMPLEJO Eufod) <sub>3</sub> CON LAS N-ALQUIL-1-HIDROXI-2-NAFTALDIMINAS. OPTIMIZADA CON EL PROGRAMA DILCAL.	60
<b>TABLA 4-4</b> DESPLAZAMIENTO INDUCIDO LIMITE TEORICO PARA LAS DOS FORMAS TAUTOMERICAS DE LAS N-ALQUIL-1-HIDROXI- 2-NAFTALDIMINAS.	66
<b>TABLA 4-5</b> DETERMINACION EQUILIBRIO DE CONFORMEROS EN LAS N-ALQUIL-1-HIDROXI-2-NAFTALDIMINAS.	74
<b>TABLA 4-6</b> DESPLAZAMIENTOS QUIMICOS, ESPECTROS DE RESONANCIA MAGNETICA PROTONICA 100 MHZ DE LAS	

	N-ALQUIL-2-HIDROXINAFTALDIMINAS Y DE SU ALDEHIDO PRECURSOR, EN PPM REFERIDOS AL TMS.	78
<b>TABLA 4-7</b>	DIL LIMITE EXPERIMENTAL PARA LAS N-ALQUIL-2-HIDROXINAFTALDIMINAS CON EU(FOD) <sub>3</sub>	87
<b>TABLA 4-8</b>	DIL TEORICO DE LAS DOS FORMAS TAUTOMERICAS DE LAS N-ALQUIL-2-HIDROXINAFTALDIMINAS.	93
<b>TABLA 4-9</b>	DETERMIMACION EQUILIBRIO DE CONFORMEROS EN LAS N-ALQUIL-2-HIDROXINAFTALDIMINAS.	97
<b>TABLA 4-10</b>	DESPLAZAMIENTOS QUIMICOS RESONANCIA MAGNETICA PROTONICA DE LAS N-ALQUIL-3-HIDROXI-2-NAFTALDIMINAS Y SU ALDEHIDO PRECURSOR. EN PPM REFERIDOS AL TMS.	107
<b>TABLA 4-11</b>	DESPLAZAMIENTO INDUCIDO LIMITE EXPERIMENTAL RESIDUAL PARA LAS N-ALQUIL-3-HIDROXI-2-NAFTALDIMINAS CON EU(FOD) <sub>3</sub> .	112
<b>TABLA 5-1</b>	DESPLAZAMIENTOS QUIMICOS DE RESONANCIA MAGNETICA PROTONICA DE LAS N-METIL-ORTO-HIDROXI-NAFTALDIMINAS. EN PPM REFERIDOS AL TMS.	118
<b>TABLA 5-2</b>	DENSIDADES DE CARGA TEORICA Y DESPLAZAMIENTOS QUIMICOS PARA LOS ATOMOS DE CARBONO E HIDROGENO 6 Y 7.	123
<b>TABLA 5-3</b>	DENSIDADES DE CARGA TEORICAS POR MINDO/3 SOBRE LOS ATOMOS DE OXIGENO Y NITROGENO DE LAS N-METIL-ORTO- HIDROXINAFTALDIMINAS.	126

<b>TABLA 5-4</b>	OPTIMIZACION DE LA POSICION DEL ION EUROPIO, CON EL PROGRAMA DILCAL, EN EL COMPLEJO DE EU(FOD) <sub>3</sub> CON LAS N-ALQUIL-ORTO-HIDROXINAFTALDIMINAS, FORMA CETO-AMINA.	128
<b>TABLA A-1</b>	DESPLAZAMIENTOS QUIMICOS RESONANCIA MAGNETICA DE CARBONO 13. ORTO-HIDROXINAFTALDEHIDOS. EN PPM REFERIDOS A TMS INTERNO.	145
<b>TABLA A-2</b>	DESPLAZAMIENTOS QUIMICOS RESONANCIA MAGNETICA PROTONICA ORTO-HIDROXINAFTALDEHIDO. EN PPM REFERIDO A TMS INTERNO.	146
<b>TABLA A-3</b>	CONSTANTES DE ACOPLAMIENTO HIDROGENO-HIDROGENO, RESONANCIA MAGNETICA PROTONICA DE ORTO-HIDROXINAFTALDEHIDO. EN HERTZ.	147
<b>TABLA A-4</b>	PARAMETROS INSTRUMENTALES DEL ESPECTRO DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR 2-D HETERONUCLEAR CARBONO HIDROGENO DEL 3-HIDROXI-2-NAFTALDEHIDO QUE APARECE EN LA FIGURA 4-21	148
<b>TABLA B-1</b>	COORDENADAS EN ANGSTROMS (Å) OBTENIDAS POR OPTIMIZACION CON EL PROGRAMA MINDO/3. N-METIL-1-HIDROXI-2-NAFTALDIMINAS.	150
<b>TABLA B-2</b>	COORDENADAS EN ANGSTROMS (Å) OBTENIDAS POR OPTIMIZACION CON EL PROGRAMA MINDO/3. N-METIL-2-HIDROXINAFTALDIMINAS.	151
<b>TABLA B-3</b>	COORDENADAS EN ANGSTROMS (Å) OBTENIDAS POR	

	OPTIMIZACION CON EL PROGRAMA MINDO/3. N-METIL- 3-HIDROXI-2-NAFTALDIMINAS.	152
<b>TABLA B-4</b>	DENSIDADES DE CARGA TEORICAS OBTENIDAS CON EL PROGRAMA MINDO/3. N-METIL-ORTO-HIDROXI- NAFTALDIMINAS.	157
<b>TABLA B-5</b>	PARAMETROS MOLECULARES TEORICOS OBTENIDOS CON EL PROGRAMA MINDO/3. N-METIL-ORTO-HIDROXI- NAFTALDIMINAS.	158
<b>TABLA B-6</b>	DENSIDADES DE CARGA TEORICAS OBTENIDAS CON EL PROGRAMA MINDO/3. N-METIL-ORTO-HIDROXI- NAFTALDEHIDOS.	159
<b>TABLA B-7</b>	DENSIDADES DE CARGA TEORICAS OBTENIDAS CON EL PROGRAMA MINDO/3. ORTO-HIDROXINAFTALDEHIDOS Y FORMA ENOL DE N-METIL-ORTO-HIDROXI NAFTALDIMINAS	160
<b>TABLA C-1</b>	EJEMPLO DETERMINACION DESPLAZAMIENTO INDUCIDO POR EL REACTIVO DE DESPLAZAMIENTO $\text{EU}(\text{FOD})_3$ SOBRE HIDROGENOS AZOMETINICOS (CHNR), HIDROGENO 8 (H-8) E HIDROXILO (OH). N-ISOPROPIL-1-HIDROXI- 2-NAFTALDIMINA.	162
<b>TABLA D-1</b>	DESPLAZAMIENTO QUIMICO GRUPO TERTBUTILO DEL $\text{EU}(\text{FOD})_3$ CON N-ALQUIL-ORTO-HIDROXI NAFTALDIMINAS	164
<b>TABLA D-2</b>	VARIACION DESPLAZAMIENTO INDUCIDO LIMITE CON VOL. EQUIVALENTE. SISTEMA $\text{EU}(\text{FOD})_3$ -BASE DE SCHIFF.	165

## RESUMEN

Los complejos de los tres tipos de isómeros posibles de las N-alkil-ortohidroxi-naftaldiminas con los iones metálicos Cu(II) y Ni(II) muestran características magnetoquímicas y espectroscópicas muy diferentes. Esto incentivó la realización de un estudio comparativo de estos compuestos mediante el uso de los reactivos de desplazamiento lantánidos en resonancia magnética de protones.

Los resultados experimentales obtenidos en la determinación del desplazamiento inducido por el lantánido (DIL) muestran diferencias notables en el comportamiento de estos tres tipos de isómeros ante el reactivo de desplazamiento lantánido  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ . El DIL varía sistemáticamente con el sustituyente alquílico en las N-Alquil-1-hidroxi-2-naftaldiminas(1,2HN) y permanece invariante en las N-Alquil-2-hidroxi-naftaldiminas(2,1HN). Sin embargo las N-Alquil-3-hidroxi-2-naftaldiminas(3,2HN) reaccionan químicamente con el  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  en una aparente reacción de sustitución, impidiendo la determinación del DIL con estos isómeros.

Para determinar la estructura en solución del complejo de  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  con las dos primeras bases de Schiff se obtuvo la geometría optimizada de éstas

mediante el programa MINDO/3, luego se determinó la posición del ión europio que mejor reproducía el DIL experimental mediante el programa DILCAL, usando el modelo teórico de McConnell y Robertson.

No se encontró variación en la posición del ión europio con el grupo alquílico, en ninguno de los dos tipos de isómeros. Sin embargo existe una diferencia significativa en el ángulo Eu-O-C entre ellos, que sugiere la participación de distintos tipos de orbitales del oxígeno en la coordinación. Se determinó una diferencia de c.a. 0.4 Å en la distancia europio-oxígeno ( $R_{Ln-O}$ ) entre las 1,2HN ( $R_{Ln-O}=3.2\text{Å}$ ) y las 2,1HN ( $R_{Ln-O}=2.8\text{Å}$ ).

Mediante el programa SR, una variante del programa DILCAL mencionado, se determinó la conformación de la rama -CH=NR en estas bases de Schiff. Este análisis fue necesario, puesto que, no se encontró ajuste entre el DIL teórico y experimental sin sacar la rama -CH=NR del plano del naftaleno. Esto implica que la coordinación con el ión europio produce el rompimiento del puente de hidrógeno intramolecular existente en estos compuestos.

No se encontró variación de la posición de esta rama con el sustituyente alquílico, resultando que, la conformación óptima de esta rama corresponde a la posición con menos impedimento estérico entre sustrato y reactivo de desplazamiento lantánido. El ajuste de los hidrógenos de esta rama fue posible al considerar en el cálculo la contribución de los tautómeros ceto-amina y enol-imina de la base de Schiff. Fue posible determinar el

equilibrio tautomérico de las bases de Schiff, en el complejo con el lantánido, usando el programa MOLTO.

Con el objeto de completar este estudio, se usó la resonancia magnética protónica y de Carbono 13 de estos compuestos para estimar la influencia de la distribución de carga electrónica en el comportamiento de estos tres tipos de isómeros ante el  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ . Para esto se hizo la asignación completa de los espectros de resonancia magnética de protones y  $^{13}\text{C}$  de estos compuestos, utilizando técnicas tradicionales y bidimensionales.

Se compararon los desplazamientos químicos con cálculos teóricos de densidades de carga obtenidos con MINDO/3 en la optimización de la geometría de las bases de Schiff. Este programa proporcionó, además, valores teóricos de calores de formación que confirman las mediciones con MOLTO del equilibrio tautomérico en estos tres tipos de isómeros y datos publicados en la literatura. Asimismo los valores de momentos dipolares obtenidos con él concuerdan con el efecto de la polaridad del solvente sobre el equilibrio tautomérico en el sustrato libre.

Del análisis comparativo realizado mediante estos tres métodos se concluye que el comportamiento disímil de los tres tipos de isómeros ante el  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  se debe a efectos estéricos entre estas iminas y los ligantes fod del europio, que varían las propiedades magnéticas de pseudo contacto y coordinativas del europio en el complejo lantánido-base de Schiff.

## ABSTRACT

Complexes of all three possible isomers of N-Alkyl-orto-hydroxy-naphthalaldimines with metal ions Cu(II) and Ni(II) show very different magnetochemical and spectroscopic characteristics, this motivated the realization of a comparative study of these compounds through lanthanide shift reagent (LSR) method in proton magnetic resonance.

Experimental results obtained through the determination of lanthanide induced shift (LIS) show a very different behavior between the only three kind of isomer when interacting with LSR  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ . LIS varies systematically with alkyl substituent on nitrogen in N-Alkyl-1-hydroxy-2-naphthalaldimine (1,2HN), but it shows no variation in N-Alkyl-2-hydroxynaphthalaldimine (2,1HN). However, N-Alkyl-3-hydroxy-2-naphthalaldimine reacts chemically with  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ . It is an apparent substitution reaction. This hindered LIS determination with this isomer.

Optimized geometry of these Schiff bases were obtained with MINDO/3. Europium ion position in lanthanide-substrate complex, that fitted better experimental LIS, was determined with DILCAL program, using McConnell and Robertson theoretical model.

No variation of Europium position with alkyl substituent was found for both kind of isomer. However, Eu-O-C angle values suggest that different kind of oxygen orbital are participating in coordination with europium. A difference of c.a. .4 Å in europium-oxygen distance ( $R_{Ln-O}$ ) between 1,2HN ( $R_{Ln-O}=3.2\text{\AA}$ ) and 2,1HN ( $R_{Ln-O}=2.8\text{\AA}$ ) was determined.

Conformation of -CH=NR branch in these Schiff bases was determined with SR program, an adaptation of already mentioned DILCAL program. It was possible to fit theoretical with experimental LIS only when -CH=NR branch was taken out of naphthalene plane. This implies that intramolecular hydrogen bridge existing in free compounds is broken when they are coordinated to europium.

-CH=NR branch optimized position did not change with alkyl substituent. Its final position was always that with least steric hindrance between substrate and lanthanide shift reagent. This branch hydrogens LIS fitting was only possible when contribution of keto-amine and enol-imine tautomers was considered. Tautomeric equilibrium in lanthanide-Schiff base complex was determined with MOLTO program.

In order to complete this work, carbon 13 and proton magnetic resonance spectra of these compounds were obtained and studied to estimate electronic charge distribution influence in these three kind of isomer in its

behavior with  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ . A complete assignment of  $^{13}\text{C}$  and proton nuclear magnetic spectra was done. Traditional and bidimensional nuclear magnetic resonance were used to accomplish this goal.

Chemical shifts were compared with theoretical values of charge densities obtained with MINDO/3. Theoretical values of heat of formation for these isomers given by this program qualitatively agree with bibliography and MOLTO data about tautomeric equilibrium. Furthermore, dipole moments obtained with MINDO/3 agree with solvent polarity influence on free substrate tautomeric equilibria.

According to this three methods comparative study, the different behavior of this three kind of isomer when interacting with  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  is due mainly to steric effects between these Schiff bases and europium fod ligands. This interaction changes magnetic pseudo contact and coordinative properties of europium, when lanthanide-Schiff base complex is formed.

# I. INTRODUCCION

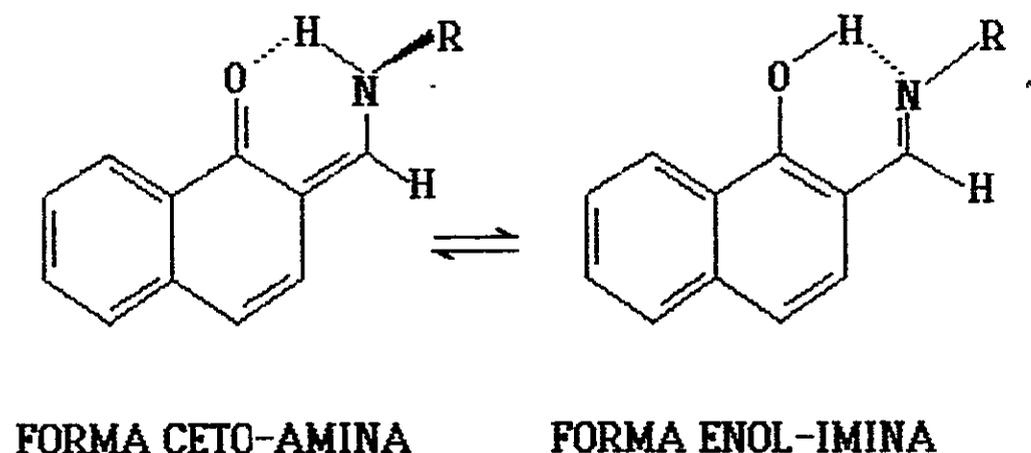
## 1.1 ANTECEDENTES

Las bases de Schiff forman parte de varios procesos vitales en el organismo de los seres vivos<sup>1</sup>, ya sea participando directamente o formando complejos con iones metálicos<sup>2</sup>.

Las bases de Schiff derivadas de los orto-hidroxi-naftaldehidos (fig. 1-1) presentan dos aspectos interesantes adicionales a las bases de Schiff simples: Primero, el anillo quelato que se forma, debido al puente de hidrógeno entre los átomos de oxígeno y nitrógeno, favorece la existencia de un equilibrio tautomérico entre las especies ceto-amina y enol-imina; en la figura 1-1 se muestra este equilibrio para uno de los isómeros. Segundo, el grupo OH es un centro adicional de coordinación ante un ión metálico, lo que cambia totalmente las propiedades coordinativas de estos compuestos.

Algunas de estas bases de Schiff fueron estudiadas extensamente por autores como G. Dudek<sup>3</sup>, D. Nonhebel<sup>4</sup> y otros<sup>5</sup>. Ellos analizaron

principalmente el equilibrio tautomérico presente en estos sistemas, mediante la resonancia magnética nuclear de protones. Para ello utilizaron el acoplamiento espín-espín hidrógeno-hidrógeno entre el N-H y el hidrógeno azometínico e hidrógeno-nitrógeno 15, del grupo  $^{15}\text{N-H}$ , presente en el tautómero ceto-amina. Además confirmaron estos resultados con espectroscopía UV<sup>6</sup>, estudiando el efecto de solventes próticos y no próticos, y la influencia de la polaridad del medio. Encontraron un marcado efecto del aumento de la polaridad del solvente en la estabilización de la especie ceto-amina.



**FIGURA 1-1** EQUILIBRIO TAUTOMERICO EN LAS N-ALQUIL-ORTO-HIDROXINAFTALDIMINAS.

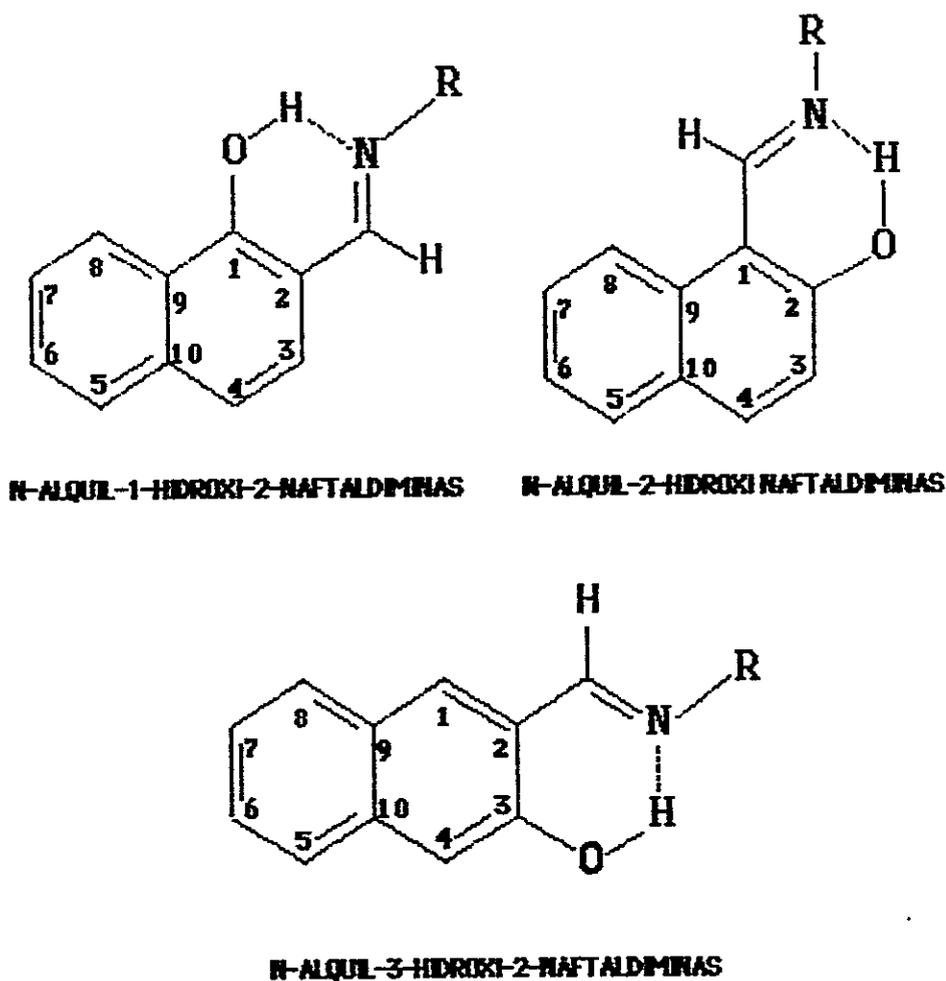
Los complejos de las N-alkil-orto-hidroxi-naftaldiminas con algunos iones metálicos de la primera serie de transición, como Ni(II) y Cu(II), muestran propiedades espectroscópicas y magnetoquímicas muy diferentes entre los tres tipos de isómeros que se muestran en la figura 1-2.<sup>7</sup> Este hecho motivó la realización de un estudio comparativo de estas bases de Schiff mediante la resonancia magnética nuclear y el análisis de sus propiedades coordinativas ante un ión lantánido, que permite a la vez estudiar la estructura del complejo en solución si se usa un reactivo de desplazamiento lantánido (RDI), del tipo  $\alpha, \beta$ -dicetonato, en este análisis.

No se encuentran mayores antecedentes en la literatura acerca de estudios de este tipo de bases de Schiff mediante el uso de los reactivos de desplazamiento lantánidos. Sin embargo, Benassi y col. usaron el  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  y un método computacional para determinar la conformación del grupo aldehído en algunos naftaldehídos monosustituídos.<sup>8</sup>

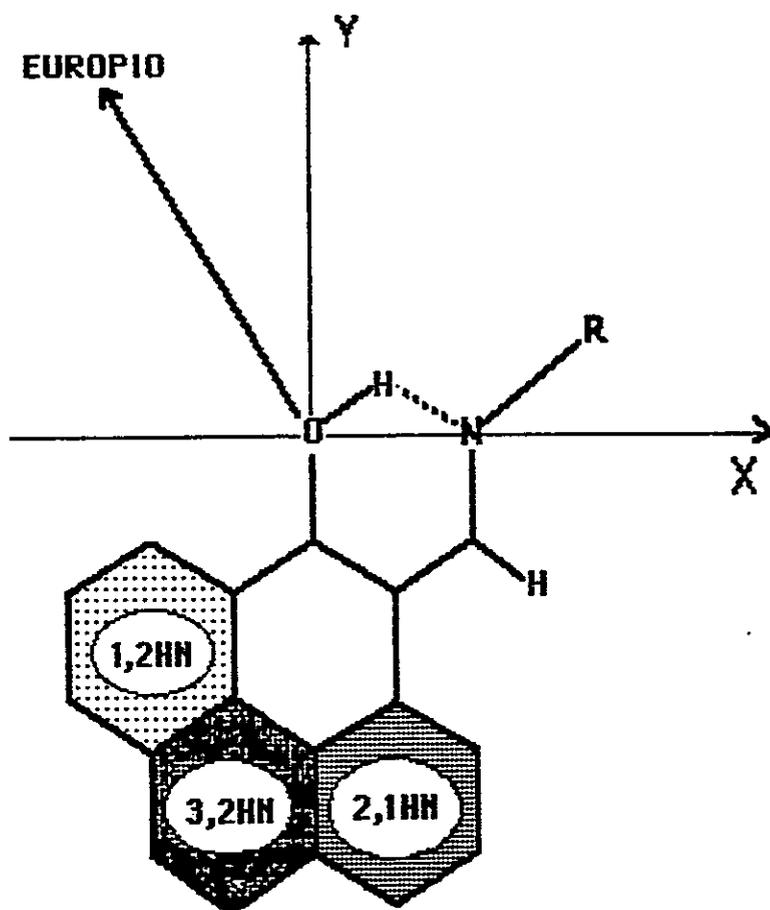
Existe un estudio reciente de complejos entre iones lantánidos y bases de Schiff tipo macrociclo<sup>9</sup> donde estos iones no presentan efectos de pseudocontacto. La existencia de esta propiedad de los lantánidos en el estudio con las bases de Schiff derivadas de los ortohidroxinaftaldehídos permite estudiar, mediante el análisis estructural del complejo formado con estas iminas, el comportamiento del lantánido ante un sistema con una gran variedad estructural.

## 1.2 SISTEMA EN ESTUDIO

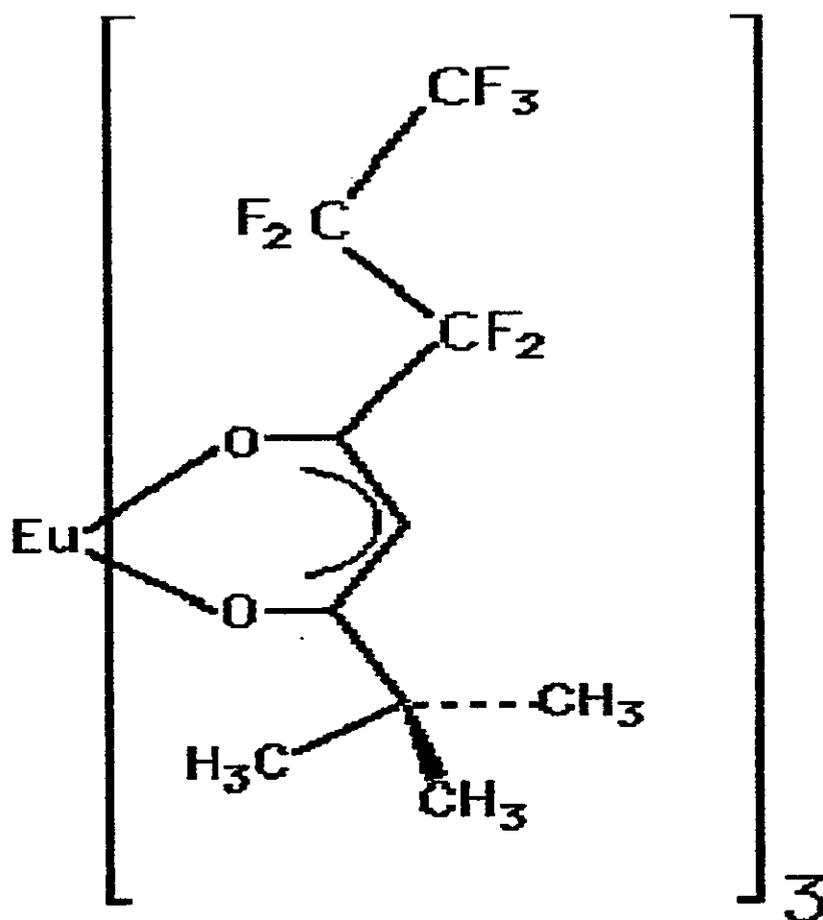
Para este estudio se han seleccionado las bases de Schiff derivadas de la condensación de **1-Hidroxi-2-Naftaldehido**, de **2-Hidroxinaftaldehido** y de **3-Hidroxi-2-Naftaldehido** con **Metilamina**, **Etilamina** e **Isopropil Amina**. En la figura 1-2 se muestran los tres tipos de bases de Schiff, donde el grupo **R** corresponde a los sustituyentes alquílicos metilo, etilo e isopropilo.



**FIGURA 1-2** BASES DE SCHIFF ESTUDIADAS.



**FIGURA 1-3** SISTEMA  $\text{EU}(\text{FOD})_3$  • BASE DE SCHIFF. La figura muestra los tres tipos de isómeros estudiados, en una conformación que visualiza los cambios estructurales como una variación en la posición del anillo no sustituido del naftaleno.



**FIGURA 1-4** ESTRUCTURA DEL REACTIVO DE DESPLAZAMIENTO LANTANIDO  
 $\text{Eu}(\text{FOD})_3$

Los átomos se identificarán según la nomenclatura IUPAC como se muestra en la figura 1-2, pero en el análisis estructural con el reactivo de desplazamiento lantánido  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  se mostrarán los tres isómeros en la conformación de la figura 1-3 para visualizar los cambios estructurales como una variación en la posición del anillo no sustituido del naftaleno.

En la figura 1-4 se muestra el reactivo de desplazamiento lantánido Tris-1,1,1,2,2,3,3-heptafluor-7,7-dimetilocta-4,6-dionato de Europio(III),  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ . Este reactivo probó ser lo suficientemente ácido como para coordinarse con estas especies aromáticas. La efectividad del  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  como reactivo de desplazamiento con las bases de Schiff de este estudio se comprobó experimentalmente en ensayos previos a este trabajo. Puesto que no se encontraron antecedentes específicos en la literatura.

### 1.3 PROBLEMÁTICA

El estudio con el reactivo de desplazamiento lantánido presenta, en principio, dos problemas: Para determinar la estructura en solución se debe asignar las señales del espectro a cada hidrógeno, para así cuantificar el desplazamiento inducido por el lantánido sobre cada uno, lo que no es una tarea fácil debido a la complejidad de la región aromática del espectro en 60 y 100 MHz, y además, el reactivo de desplazamiento puede producir cambios conformacionales en el sustrato, al coordinarse a éste.

El primer problema se solucionó usando espectrómetros de resonancia magnética de protones de 300, 250 y 200 MHz, con los cuales se obtuvieron espectros de primer orden, asignando las señales del espectro mediante técnicas de doble irradiación. El segundo problema, los cambios conformacionales inducidos por el reactivo de desplazamiento sobre el sustrato, no afecta la finalidad comparativa de este trabajo sino que únicamente impediría hacer inferencias directas de la conformación del sustrato libre. Aun más, el análisis de estos cambios en el complejo lantánido-base de Schiff aumentan la cantidad de información posible de obtener en este trabajo.

En este estudio se constató que las N-Alquil-3-Hidroxi-2-Naftaldiminas reaccionan químicamente con el reactivo de desplazamiento  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ , impidiendo su estudio por el efecto de pseudocontacto. En consecuencia, se analizará la estructura del complejo Lantánido-base de Schiff del  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ , mediante el uso la ecuación de MacConnell y Robertson<sup>10</sup>, sólo con las N-Alquil-1-Hidroxi-2-Naftaldiminas y las N-Alquil-2-Hidroxi-naftaldiminas, las cuales actúan realmente como ligantes monodentados ante el europio, permitiendo así usar este método.

## 1.4 OBJETIVOS

En este trabajo se determinó y se analizó la estructura del complejo formado con estos tres tipos de isómeros y el reactivo de desplazamiento lantánido  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ . Con el objeto de explicar el comportamiento disímil de estos isómeros ante el Europio se estudiaron sus espectros de resonancia magnética de  $^{13}\text{C}$  y protones. Con el programa MINDO/3 se obtuvo la geometría optimizada de las bases de Schiff, puesto que ésta no ha sido determinada y es necesaria para realizar el estudio conformacional con el reactivo de desplazamiento lantánido. El MINDO/3 además proporciona valores teóricos de algunos parámetros moleculares como densidades de carga electrónica en cada átomo, calores de formación y momentos dipolares. Estos parámetros moleculares se correlacionan con los parámetros espectrales de resonancia magnética nuclear en el análisis de los resultados y en la discusión final, capítulos IV y V de esta tesis.

El objetivo primario de este trabajo es dar una explicación, en base a los resultados de los métodos experimentales y teóricos, de las diferencias y similitudes en el comportamiento de los tres tipos de isómeros de las N-Alquil-ortohidroxinaftaldiminas ante el reactivo de desplazamiento lantánido  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ . Sin embargo, en el camino hacia esta meta se cumplieron algunos objetivos secundarios importantes, como la realización de la asignación completa de los espectros de resonancia magnética de  $^{13}\text{C}$  y protones, además se realiza un análisis crítico del uso del reactivo de

desplazamiento  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  con este tipo de sustrato.

## 1.5 BREVE DESCRIPCION DE LA TESIS

Para lograr el objetivo de esta tesis se han desglosado los resultados según los tres métodos de análisis utilizados: El análisis de los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de Protones y de Carbono 13; el Análisis Estructural mediante el uso del reactivo de desplazamiento lantánido  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  y los cálculos teóricos de densidades de carga y otros parámetros moleculares mediante el programa semi-empírico de cálculo por Teoría de Orbitales Moleculares, MINDO/3. Discutiendo en forma separada el comportamiento de cada tipo de isómero para finalmente analizar comparativamente el comportamiento disímil de estos tres tipos de isómeros. Todo esto en base a los resultados de ambos métodos experimentales y los cálculos hechos con el programa MINDO/3.

## 2.1 RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR

Las aplicaciones de la resonancia magnética nuclear (RMN) en el campo del análisis químico son innumerables, abarcando el análisis cualitativo y cuantitativo, desde la identificación sistemática de compuestos químicos hasta la determinación de mecanismos de reacción.<sup>11</sup>

En este trabajo se utilizarán los parámetros espectrales del desplazamiento químico (DQ) y las constantes de acoplamiento espín-espín (J).

El **desplazamiento químico** se puede relacionar con las densidades electrónicas en el núcleo observado y con la geometría molecular, si consideramos los efectos espaciales dipolo-dipolo y corrientes electrónicas anisotrópicas<sup>12</sup>.

En la **Resonancia Magnética Nuclear de Carbono 13** se han encontrado buenas correlaciones entre los desplazamientos químicos (DQ) y las densidades de carga teórica (DC), encontrándose una relación lineal, del tipo

$$DQ = K(DC)$$

Ec. 2-1

para muchos compuestos alifáticos y aromáticos.<sup>13</sup> Sin embargo para este núcleo no son importantes los efectos anisotrópicos, como en el caso de protones.

Mediante la **Resonancia Magnética Nuclear de Protones** es posible correlacionar el desplazamiento químico de los protones con las densidades de carga electrónica teórica de los carbonos vecinos a éstos sólo en algunos casos. Este hecho se debe a la gran influencia de los efectos espaciales dipolo-dipolo y efectos anisotrópicos, que en su mayoría no son cuantificables.<sup>14</sup>

Las **constantes de acoplamiento espín-espín** se producen debido a una interacción de los momentos magnéticos de los núcleos a través de los electrones de enlace y dependen de la longitud u orden de enlace y la geometría de los enlaces involucrados.<sup>15</sup>

En la **Resonancia Magnética** de  $^{13}\text{C}$ , generalmente, se usan las constantes de acoplamiento sólo cualitativamente, ya que se necesita desacoplar  $^{13}\text{C}$  de protones para aumentar la sensibilidad de la técnica mediante el efecto Overhauser,<sup>16</sup> sin embargo puede conservarse este efecto eliminando la irradiación de desacoplamiento sólo en el instante de la recepción de la señal observada, quedando así constantes de acoplamiento

residuales en el espectro que ayudan en la asignación de las señales del espectro, pero cuya magnitud está alterada.

En este trabajo sólo se registraron los espectros de resonancia magnética de  $^{13}\text{C}$  desacoplados, por lo que se utilizarán únicamente los desplazamientos químicos de los carbonos.

Sin embargo en la resonancia magnética nuclear de **protones (RMP)** las constantes de acoplamiento hidrógeno-hidrógeno pueden dar mucha información de la estructura de la molécula, ya que éstas pueden correlacionarse con las longitudes u ordenes de enlace y los ángulos tricéntricos y ángulos torsionales o dihédricos.<sup>16</sup>

En los compuestos aromáticos se correlacionan la variación de las constantes de acoplamiento  $^3\text{J}$  ( $\Delta\text{J}$ ), con los ordenes de enlace teórico  $\Pi$  ( $\Delta\text{P}$ ) carbono-carbono mediante la expresión:

$$\Delta\text{J} = k (\Delta\text{P})$$

Ec. 2-2

Aunque esta relación no tiene una base teórica rigurosa, se justifica indirectamente por la relación que se ha encontrado entre  $^3\text{J}$  y la longitud de enlace Carbono-Carbono.<sup>17</sup>

Las dependencias angulares de  $\text{J}$  no se aplican en este estudio ya que el

sistema es básicamente plano, debido a los anillos del naftaleno y a la hibridación  $sp^2$  del carbono del grupo imino en ambos tautómeros.

El patrón de acoplamiento de las señales permite asignarlas en sistemas con átomos vecinos acoplados entre sí. Esto se puede realizar haciendo un análisis de primer orden o pseudo primer orden, considerando sólo el número e intensidad de las señales. También se pueden asignar las señales del espectro de resonancia empíricamente, mediante un experimento de desacoplamiento espín-espín, cuando el sistema de espines es más complejo.

Un experimento típico de desacoplamiento consiste en irradiar una señal acoplada, con un campo fuerte de radio frecuencia, mientras se observa la simplificación del resto del espectro debido a la anulación de la interacción magnética de espín de este núcleo con sus vecinos.<sup>18</sup>

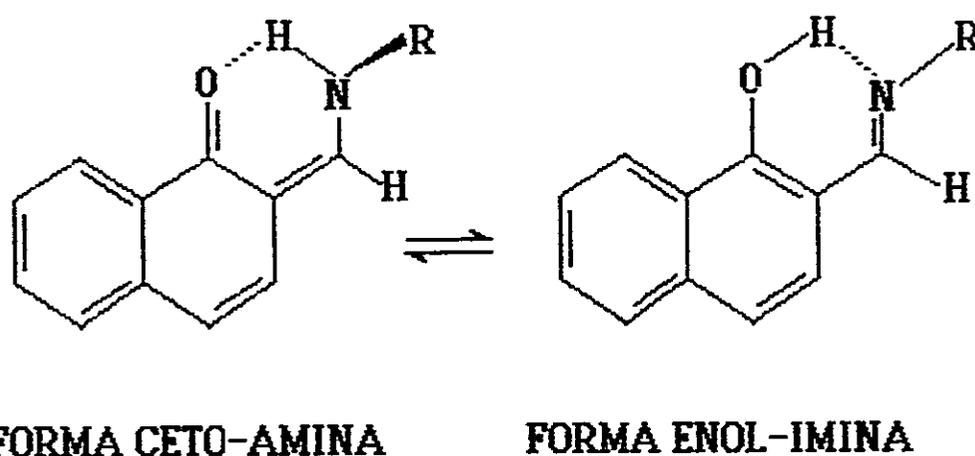
La **Resonancia Magnética Nuclear** puede ser aplicada al estudio de procesos dinámicos, si estos afectan los parámetros espectrales de los núcleos observados.

Cuantitativamente los parámetros de dos núcleos en un proceso de intercambio rápido se promediarán, dando un sólo parámetro observable, cuya magnitud está dada por la expresión <sup>19</sup>

$$P = w_A P_A + w_B P_B$$

Ec. 2-3

donde  $w_A$  es la fracción molar del núcleo A y  $w_B$  es la fracción molar del núcleo B y  $P_A$  y  $P_B$  son sus respectivos parámetros, observables cuando no hay intercambio. A y B pueden corresponder a un mismo núcleo en dos configuraciones distintas que están en equilibrio rápido. Esto es lo que sucede con el hidrógeno quelado de las bases de Schiff estudiadas, ya que tendrá distintos desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento en los dos tautómeros que se muestran en la figura 2-1, para las N-Alquil-1-hidroxi-2-naftaldiminas, como ejemplo.



**FIGURA 2-1.** EQUILIBRIO TAUTOMERICO EN LAS N-ALQUIL-1-HIDROXI-2-NAFTALDIMINAS.

Usando la ecuación 2-3, estos parámetros quedan dados por las siguientes expresiones:

$$\Delta\nu_{\text{obs}} = w_{\text{ceto}}\Delta\nu_{\text{ceto}} + w_{\text{enol}}\Delta\nu_{\text{enol}} \quad \text{Ec. 2-4}$$

$$J_{\text{obs}} = w_{\text{ceto}}J_{\text{ceto}} + w_{\text{enol}}J_{\text{enol}} \quad \text{Ec. 2-5}$$

para el desplazamiento químico observado ( $\Delta\nu_{\text{obs}}$ ) y la constante de acoplamiento observado ( $J_{\text{obs}}$ ). Es importante notar que sólo en la forma ceto-amina hay acoplamiento entre el protón quelado y el protón azometino. Asignando los valores límites de los parámetros de las especies en equilibrio se puede obtener directamente el valor de la constante de equilibrio tautomérico.

Este método es aplicable cuando se usa la constante de acoplamiento entre el hidrógeno quelado y el hidrógeno azometino, para estimar el equilibrio tautomérico, si, y sólo si, el intercambio del hidrógeno quelado entre los átomos de oxígeno y nitrógeno, en la especie ceto-amina, no implica un desacoplamiento de éste. En este sistema se espera que esto no suceda, debido a la fuerza y ordenamiento del enlace intramolecular en estas bases de Schiff. La fuerza de esta interacción ha sido demostrada por el gran desplazamiento químico del protón quelado a bajo campo y su leve dependencia de la concentración.<sup>20</sup> Sin embargo, la influencia del medio en el ordenamiento de este hidrógeno durante el intercambio de éste entre ambos átomos participantes en el puente no ha sido sistemáticamente

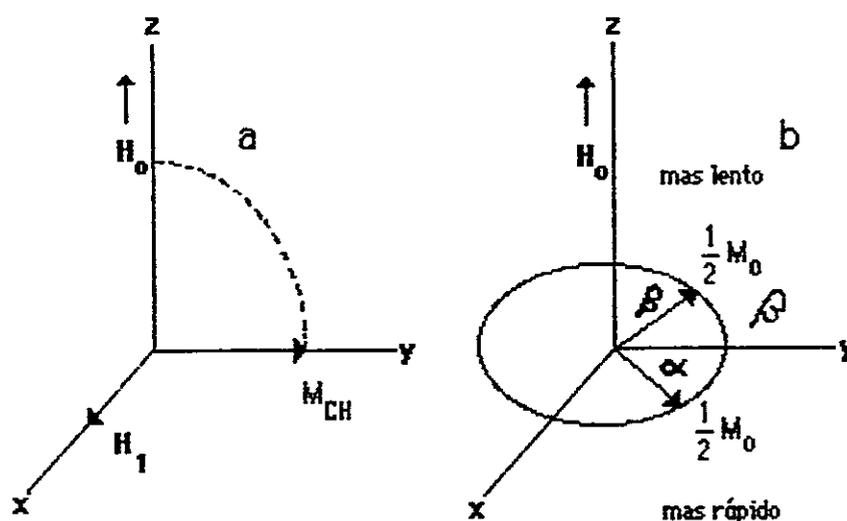
estudiada.<sup>21</sup>

Actualmente es posible obtener mayor y mejor información mediante los espectros de **resonancia magnética nuclear bidimensional, RMN 2D**. A continuación se describirá brevemente la aplicación de estas nuevas técnicas. Los aspectos teóricos y técnicos han sido ampliamente explicados en la literatura.<sup>22</sup>

Existen varios tipos de espectros de resonancia magnética nuclear bidimensional, sin embargo todos ellos se basan en el mismo principio. Para ilustrarlo se usará el modelo clásico, considerando la magnetización como un vector que gira (precesa) en torno al eje Z, coincidente con el campo magnético principal y la irradiación de la muestra se efectúa con una onda de radiofrecuencia en forma de pulso que saca al vector magnetización del eje principal. El ángulo de desfase dependerá del ancho del pulso. Ver figura 2-2a.

El desplazamiento químico está asociado al componente Z del vector magnetización, luego cuando la muestra se irradia con un pulso de ancho tal que la magnetización se desfase en  $90^\circ$  y se deja relajar libremente, su magnitud decaerá gradualmente hacia el eje Z en el tiempo, dependiendo del tiempo de relajación espín-red y espín-espín de cada núcleo. Sin embargo en el eje Y se producirán desfases que dependerán exclusivamente de las constantes de acoplamiento espín-espín. Ver figura 2-2b. Luego, si al sistema de espines en estas circunstancias se le aplica un conjunto

apropiado de pulsos, se podrá obtener en el detector una señal de resonancia que dependerá exclusivamente de las constantes de acoplamiento. Estas señales pueden asociarse al desplazamiento químico de los núcleos respectivos.



**FIGURA 2-2** DIAGRAMA DE MAGNETIZACION DEL GRUPO CH. a) Magnetización de un grupo CH desfasado por un pulso de  $90^\circ$  a una posición a lo largo del eje y de sistema de referencia rotatorio. b) Divergencia de los vectores de magnetización de  $^{13}\text{C}$  asociados con protones con espines  $\alpha$  y  $\beta$ , después de un corto tiempo.

En los espectros RMN 2D-J resueltos se tiene en un eje el desplazamiento químico y en el otro la constante de acoplamiento, en el plano aparecen cortes transversales de la señal de resonancia acoplada. En los espectros

intercorrelacionados (COSY) se tiene en ambos ejes desplazamiento químico, del mismo núcleo, si es homonuclear (HOMO), o distinto si es heteronuclear (HETERO), en el plano aparecen cortes transversales de una función del acoplamiento homo o heteronuclear, respectivamente.<sup>22</sup>

El espectro RMN-2D INTERCORRELACIONADO HOMONUCLEAR permite asignar directamente las señales de átomos de hidrógeno que estén interactuando en una molécula, ver como ejemplo la figura 4-20 en el capítulo IV. El espectro RMN-2D INTERCORRELACIONADO HETERONUCLEAR, permite realizar esta misma asignación con los átomos de carbono e hidrógeno, ver figura 4-21, en el capítulo IV.

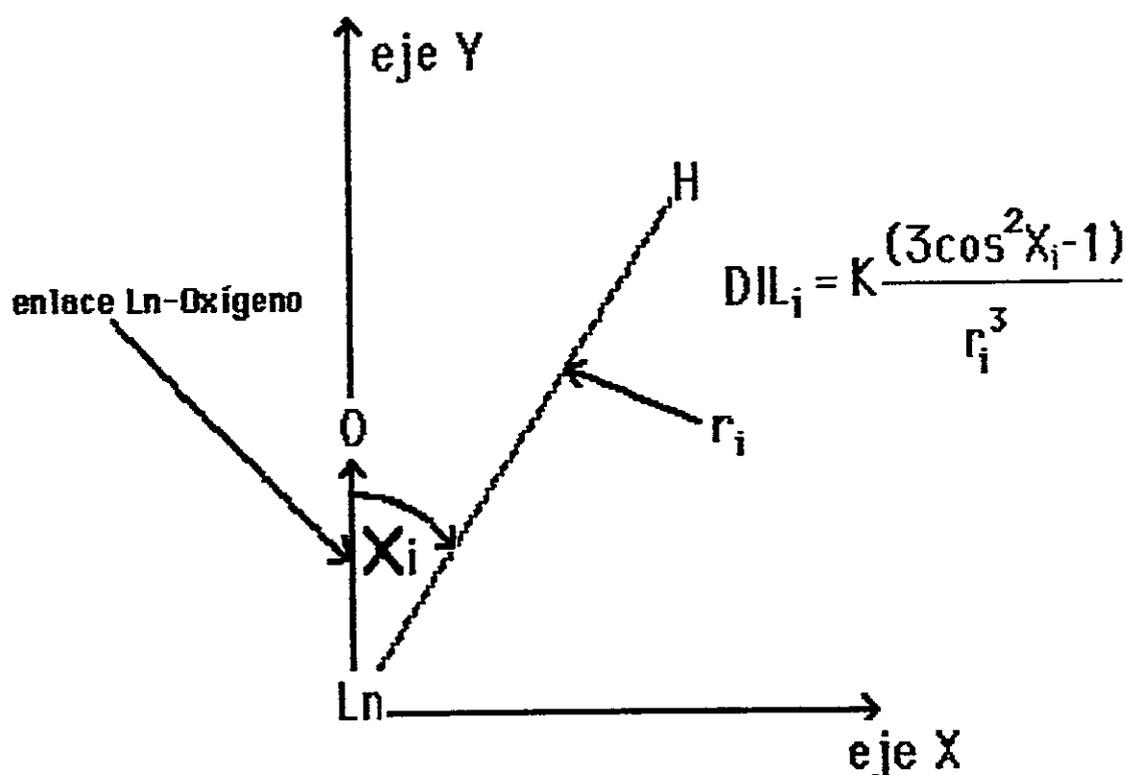
La técnica bidimensional heteronuclear permitió asignar todas las señales de los espectros de resonancia de protones y carbono <sup>13</sup> que se encuentran listados en el APENDICE A.

## **2.2 REACTIVOS DE DESPLAZAMIENTO LANTANIDOS**

### **2.2.1 GENERALIDADES.**

Básicamente, estos reactivos producen una separación de las líneas en el espectro de resonancia magnética nuclear que depende de la geometría del complejo lantánido-sustrato y de una constante de proporcionalidad.

La mayoría de los trabajos publicados, donde se usan los reactivos de desplazamiento lantánidos, basan sus cálculos o estimaciones cualitativas en la ecuación de McConnell y Robertson,<sup>10</sup> ver figura 2-3, suponiendo una interacción de pseudo contacto o dipolar pura, con una contribución relativamente menor de contacto o Fermi.<sup>23</sup>



**FIGURA 2-3** ECUACION DE MCCONNELL Y ROBERTSON. Donde  $DIL_i$  es el desplazamiento inducido sobre el núcleo del sustrato y  $K$  es la constante de proporcionalidad de la expresión, que contiene los coeficientes de campo ligando en la formulación teórica,<sup>25</sup>  $r_i$  es la distancia ión-núcleo observado

y  $X_i$  es el ángulo entre el vector posición del núcleo  $i$  y el eje magnético (coordinación). El ión lantánido se encuentra en el origen del sistema de coordenadas.

La interacción de contacto consiste en la trasmisión de una cierta densidad de espín desde el ión paramagnético hacia el ligando o sustrato, via polarización de los electrones de enlace.<sup>24</sup> Esta contribución es mayoritaria en algunos complejos con los metales de la serie de transición y sólo se observa en los núcleos más cercanos al centro de coordinación en los complejos con lantánidos, siendo más importante en la resonancia magnética nuclear de Carbono 13.

La interacción de pseudo contacto es un efecto dipolar producido por la anisotropía de la susceptibilidad magnética del ión metálico que se trasmite a través del espacio.

La ecuación de McConnell y Robertson es una simplificación de la expresión teórica completa para el momento dipolar, en ella se supone simetría axial respecto al eje magnético, que coincide con el eje de coordinación. Esta expresión ha probado ser suficiente para dar cuenta del efecto dipolar en la gran mayoría de los casos publicados.<sup>23</sup> Esto es una consecuencia directa de las oscilaciones y/o intercambio rápido de los sustratos estudiados con estos reactivos, lo que produce una simetría efectiva para los efectos de la resonancia magnética nuclear.<sup>26</sup>

## 2.2.2 EQUILIBRIO QUÍMICO DEL REACTIVO DE DESPLAZAMIENTO LANTANIDO CON LA BASE DE SCHIFF.

Para determinar el desplazamiento límite inducido por el lantánido se debe considerar el tipo de coordinación, puesto que en solución pueden presentarse complejos con diferente relación estequiométrica, lantánido-sustrato.

Si suponemos sólo la formación del complejo 1:1 Lantánido-Base de Schiff (LB), su equilibrio químico queda expresado por:



y la constante de formación del complejo estaría dada por:

$$K_1 = [LB]/[L][B] \quad \text{Ec. 2-7}$$

donde [L] y [B] son las concentraciones del reactivo lantánido y base de Schiff libre, respectivamente, y [LB] es la concentración del complejo Lantánido-base de Schiff. En condiciones de intercambio rápido, la variación

del desplazamiento químico observado ( $\Delta\nu$ ) en las señales del espectro de resonancia magnética del sustrato está dado por,

$$\Delta\nu = \Delta\nu_{LS} [LB] / [B]_0 \quad \text{Ec. 2-8}$$

donde  $[B]_0$  es la concentración total de base de Schiff y  $\Delta\nu_{LS}$  el desplazamiento inducido límite del complejo 1:1. Luego, usando las ecuaciones 2-7 y 2-8 se puede obtener el desplazamiento inducido límite a partir de los valores experimentales del desplazamiento inducido para varias concentraciones totales de reactivo de desplazamiento  $[L]_0$  y base de Schiff  $[B]_0$ .

Para el caso especial en que  $[B]_0 \gg [L]_0$ , gran exceso de base de Schiff sobre el reactivo de desplazamiento, la ecuación para el desplazamiento inducido puede expresarse como,

$$\Delta\nu = \Delta\nu_{LS} K_1 [L]_0 / (1 + K_1 [B]_0). \quad \text{Ec. 2-9}$$

Si la coordinación lantánido-base de Schiff es fuerte ( $K_1 [B]_0 \gg 1$ ) el desplazamiento inducido está dado por,

$$\Delta\nu = \Delta\nu_{LS} [L]_0 / [B]_0 \quad \text{Ec. 2-10}$$

Sin embargo si la coordinación lantánido-Base es débil ( $K_1[B]_0 \ll 1$ ), el desplazamiento inducido queda dado por,

$$\Delta v = K_1 [L]_0 \Delta v_{LS} \quad \text{Ec.2-11}$$

que en función de la razón  $[L]_0/[B]_0$  queda expresado por

$$\Delta v = K_1 [B]_0 \Delta v_{LS} [L]_0/[B]_0 \quad \text{Ec.2-12}$$

El desplazamiento límite inducido  $\Delta v_{LS}$ , usado en la determinación estructural, se obtiene de la pendiente inicial del gráfico  $\Delta v$  versus la razón  $[L]_0/[B]_0$ . Sin embargo, esta pendiente representa a  $\Delta v_{LS}$  sólo en los casos de coordinación fuerte, Ec.2-10, ya que cuando la coordinación es débil, contiene la constante de formación del complejo ( $K_1$ ) y la concentración inicial de Base ( $[B]_0$ ) (Ec.2-12).

Para los sistemas estudiados se usó la ecuación 2-10, puesto que se comprobó que el desplazamiento inducido límite experimental no varía con la concentración inicial de sustrato.<sup>27</sup>

En este trabajo no se consideró la formación de un complejo lantánido-base de Schiff en la relación 1:2, puesto que el desplazamiento límite determinado para este tipo de sistemas, suponiendo sólo formación de un complejo 1:1, da igualmente buenos resultados en el análisis estructural, no justificando el tiempo adicional invertido en los cálculos. Este hecho fué claramente demostrado por B. L. Shapiro y M. D. Johnston, Jr.<sup>28</sup>

### **2.2.3 ANALISIS CONFORMACIONAL MEDIANTE LA SIMULACION COMPUTARIZADA.**

#### **2.2.3.1 DETERMINACION DE LA ESTRUCTURA DEL COMPLEJO LANTANIDO-BASE DE SCHIFF.**

La estructura del complejo lantánido-Base de Schiff, determinada por este método de análisis, corresponde a un promedio entre todas las posibles conformaciones de este complejo en solución y se obtiene optimizando la geometría de éste, hasta encontrar la que mejor reproduzca los desplazamientos inducidos límites experimentales (DIL).

Para realizar ésto, se adaptó el programa **ROTA** de Montaudo y col.<sup>29</sup> al sistema en estudio.

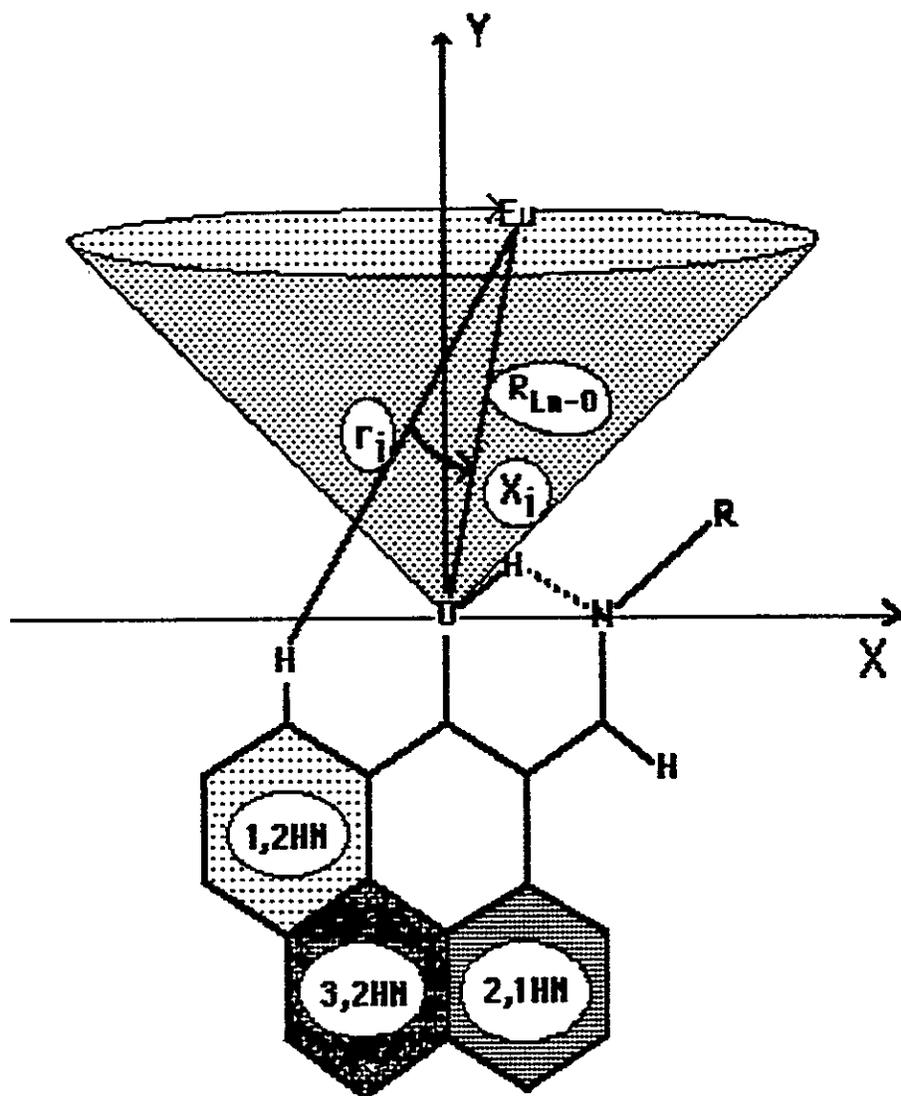
En este método, que supone sólo un sitio de coordinación, se obtiene la geometría molecular promedio determinando la posición óptima del ión lantánido en torno al sitio de coordinación, minimizando la diferencia entre el desplazamiento inducido límite experimental ( $DIL_e$ ) y el calculado,  $DIL_i$ , de acuerdo a la ecuación de McConnell y Robertson :

$$DIL_i = K [(3\cos^2\alpha_i - 1)/r_i^3] \quad \text{Ec.2-13}$$

los símbolos tienen el significado usual, ver figura 2-3, el término entre paréntesis [] es el factor geométrico  $G_i$ .

En la figura 2-4 se muestra el sistema en estudio con las variables de la ecuación de McConnell y Robertson usadas en este cálculo. También se indica con un cono la variación de posición del ión Europio, en la búsqueda de la estructura óptima del complejo.

Para cada geometría del complejo el programa calcula el factor geométrico  $G_i$ , de cada hidrógeno considerado, y determina una constante de proporcionalidad promedio  $K$ , calculando así el desplazamiento inducido límite teórico ( $DIL_t$ ). El nivel de error de la simulación se expresa en términos del factor de concordancia de Hamilton A.F.<sup>30</sup>



**FIGURA 2-4** ESQUEMA COMPLEJO  $\text{Eu}(\text{FOD})_3$  CON N-ALQUIL-ORTO-HIDROXINAFTALDIMINAS. Se muestran variables usadas en la ecuación de McConnell y Robertson.

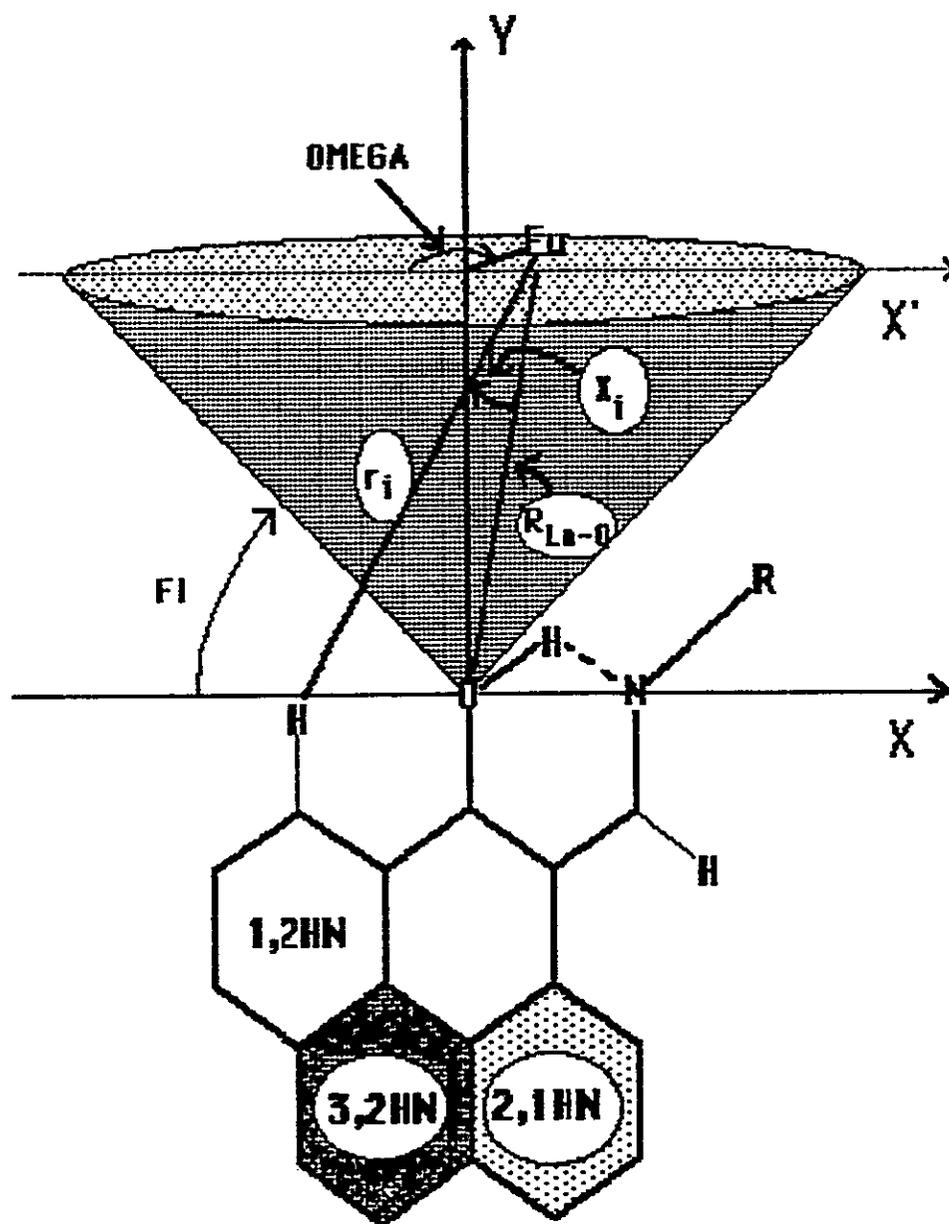
$$A.F. = \frac{[\sum_i \{(DIL_t)_i - (DIL_e)_i\}^2]^{1/2}}{[\sum_i \{(DIL_e)_i\}^2]^{1/2}} \quad \text{Ec.2-14}$$

Se considera que valores de A.F. mayores que 0.1 ( $A.F. > 0.1$ ) corresponde a una estructura improbable, y valores menores que 0.05 ( $A.F. < 0.05$ ) indican un buen ajuste entre los valores experimentales y teóricos del DIL. Cuando se desea confirmar o descartar una estructura probable respecto a otra se puede usar como criterio la razón (cuociente) entre los valores de A.F. para ambas estructuras segun una tabla.<sup>23</sup> Sin embargo, esta última situación no se produce en este trabajo, pues se tiene una variación continua del parámetro A.F. con las variables geométricas y siempre se llegó a una sola estructura óptima.

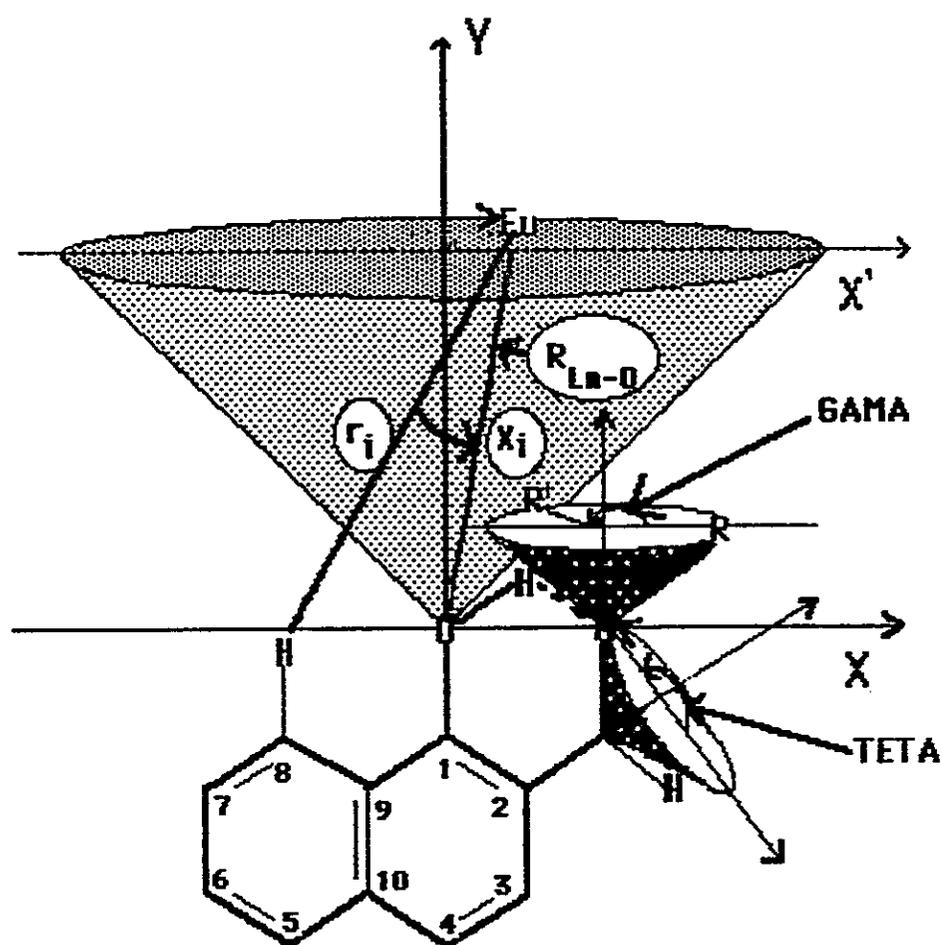
En el análisis conformacional del complejo  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  base de Schiff se usaron dos versiones del programa **ROTA**, la primera, **DILCAL** se usó sólo para variar la posición del ión lantánido en torno al oxígeno, ver figura 2-5, usando como datos de entrada las coordenadas de la base de Schiff y el rango de variación de la distancia Lantánido-Oxígeno ( $R_{\text{Ln-O}}$ ), en esta versión se usó el desplazamiento inducido límite experimental de los hidrógenos de la parte rígida de la molécula, esto es, de los anillos naftalénicos que, se sabe,

no están sujetos a cambios conformacionales. Esto permitió determinar los ángulos  $\Phi$ ,  $\Omega$  y la distancia Lantánido-Oxígeno  $R_{Ln-O}$  óptimos.

La segunda versión, el programa SR, permite variar la conformación de la base de Schiff en torno a dos ejes simultáneamente (ver figura 2-6): el eje formado por el carbono-2 y el carbono azometino y el eje formado por el carbono azometino y el nitrógeno, para ésto se ingresan los rangos de variación de los ángulos  $\Theta$  (Carbono-Carbono) y  $\Gamma$  (Carbono-Nitrógeno) y los parámetros de traslación y rotación de los sistemas de coordenadas usados por subrutinas en cada cambio conformacional. Ver APENDICE F. Esto permitió optimizar la conformación de la rama  $-CH=NR$  del sustrato en el complejo con el lantánido.



**FIGURA 2-5** ESQUEMA COMPLEJO  $EU(FOD)_3$  CON N-ALQUIL-ORTO-HIDROXINAFTALDIMINAS. Se muestran variables usadas con programa DILCAL.



**FIGURA 2-6** ESQUEMA COMPLEJO  $Eu(FOD)_3$  CON N-ALQUIL-1-HIDROXI-2-NAFTALDIMINAS. Se muestran variables usadas con programa SR.

## METODOLOGIA.

La determinación de la estructura del complejo lantánido-base de Schiff se hizo en dos etapas:

**Primera:** Se determinó la geometría de la coordinación del ión Europio al átomo de oxígeno de la base de Schiff, usando el programa **DILCAL** y los desplazamientos inducidos límites experimentales de los hidrógenos de los anillos naftalénicos, cuya conformación es invariante. Así es posible determinar la posición óptima del ión Europio variando sistemáticamente la distancia Lantánido-Oxígeno ( $R_{Ln-O}$ ), el ángulo  $\Phi$  en el plano  $XY$ , y el ángulo  $\Omega$  en el plano  $XZ$ , ambas rotaciones referidas al eje negativo de  $X$ , ver figura 2-5.

El programa **DILCAL** imprime, para cada valor de  $R_{Ln-O}$ , la matriz completa de valores del Factor de Hamilton **A.F.** usando como variables los ángulos  $\Phi$  y  $\Omega$ , y además, entrega los valores de estos parámetros, junto al valor de **K** y los **DIL** teóricos de cada hidrógeno, para el mínimo **A.F.** Ver listados en APENDICE F.

**Segunda:** Se determina la conformación óptima de la base de Schiff usando el programa **SR**, que contiene dos subrutinas, una para rotar en el ángulo  $\Gamma$  el hidrógeno del grupo **R** alfa al nitrógeno, en torno al enlace **C-N**, y la otra rota en el ángulo  $\Theta$  el hidrógeno azometino, junto al hidrógeno

del grupo R, ya rotado en **GAMA**. Ver figura 2-6.

El programa **SR** proporciona los mismos datos de salida que el programa **DILCAL** para cada par **GAMA/TETA**, considerado en la variación conformacional. Este programa minimiza los valores óptimos del parámetro de ajuste, **A.F.**, de cada conformación considerada. En el APENDICE F se encuentra un listado de los programas usados en el análisis con los reactivos de desplazamiento lantánido.

En la optimización de la geometría de las bases de Schiff en el complejo hubo que considerar finalmente sólo aquellas conformaciones factibles físicamente, aunque la búsqueda inicial se hizo sobre todo el espacio.<sup>31</sup>

#### 2.2.3.2 DETERMINACION DEL EQUILIBRIO DE CONFORMEROS.

El programa **MOLA** de Montaudo y colaboradores permite estudiar moléculas que existen como mezcla de dos estructuras en solución y obtener la fracción molar de las dos formas en equilibrio.<sup>29</sup>

Este programa usa los mismos métodos de cálculo y optimización del desplazamiento inducido límite que el programa **ROTA**. Sin embargo para determinar la razón de población entre las dos formas presentes en el equilibrio se reformula la ecuación de McConnell y Robertson:

$$DIL_i = K [W_1 G_{i1} + (1-W_1)G_{i2}] \quad \text{Ec.2-15}$$

donde  $W_1$  es la fracción molar de la forma 1 y  $G_{i1}$  y  $G_{i2}$  son los factores geométricos de la señal  $i$  en las formas 1 y 2, respectivamente.

Los coeficientes  $K$  y  $W_1$  pueden ser obtenidos analíticamente por minimización por cuadrados mínimos:

n

$$\sum_{i=1}^n [DIL_i - KW_1 G_{i1} - (1-W_1)KG_{i2}]^2 = \text{MINIMO} \quad \text{Ec.2-16}$$

i=1

Donde la suma se extiende sobre todas las señales. Diferenciando parcialmente respecto a  $K$  y  $W_1$  y resolviendo el sistema de las dos ecuaciones obtenidas, se llega a:

$$W_1 = \frac{\sum DIL_i G_{i2} \sum G_{i2} (G_{i1} - G_{i2}) - \sum G_{i2}^2 DIL_i (G_{i1} - G_{i2})}{\sum DIL_i (G_{i1} - G_{i2}) \sum G_{i2} (G_{i1} - G_{i2}) - \sum (G_{i1} - G_{i2})^2 \sum DIL_i G_{i2}}$$

Ec. 2-17

$$K = \frac{\sum DIL_i (G_{i1} - G_{i2})}{\sum (G_{i1} - G_{i2})^2 + \sum G_{i2} (G_{i1} - G_{i2})} \quad \text{Ec. 2-18}$$

Donde los valores de  $G_1$  y  $G_2$  correspondientes a todos los protones son calculados para un conjunto dado de valores de  $R_{Ln-0}$ , FI y OMEGA. De las ecuaciones 2-17 y 2-18 se obtiene los valores de  $W_1$  y K, permitiendo así evaluar el DIL teórico de cada protón con la Ec. 2-15. Este procedimiento

se extiende a todas las ubicaciones posibles del lantánido. La ubicación que corresponde al mínimo **A.F.** identifica la fracción molar  $W_1$  más probable.

Para este trabajo se adaptó el programa **MOLA** para generar la estructura de los dos confórmeros mediante dos subrutinas **RTT** y **ROT**. Ver listado del programa **XMOLTO** en el APENDICE F.

La subrutina **RTT** se usó para variar sistemáticamente la conformación del tautómero **CETO-AMINA**, cambiando la posición del grupo sustituyente del nitrógeno en el ángulo **GAMA**, y la subrutina **ROT** permite variar la conformación del tautómero **ENOL-IMINA**, cambiando simultáneamente las posiciones del hidrógeno azometino y el sustituyente del nitrógeno en el ángulo **TETA**.

Con esta adaptación se puede cambiar la conformación de la rama **-CH-NR-** variando **GAMA** y **TETA** en cualquier rango, sin embargo se hizo una aproximación topológica, considerando sólo aquellas conformaciones en que el grupo **R** sobre el nitrógeno quedaba más alejado del reactivo de desplazamiento lantánido. Esto debido a que se pueden producir minimizaciones que son un artificio matemático y que, sin embargo no tienen un significado físico.

### 2.3 CALCULO TEORICO DE LA GEOMETRIA DE LAS BASES DE SCHIFF Y OTROS PARAMETROS MOLECULARES MEDIANTE EL PROGRAMA MINDO/3.

El programa **MINDO/3**, QCPE NO. 309, representa la tercera versión del método Desprecio Intermedio Modificado del Recubrimiento Diferencial (Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap), es una aproximación semiempírica que usa orbitales moleculares (OM) de campo auto-consistente (SCF) para calcular la estructura electrónica de las moléculas.<sup>32</sup>

En este trabajo se usó la versión de **MINDO/3** de Mark L. Olson, para trabajar en IBM FORTRAN, creada por el en 1975.

EL **MINDO/3** ha sido usado extensamente en el campo de la química teórica y la bioquímica desde el año 1973, en el estudio de estados excitados, reacciones fotoquímicas, reacciones de inserción, reacciones catalíticas y enzimáticas. Este método permite el cálculo teórico de geometrias moleculares optimizadas, estructuras electrónicas, calores de formación, energías de enlaces, momentos dipolares, potenciales de ionización, etc. En la literatura<sup>33</sup> se describe amplia y claramente este método semiempírico mostrando su potencialidad y versatilidad.

En este trabajo se usó el **MINDO/3** por dos razones importantes: Para obtener la geometría de las bases de Schiff, que no está informada en la

literatura y es necesaria para realizar la optimización de la estructura lantánido-base de Schiff. Y además con el propósito de utilizar los parámetros moleculares que proporciona este método, para correlacionarlos con sus parámetros espectroscópicos y con su comportamiento ante el reactivo de desplazamiento lantánido usado en el análisis estructural.

### 2.3.1 OPTIMIZACION GEOMETRIA DE LAS BASES DE SCHIFF.

La geometría de la molécula se encuentra optimizando su energía total respecto a las correspondientes variables geométricas.<sup>33</sup> El **MINDO/3** acepta como datos de entrada las distancias de enlace químico, ángulos de enlace y ángulos torsionales o dihédricos y proporciona, como datos de salida, las coordenadas y distancias interatómicas de la molécula. En este trabajo se usó la geometría determinada con valores estándar de Pople<sup>34</sup> de distancias de enlaces y ángulos tricéntricos, como archivo de datos de entrada del programa **MINDO/3**. Esto significó ingresar dos geometrías estándar para cada isómero, las correspondientes a los tautómeros **ceto-amina** y **enol-imina**, y, consecuentemente, se obtuvo dos geometrías optimizadas diferentes. Ya que este programa no permite encontrar una estructura promedio considerando el puente de hidrógeno entre el oxígeno y el nitrógeno.<sup>35</sup>

### 2.3.2 PARAMETROS MOLECULARES TEORICOS.

El **MINDO/3** calcula, para la geometría optimizada, la distribución electrónica de la molécula, reflejada en las densidades de carga electrónica y órdenes e índices de enlace, y proporciona el valor de la energía de atomización (calor de formación negativo) y el momento dipolar.<sup>32,33</sup>

En los primeros cálculos realizados con **MINDO/3** no se obtuvieron para el naftaleno valores de calor de formación concordantes con los experimentales, referencia 32, sin embargo en este trabajo interesa sólo la diferencia entre los dos tautómeros de cada isómero. Las deficiencias que pudiera tener este programa en dar buenos valores absolutos de los parámetros moleculares se minimizan en la aplicación al sistema estudiado, ya que se trata de isómeros estructurales e importan las variaciones de estos parámetros.<sup>36</sup>

### **III. PARTE EXPERIMENTAL**

#### **3.1 OBTENCION Y CARACTERIZACION DE LOS ALDEHIDOS Y SUS BASES.**

Todos los compuestos usados en este estudio fueron obtenidos, según los métodos descritos en la literatura y caracterizados por las técnicas usuales, en el Grupo de Compuestos de Coordinación de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile.<sup>37</sup>

#### **3.2 OBTENCION DE LOS ESPECTROS DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR DE ALTA RESOLUCION.**

##### **3.2.1 RESONANCIA MAGNETICA DE PROTONES.**

Los espectros de resonancia magnética protónica de las bases de Schiff, fueron tomados en solución de cloroformo deuterado, en un espectrómetro de RMN NICOLET 300 de 300 MHz. Se usó técnicas de doble irradiación, para la asignación de las señales. En espectrómetros de 200 y 250 MHz de la firma BRUKER en Alemania fueron tomados los espectros de RMN bidimensional, en

soluciones de acetona deuterada y cloroformo deuterados. Se tomaron espectros bidimensionales homonucleares de hidrógeno, 2D-J RESUELTO e INTERCORRELACIONADO HIDROGENO-HIDROGENO. Los parámetros del experimento realizado con el 3-hidroxi-2-naftaldehido aparecen en la figura 4-20.

### 3.2.2 RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR DE CARBONO 13.

Los espectros de resonancia magnética de Carbono 13 fueron obtenidos en espectrómetros BRUKER de 250 y 200 MHz en protones ( 62.4 y 50.0 MHz en  $^{13}\text{C}$  ), con las mismas muestras y disoluciones usadas en los espectros de resonancia magnética de protones, detalladas en el punto anterior. Todos ellos totalmente desacoplados con protones.

Además se obtuvieron espectros heteronucleares 2D-INTERCORRELACIONADO CARBONO-HIDROGENO. Para obtener estos espectros se hizo un experimento DEPT, con 45 grados de preparación para obtener los límites de carbono13. Debido a ésto, no aparecen los carbonos cuaternarios. En la tabla B-4, en el APENDICE B, aparecen los parámetros usados para el 3-hidroxi-2-naftaldehido, como ejemplo. Ver una descripción general de la técnica en el capítulo II.

### 3.3 DETERMINACION DEL DESPLAZAMIENTO LIMITE INDUCIDO POR EL LANTANIDO (DIL).

En este estudio se usó el reactivo de desplazamiento lantánido  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ . Los ensayos preliminares se hicieron utilizando un espectrómetro de resonancia magnética nuclear de 60 MHz marca VARIAN, modelo T-60, ubicado en el Departamento de Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile, y se terminó en el espectrómetro de 100 MHz marca Varian, modelo XL-100, perteneciente a la Facultad de Química de la P. Universidad Católica de Chile.

Las muestras se prepararon en un tubo de resonancia de 5 mm. de diámetro externo, usando 0.5 ml de cloroformo deuterado 99.8%, marca MERCK y ca. 20 mgrs. de base de Schiff. Se registró el espectro del sustrato solo y posteriormente se fué agregando una cantidad pesada de  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ , 99+%, marca ALDRICH, registrando a la vez su espectro de resonancia magnética de protones. Ver un ejemplo en el APENDICE C.

Las cantidades de  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  fueron pesadas en una balanza de precisión marca SARTORIUS, modelo 2474. Se confirmó la pesada determinando la razón molar lantánido/sustrato con la integración del espectro de resonancia magnética de protones.



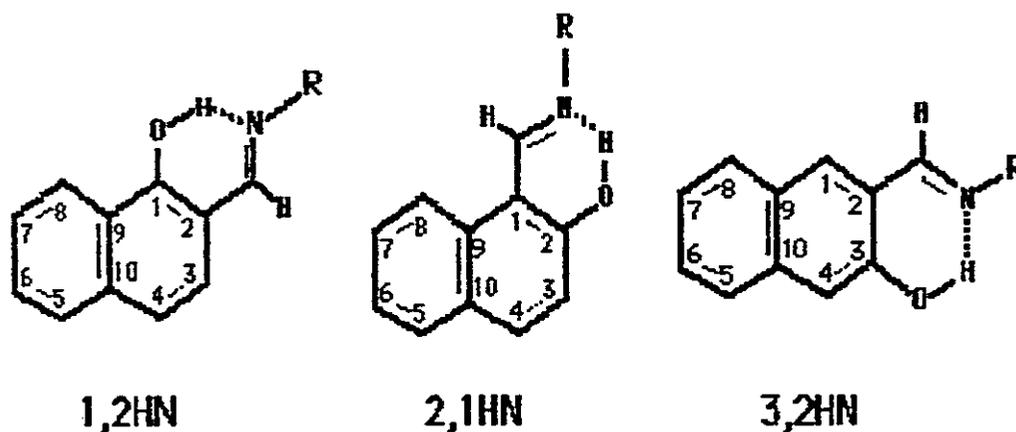
## IV. RESULTADOS

Los resultados de este trabajo se orientan primero al análisis de cada tipo de base de Schiff (BS). Se estudia mediante la resonancia magnética de protones la influencia del cambio estructural producido al pasar del aldehído a la base de Schiff y al cambiar el sustituyente alquílico sobre el nitrógeno. Luego se presenta y analiza la estructura optimizada del complejo Lantánido-base de Schiff mediante los programas **DILCAL** y **SR**. Se estudia el efecto del sustituyente alquílico unido al nitrógeno sobre el Desplazamiento Límite Inducido por el Lantánido (**DIL**) y sobre el desplazamiento químico del grupo tert-butilo del ligante **fod** del reactivo de desplazamiento. Se termina el análisis individual de cada tipo de base de Schiff presentando una estimación del equilibrio de conformeros del complejo con el europio, mediante el programa **MOLTO**, suponiendo sólo la contribución de aquellas estructuras menos impedidas estéricamente en las especies ceto-amina y enol-imina de las bases de Schiff.

Se utilizaron cálculos teóricos, obtenidos con el programa **MINDO/3** en la optimización de la geometría de las bases de Schiff, para fundamentar parte

de los argumentos usados en este análisis. Ver capítulo II Métodos Análisis.

En la figura 4-1 se muestra la estructura de los tres tipos de isómeros de las N-Alquil-orto-hidroxi-naftaldiminas, que forman el sistema a estudiar en este trabajo.



**FIGURA 4-1** SISTEMA EN ESTUDIO. Corresponde a tres isómeros de las N-Alquil-orto-hidroxi-naftaldiminas. Se llama 1,2HN a las N-Alquil-1-hidroxi-2-naftaldiminas; 2,1HN a las N-Alquil-2-hidroxi-naftaldiminas y 3,2HN a las N-Alquil-3-hidroxi-2-naftaldiminas. No se dibujan los hidrógenos aromáticos.

EL análisis de las diferencias y similitudes de los tres tipos de isómeros en

base a los resultados de la Resonancia Magnética Nuclear de Protones y  $^{13}\text{C}$ , y mediante el uso del reactivo de desplazamiento lantánido  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ , se realizará en el capítulo V Conclusiones.

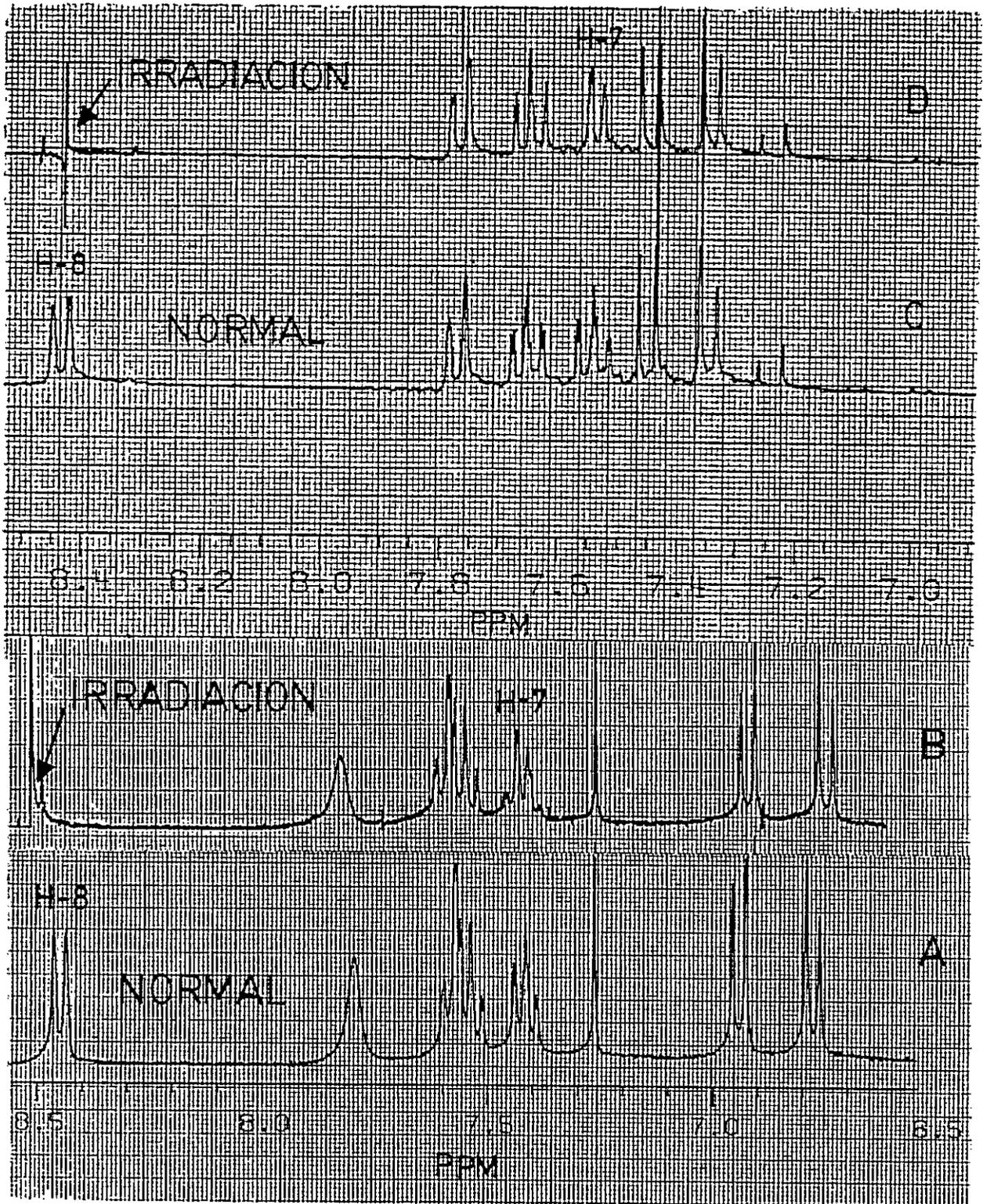
## 4.1 N-ALQUIL-1-HIDROXI-2-NAFTALDIMINAS

### 4.1.1 ANÁLISIS DE LAS BASES DE SCHIFF RESPECTO A SU ALDEHIDO PRECURSOR MEDIANTE LA RESONANCIA MAGNETICA PROTONICA Y DE CARBONO 13

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de Protones de estas bases de Schiff muestran un patrón de acoplamiento espín-espín semejante al del 1-Hidroxi-2-Naftaldehído, lo que se muestra en la figura 4-2.

La asignación de las señales del espectro de resonancia magnética protónica de 300 MHz de los aldehidos y sus bases de Schiff se logró usando la técnica de doble irradiación.<sup>18</sup> Debido a la claridad del patrón de acoplamiento a esta frecuencia bastó con irradiar el hidrógeno 8 para identificar el 7 y así asignar el resto de los hidrógenos aromáticos, como se aprecia en los espectros de la figura 4-2.

**FIGURA 4-2.** DESACOPLAMIENTO ESPIN-ESPIN. 1-HIDROXI-2-NAFTALDEHIDO Y N-SECBUTIL-1-HIDROXI-2-NAFTALDIMINA. RESONANCIA MAGNETICA PROTONICA 300 MHZ. En las figuras A y C se muestran los espectros normales y en B y D se indica la irradiación del hidrógeno 8, apreciándose el desacoplamiento del hidrógeno 7 y la desaparición del acoplamiento meta con el hidrógeno 5. Los espectros A y B corresponden a la base de Schiff y los espectros C y D al aldehido.



En la tabla 4-1 se muestran los desplazamientos químicos (DQ) de los tres tipos de bases de Schiff y su aldehído precursor.

Es importante resaltar cuatro aspectos respecto a las diferencias o semejanzas encontradas en los espectros de resonancia magnética protónica entre las bases de Schiff y su aldehído precursor, cuyos desplazamientos químicos se encuentran en la tabla 4-1 :

1. El corrimiento de  $0.77 \pm 0.10$  ppm a bajo campo del hidrógeno quelado (**O-H-N**) en la base de Schiff, respecto al aldehído, concuerda con una mayor contribución del átomo de nitrógeno, en la especie enol-imina, a la formación del puente de hidrógeno y con el desplazamiento a bajo campo en la especie ceto-amina, debido probablemente a la contribución de la estructura resonante zwitteriónica, que se muestra en la figura 4-3, estructura(II).<sup>38</sup>

2. El corrimiento de  $2.20 \pm 0.05$  ppm a alto campo del hidrógeno azometínico (**CH=NR**) respecto al hidrógeno del aldehído (**CHO**) se debería a la suma de dos efectos: la menor electronegatividad del nitrógeno respecto al oxígeno y el menor efecto anisotrópico del grupo **-CH=NR** respecto al grupo carbonilo. El ensanchamiento de la señal de éste hidrógeno confirma una contribución parcial del tautómero ceto-amina, como ha sido publicado para bases de Schiff análogas.<sup>5a</sup>

**TABLA 4-1** DESPLAZAMIENTOS QUIMICOS RESONANCIA MAGNETICA PROTONICA N-ALQUIL-1-HIDROXI-2-NAFTALDIMINAS <sup>(1)</sup> Y SU ALDEHIDO PRECURSOR, EN PPM REFERIDOS AL TMS<sup>(2)</sup>.

ATOMO	GRUPO ALQUILICO UNIDO AL NITROGENO			ALDEHIDO
	N-METIL	N-ETIL	N-ISOPROPIL	12HN
OH	13.17(13.33) <sup>(3)</sup>	13.48	13.52	12.66
CHN	7.73(7.70)	7.77	7.80	9.95
H-3	6.75(6.77)	6.78	6.75	7.49
H-4	6.88(6.90)	6.93	6.93	7.35
H-5 <sup>(4)</sup>	- (7.58)	-	-	7.79
H-6 <sup>(4)</sup>	- (7.53)	-	-	7.66
H-7	7.38(7.41)	7.43	7.41	7.53
H-8	8.51(8.57)	8.49	8.48	8.45
H <sub>α</sub>	3.27	3.57	3.72	-
H <sub>β</sub>	-	1.37	1.49	-

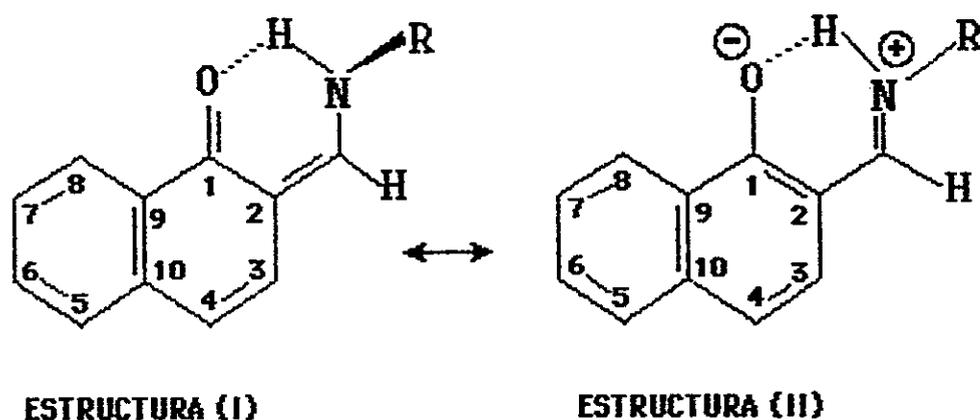
(1) Valores medidos en los espectros RMP de 100 MHz tomados a las muestras antes de agregar el reactivo de desplazamiento lantánido, asignaciones hechas considerando los desplazamientos químicos obtenidos en 250 y 300 MHz.

(2) En solución de Cloroformo deuterado a 32 °C.

(3) Valores medidos a 300 MHz.

(4) No fué posible determinar su desplazamiento químico en 100 MHz.

3. No es posible determinar las posiciones relativas de los hidrógenos 3 y 4 sólo con el espectro del aldehído. Sin embargo, éstas fueron asignadas inequívocamente en las bases de Schiff mediante el uso del reactivo de desplazamiento  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ , ver punto 4.1.3. La suposición de la misma posición relativa en el aldehído implicaría que el cambio estructural induciría igual efecto, un corrimiento de  $0.60 \pm 0.01$  ppm a alto campo de ambos hidrógenos. Este hecho es poco probable considerando que el cambio estructural se produjo en posición orto al hidrógeno 3 y meta al 4, con efectos mesómico bastante diferentes. Por lo tanto una inversión en la asignación de sus posiciones relativas, respecto a la base de Schiff, da un desplazamiento a alto campo aproximado de  $0.73 \pm 0.01$  ppm para el hidrógeno 3 y  $0.43 \pm 0.02$  ppm para el hidrógeno 4.



### FORMA CETO-AMINA

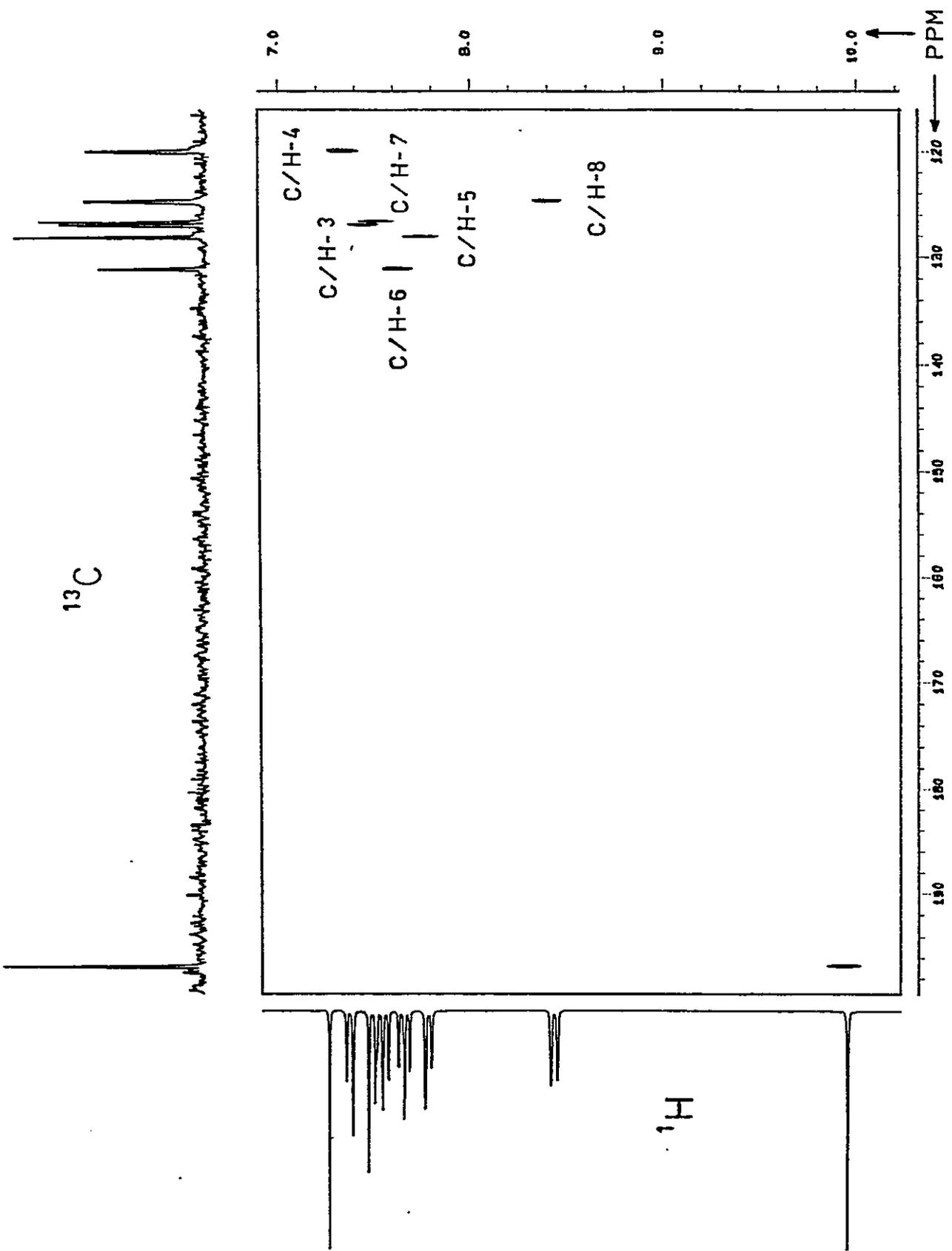
**FIGURA 4-3.** ESTRUCTURAS RESONANTES \ FORMA CETO-AMINA DE LAS N-ALQUIL-1-HIDROXI-2-NAFTALDIMINAS.

Esta asignación fué confirmada con el espectro RMN 2D-Intercorrelacionado Carbono-Hidrógeno que se muestra en la figura 4-4, en el que además se observa, si se excluye el hidrógeno 8, una buena correspondencia entre los desplazamientos químicos de resonancia magnética de protones y  $^{13}\text{C}$ .

La asignación de los carbonos 3 y 4 en el espectro de resonancia magnética de  $^{13}\text{C}$  es segura, puesto que hay una diferencia de 7 ppm entre ambas señales, que permitió asignarlas sin ambigüedad según la literatura.<sup>39</sup> De hecho, los espectros de resonancia magnética de  $^{13}\text{C}$  tienen mayor resolución que los espectros de protones, a esta cualidad se debe su alta potencialidad en el análisis estructural.<sup>40</sup>

No se observa que el patrón de acoplamiento del sistema de espines ABCD de los hidrógenos 5, 6, 7 y 8 del anillo aromático no sustituido cambie significativamente al pasar del aldehído a la base de Schiff, los valores de la tabla 4-1 muestran una variación uniforme del desplazamiento químico de los hidrógenos 6 y 7 que no refleja la esperada influencia del efecto mesomérico inducido por el cambio del grupo aldehído por imino. La existencia de un efecto mesomérico de los sustituyentes del naftaleno sobre los carbonos e hidrógenos del anillo no sustituido del naftaleno es confirmada por el intercambio de las posiciones relativas de sus señales en la resonancia magnética de protones y carbono  $^{13}\text{C}$ , como se explica en el punto 5.1.1, capítulo V y se observa en la tabla 5-1. No existe inversión de las señales en el espectro de resonancia magnética protónica, al pasar del

**FIGURA 4-4.** ESPECTRO RMN 2D-INTERCORRELACIONADO CARBONO-HIDROGENO. 1-HIDROXI-2-NAFTALDEHIDO EN CDCL<sub>3</sub>. En la abscisa está el espectro de Carbono 13 y en la ordenada el de protones. En el plano se muestra un corte de una función del acoplamiento entre carbonos e hidrógenos geminales. Se muestra la asignación de señales de los espectros de carbono 13 y protones.



aldehído a la base de Schiff, lo cual fué comprobado usando técnicas de doble irradiación a 300 MHz con la N-Secbutil-1-Hidroxi-2-Naftaldimina, ver figura 4-2, cuyo espectro en la región aromática es idéntico a la N-Metil-1-Hidroxi-2-Naftaldimina, la similitud del espectro de ambas bases de Schiff es concordante con el análisis del capítulo siguiente.

#### 4.1.2 EFECTO DE LA VARIACION DEL SUSTITUYENTE ALQUILICO EN EL ESPECTRO DE RESONANCIA MAGNETICA DE PROTONES

Prácticamente no se observan diferencias significativas en los espectros de resonancia magnética protónica, entre las bases de Schiff con R=Metilo, Etilo o Isopropilo. Ver tabla 4-1. El ancho de línea a media altura de la señal del hidrógeno azometínico refleja el acoplamiento entre éste y el hidrógeno del N-H en la especie ceto-amina. Para las tres bases se encontró un valor de ca. 3.0 Hz., mostrando que, en solución de cloroformo, existe un equilibrio tautomérico que no varía apreciablemente con el grupo R. El ancho de línea de este protón en las bases de Schiff del 3-hidroxi-2-Naftaldehído, que se sabe se encuentra sólo en la forma enol-imina, es de 1.7 Hz.<sup>41</sup>

Este es el comportamiento esperado para estas bases de Schiff, ya que no se están variando las propiedades electrónicas del sustituyente alquílico, sino solamente su tamaño. Esta afirmación se basa en el trabajo crítico de C. Minot y col.,<sup>42</sup> de donde se concluye que el efecto inductivo de los

sustituyentes alquílicos, sobre átomos mas distantes que el nitrógeno, no variaría con su longitud y/o ramificación. Esto también se refleja en la poca variación de los corrimientos químicos de todos los hidrógenos no alquílicos de estas bases al variar el grupo R, ver tabla 4-1. La variación del desplazamiento químico de los hidrógenos del grupo R,  $\alpha$  al nitrógeno, sigue la tendencia normal para hidrógenos sobre carbonos terciarios, secundarios y primarios.<sup>43</sup>

#### 4.1.3. ANALISIS ESTRUCTURAL DEL COMPLEJO $\text{Eu}(\text{FOD})_3$ CON LAS N-ALQUIL-1-HIDROXI-2-NAFTALDIMINAS

El uso del reactivo de desplazamiento lantánido  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  permitió asignar inequívocamente las posiciones relativas de los hidrógenos 3 y 4 mostradas en la tabla 4-1, puesto que, al asignarlos con posiciones intercambiadas, no cambia la ubicación óptima del europio. Sin embargo, disminuye el valor del parámetro de ajuste A.F. y los desplazamientos límites inducidos por el lantánido (DIL), calculados para estos dos hidrógenos, se encuentran intercambiados. Vide infra.

En la tabla 4-2 se muestran los valores del desplazamiento inducido límite (DIL) experimentales obtenidos con el  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ , usados en la optimización

**TABLA 4-2** DESPLAZAMIENTO INDUCIDO LIMITE EXPERIMENTAL (DIL)<sup>(1)</sup>  
PARA LAS N-ALQUIL-1-HIDROXI-2-NAFTALDIMINAS POR EL Eu(fod)<sub>3</sub>.

SUSTITUYENTE ALQUILICO						
ATOMO	METILO		ETILO		ISOPROPILO	
	DIL	r <sup>(2)</sup>	DIL	r	DIL	r
OH	45.46	.994	17.9	.961	10.93	.998
CHN	3.08	.995	-0.35	.910	0.23	.953
H-3	-1.31	.996	-1.82	.993	0.87	.992
H-4	3.35	.999	2.35	.999	1.33	.993
H-7	13.22	.998	9.46	.996	5.67	.997
H-8	64.09	.998	44.32	.999	27.45	.998
H <sub>α</sub> <sup>(3)</sup>	8.58	.992	3.11	.997	2.38	.989
H <sub>β</sub> <sup>(3)</sup>	-	-	2.89	.999	2.07	.999

(1) DIL o Desplazamiento Límite Inducido por el Lantánido expresado en ppm. Un valor positivo indica corrimiento de la señal a bajo campo.

(2) r corresponde al coeficiente de ajuste de la regresión lineal.

(3) H<sub>α</sub> y H<sub>β</sub> corresponden a los hidrógenos del grupo alquílico α y β al nitrógeno, respectivamente.

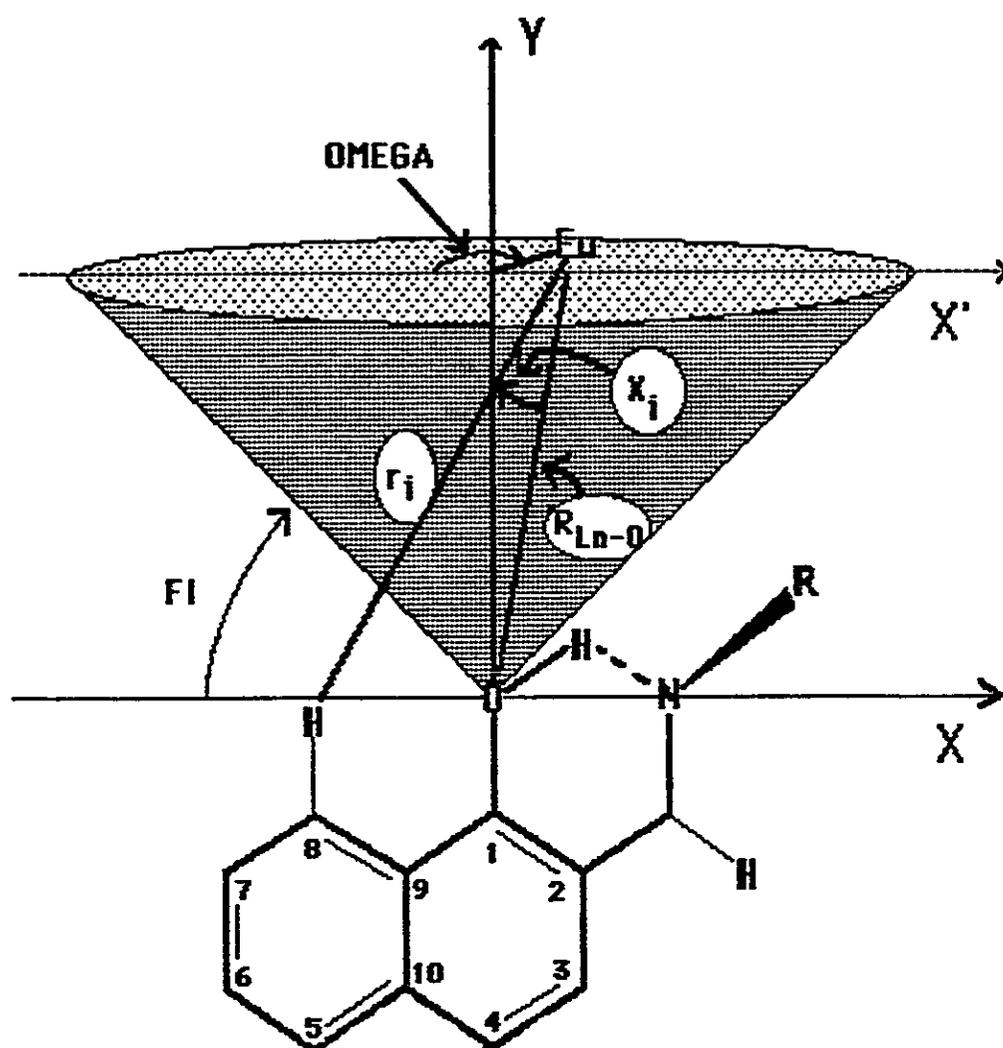
de la geometría del complejo europio-base de Schiff. Se observa, en general, una buena correlación (ver parámetro  $r$  en la tabla 4-2). De estos resultados se pueden inferir cualitativamente algunos hechos. Se aprecia que existe una gran variación del desplazamiento inducido límite con el sustituyente alquílico unido al nitrógeno. Además el gran desplazamiento del hidrógeno  $\delta$  apoya la hipótesis de una coordinación monodentada por el oxígeno de la molécula. En el análisis posterior se confirman y sistematizan estos resultados.

No fué posible incluir los hidrógenos 5 y 6 en el análisis del desplazamiento inducido por el lantánido, debido al poco efecto del reactivo de desplazamiento lantánido sobre el desplazamiento químico de ellos y a la complejidad de las señales, aumentada por el ensanchamiento de ellas al agregar el reactivo.

Como se dijo en Métodos de Análisis, capítulo II punto 2.2.2, la posición del ión europio se ajustó con el programa **DILCAL** usando sólo las señales de los hidrógenos del anillo naftalénico; y la posición de la rama  $-\text{CH}=\text{NR}$  fué ajustada posteriormente con el programa **SR**.

#### **4.1.3.1 OPTIMIZACION DE LA POSICION DEL ION LANTANIDO.**

La estructura del complejo  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  con las 1-Hidroxi-2-Naftaldiminas se muestra en la figura 4-5, donde la posición del ión europio es función de la

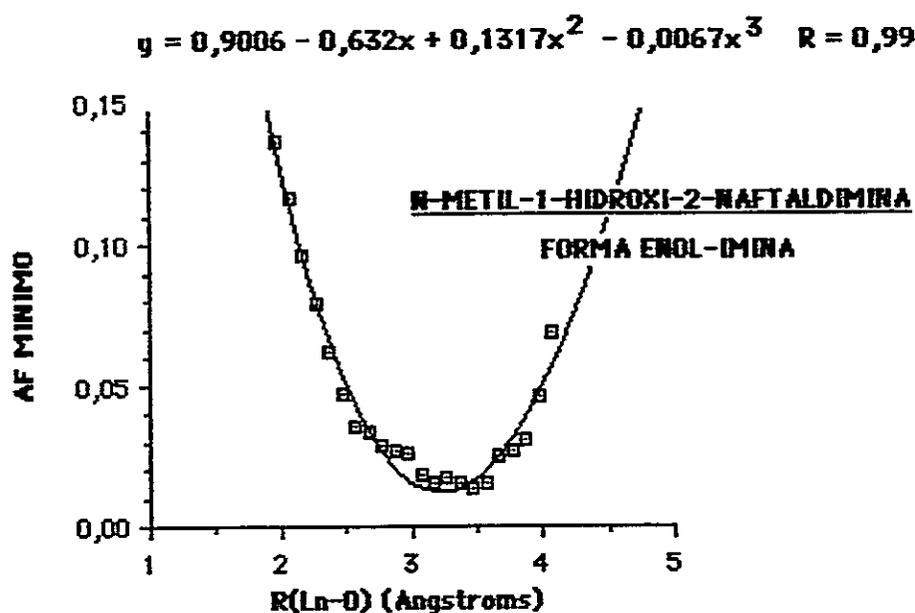


**FIGURA 4-5.** ESTRUCTURA DEL COMPLEJO  $\text{Eu}(\text{fod})_3 \cdot 1\text{-HIDROXI-2-NAFTALDIMINAS}$ . OPTIMIZACION POSICION ION EUROPIO. PROGRAMA DILCAL. El ángulo FI ha sido exagerado para una mejor comprensión de la figura.

distancia Lantánido-Oxígeno ( $R_{Ln-O}$ ), y los ángulos FI y OMEGA. Se muestran además los parámetros  $r_i$  y  $X_i$  de la ecuación de MacConnell y Robertson.

La distancia Eu-Oxígeno ( $R_{Ln-O}$ ) óptima se obtuvo del gráfico de  $R_{Ln-O}$  en función del parámetro de ajuste A.F. mediante interpolación considerando una función cúbica, como se muestra en el figura 4-6.

El valor de  $R_{Ln-O}$  promedio entre las dos formas tautoméricas fué  $3.2 \pm 0.05$  Ångstroms.



**FIGURA 4-6.** VARIACION DEL PARAMETRO DE AJUSTE AF CON LA DISTANCIA LANTANIDO-OXIGENO.

En la tabla 4-3 se muestra la ubicación determinada por optimización con el programa DILCAL para el ión europeo en el complejo L-B. Se observa que la posición óptima del ión europeo es la misma para las tres bases (con R= METILO, ETILO e ISOPROPILO). Las diferencias entre la posición óptima del ion europeo obtenidas con las dos geometrías utilizadas, especie ceto-amina y enol-imina, no son significativas. Ver tabla 4-3.

**TABLA 4-3** GEOMETRIA DEL COMPLEJO EU(FOD)<sub>3</sub> CON LAS N-ALQUIL-1-HIDROXI-2-NAFTALDIMINAS. OPTIMIZADA CON EL PROGRAMA DILCAL. <sup>(1)</sup>

PARAMETRO	SUSTITUYENTE ALQUILICO					
	METILO		ETILO		ISOPROPILO	
	TAUTOMERO CETO	TAUTOMERO ENOL	TAUTOMERO CETO	TAUTOMERO ENOL	TAUTOMERO CETO	TAUTOMERO ENOL
R <sub>Ln-O</sub> <sup>(2)</sup>	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2
FI	10	8	10	8	10	8
OMEGA	112	114	114	116	114	114
K	5876	5318	4074	3696	2149	1943
A.F.	.027	.059	.030	.036	.015	.038

<sup>(1)</sup> Ver descripción programa DILCAL en punto 2.2.2, capítulo II.

<sup>(2)</sup> La distancia europeo-oxígeno se determinó del gráfico de la figura 4-5

Un ángulo FI de 8 a 10 grados equivale a un ángulo entre 98 y 100 grados para el enlace C-O-Eu, ver figura 4-5. Esto indicaría que en la interacción del europeo con la base de Schiff participaría un orbital p del Oxígeno.

Considerando el ángulo **C-O-Eu** como un observable promedio entre las contribuciones de los dos tautómeros del sustrato en el complejo **L-B**, y si se descarta la contribución de un orbital tipo  $sp^2$  en la forma ceto,<sup>44</sup> el ángulo **C-O-Eu** observado fluctuaría entre los valores límites de 90 grados para la forma ceto y 109.4 grados para la forma enol, se encuentra entre un **49 y 59%** de forma ceto y un **51 y 41%** de forma enol.

El análisis del tipo de orbital del oxígeno participante en la coordinación, en relación al ángulo **OMEGA** que adoptaría el europio en torno al oxígeno, se ve que para la forma ceto-amina existen sólo dos contribuciones: **OMEGA = 0 y 180 grados**,<sup>45</sup> y para la forma enol-imina **OMEGA** puede tomar cualquier valor, ver figura 4-7. Luego en este sistema no es posible usar el ángulo **OMEGA** para estimar la contribución de las dos especies tautoméricas. Sin embargo este parámetro puede ser importante en estimar interacciones de tipo estérico entre el **Eu(fod)<sub>3</sub>** y la base de Schiff, como se verá después.

Los resultados anteriores no permiten discriminar si la conformación del enlace europio-oxígeno está determinada por la distribución electrónica o por efectos estéricos de la base de Schiff. La distribución electrónica afecta la cantidad de carga neta sobre el oxígeno y también los orbitales participantes en la coordinación. Se deben considerar los efectos estéricos de la molécula como un todo y no sólo la rama **-CH=NR** de la molécula, puesto que, el anillo no sustituido del naftaleno presenta también un impedimento al acercamiento entre el **Eu(fod)<sub>3</sub>** y las

**N-Alquil-1-hidroxi-2-Naftaldiminas**, como se observa en la figura 4-5. Es importante recordar que el reactivo de desplazamiento  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  es bastante voluminoso, como se puede apreciar en la figura 1-4 del capítulo I, lo que significa mayores interacciones de tipo estérico.

#### 4.1.3.2 OPTIMIZACION DE LA CONFORMACION DE LA RAMA

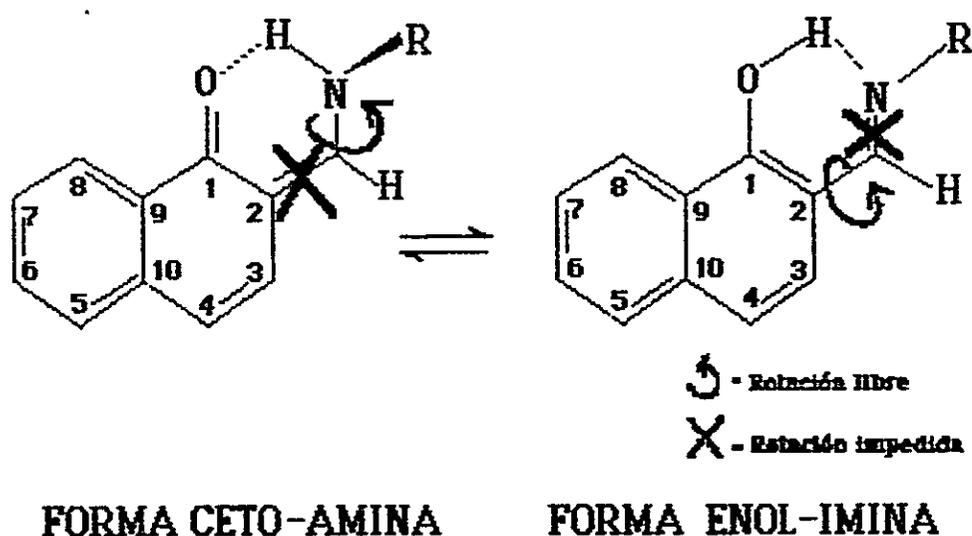
##### -CH=NR

La optimización de la conformación de la rama **-CH=NR** se llevó a cabo mediante el programa **SR**, ver punto 2.2.2.1 del capítulo II, usando las señales del hidrógeno azometínico y un promedio pesado<sup>46</sup> de los hidrógenos del grupo **R** en posición  $\alpha$  al nitrógeno.

Este estudio fué necesario, ya que no se logró reproducir los valores **DIL** experimentales al usar la ecuación de McConnell y Robertson sin sacar los hidrógenos de la rama **-CH=NR** fuera del plano del naftaleno; esto implica que el  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  al coordinarse con la base de Schiff, rompe el puente de hidrógeno entre el átomo de oxígeno y el de nitrógeno de la molécula.

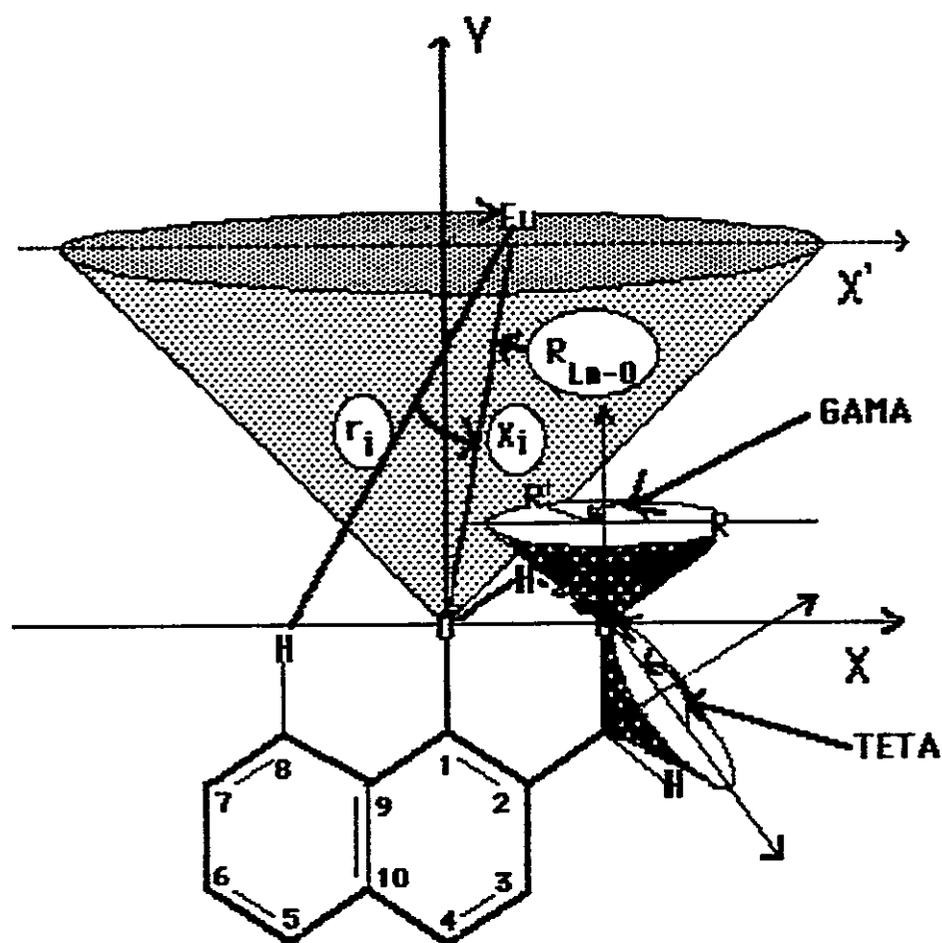
Es importante notar que la rama **-CH=NR** tiene ciertas restricciones a las rotaciones, que dependen de la contribución de las dos especies tautoméricas participantes en el complejo, como se muestra en la figura 4-7. En la forma ceto-amina hay impedimento a la rotación en torno al

enlace Carbono 2-Carbono azometínico, lo que implica que el hidrógeno azometínico no puede salir del plano del naftaleno; y sólo puede haber rotación libre en torno al enlace Carbono azometínico -Nitrógeno. En la forma enol-imina se intercambian estas posibilidades permitiendo al hidrógeno azometínico salir del plano e impidiendo la rotación libre del grupo R en torno al enlace Carbono-Nitrógeno.



**FIGURA 4-7.** IMPEDIMENTOS A LA ROTACION EN RAMA -CH=NR.

En la figura 4-8 se muestra la estructura del complejo  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  con las N-Alquil-1-Hidroxi-2-Naftaldiminas, donde la posición de la rama -CH=NR es función de los ángulos TETA y GAMA. Se incluyen los parámetros  $r_i$  y  $X_i$  de la ecuación de MacConnell y Robertson.



**FIGURA 4-8.** OPTIMIZACION DE LA CONFORMACION DEL GRUPO  $-\text{CH}=\text{NR}$ . El grupo R es girado primero en el ángulo GAMMA y luego en el ángulo TETA junto al hidrógeno azometino. El ángulo  $\Gamma_i$  ha sido exagerado para una mejor comprensión de la figura.

El hidrógeno azometínico es rotado sobre el eje del enlace  $C_2-C_{\text{azo}}$  en el ángulo **TETA** y los hidrógenos del carbono alfa al Nitrógeno, considerados como un átomo promedio, son rotados primero sobre el enlace  $C_{\text{azo}}-N$  en el ángulo **GAMA** y luego sobre el enlace  $C_2-C_{\text{azo}}$ , en el ángulo **TETA** junto al hidrógeno azometínico.

Los resultados de la optimización para este isómero mostraron que es cuasi equivalente usar la geometría determinada con el **MINDO/3** de cualesquiera de los tautómeros, produciéndose un desfase en los ángulos **GAMA** y **TETA** entre las formas ceto-amina y enol-imina, como se observa en la tabla 4-4. Esto se debe a que las posiciones de los hidrógenos en los dos tautómeros son prácticamente iguales, sin embargo las coordenadas de los otros átomos son diferentes causando que los parámetros para las rotaciones sean también distintos. Ver tabla B-1, figuras B-1 y B-2 en el Apéndice B.

No se encontró ajuste entre el desplazamiento inducido límite experimental y teórico al variar la posición del grupo  $N-R$  sólo en torno al enlace Carbono azometínico-Nitrógeno (**GAMA**) sin girarlo además en torno al enlace Carbono 2-Carbono azometínico (**TETA**), ver figura 4-8, por lo tanto, hubo que variar los ángulos **GAMA** y **TETA** simultáneamente para encontrar la conformación óptima de la rama  $-CH=NR$ .

La conformación óptima determinada para esta rama, con ambas geometrías,

**TABLA 4-4** DESPLAZAMIENTO INDUCIDO LIMITE (DIL) TEORICO PARA LAS DOS FORMAS TAUTOMERICAS DE LAS N-ALQUIL-1-HIDROXI-2-NAFTALDIMINAS<sup>(1)</sup>

SUSTITUYENTE ALQUILICO						
HIDROGENO	METILO		ETILO		ISOPROPILO	
	TAUTOMERO CETO	ENOL	TAUTOMERO CETO	ENOL	TAUTOMERO CETO	ENOL
CHN	3.52	3.04	-1.12	-1.03	32	.31
H-3	-.39	-.08	-.96	-.93	-.50	-.23
H-4	3.50	2.98	2.43	2.23	1.28	1.13
H-7	11.80	10.55	8.73	8.46	4.61	4.16
H-8	64.36	64.77	44.46	44.55	23.41	23.55
H <sub>α</sub>	8.35	8.58	3.13	2.50	2.01	1.81

**PARAMETROS  
OPTIMIZACION <sup>(2)</sup>**

R <sub>Ln-O</sub>	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2
FI	10	8	10	8	10	8
OMEGA	110	108	112	112	112	110
GAMA	228	266	238	273	235	267
TETA	63	125	32	127	41	125
K	5871	5275	4068	3673	2146	1930
A.F.	.027	.059	.030	.036	.015	.038

(1) Valores obtenidos con el programa SR usando geometria optimizadas con el programa MINDO/3. Valores del DIL en ppm.

(2) La distancia europio-oxígeno, R<sub>Ln-O</sub> y los ángulos FI y OMEGA fueron obtenidos con el programa DILCAL, previamente.

fue aquella en que el grupo **R** queda en el cuadrante mas alejado del europio.

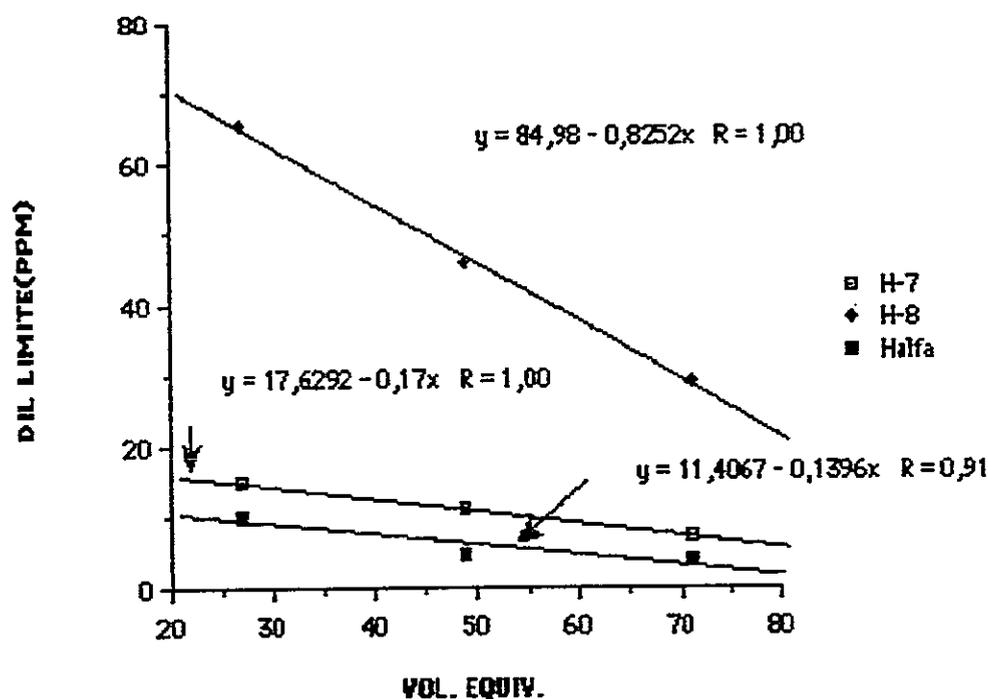
El ángulo **GAMA** observado es un promedio estadístico entre los valores de gama en varias conformaciones en equilibrio rápido: 0 y 180 grados en la especie enol-imina, correspondientes a las conformaciones cis y trans en torno al doble enlace  $-\text{CH}=\text{NR}$  y cualquier valor de **GAMA** en la especie ceto-amina. Este hecho impide usar **GAMA** en la estimación del equilibrio de conformeros, debido a la contribución de un ángulo gama no específico de la especie ceto-amina.

El uso del ángulo **TETA** en la estimación del equilibrio conformacional presenta dificultades análogas a las descritas para el ángulo **GAMA**. Ver figura 4-7.

No se observan diferencias significativas en la conformación determinada para la rama  $-\text{CH}=\text{NR}$  entre las bases de Schiff con **R** = Metilo, Etilo e Isopropilo. Ver tabla 4-4

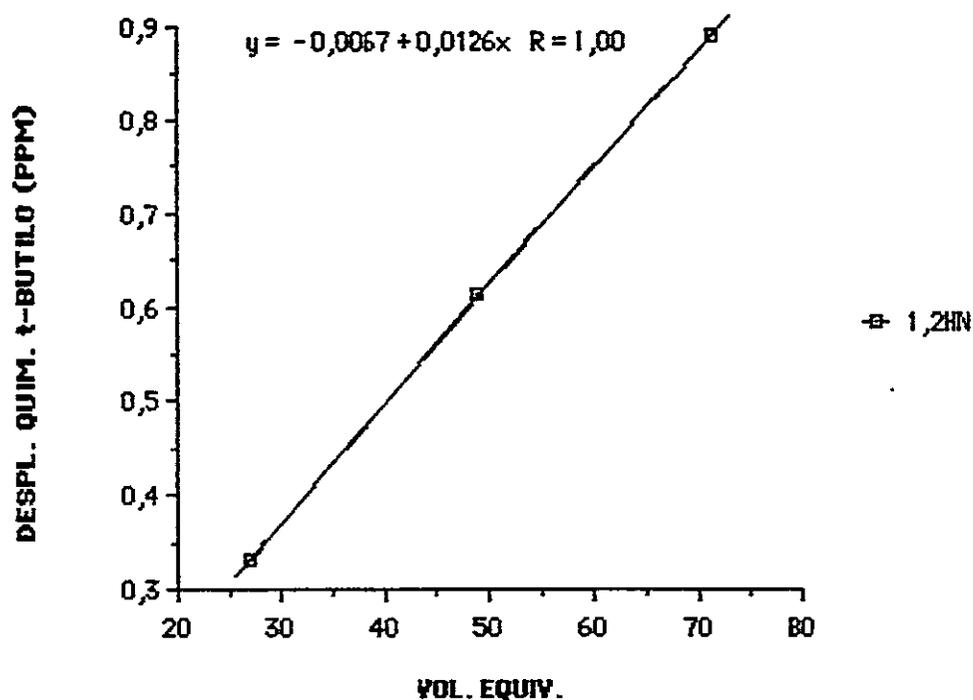
La notable variación del desplazamiento inducido límite experimental con el sustituyente alquílico sobre el nitrógeno, como se observa en la tabla 4-2, se refleja sólo en el valor de la constante **K** de pseudo contacto y no en la variación de los parámetros geométricos del complejo europio-base de Schiff. Ver tabla 4.4

Esta variación es sistemática con el volumen equivalente del grupo alquílico,<sup>47</sup> como se observa en la figura 4-9 para los hidrógenos 7, 8 y  $\alpha$  al nitrógeno.



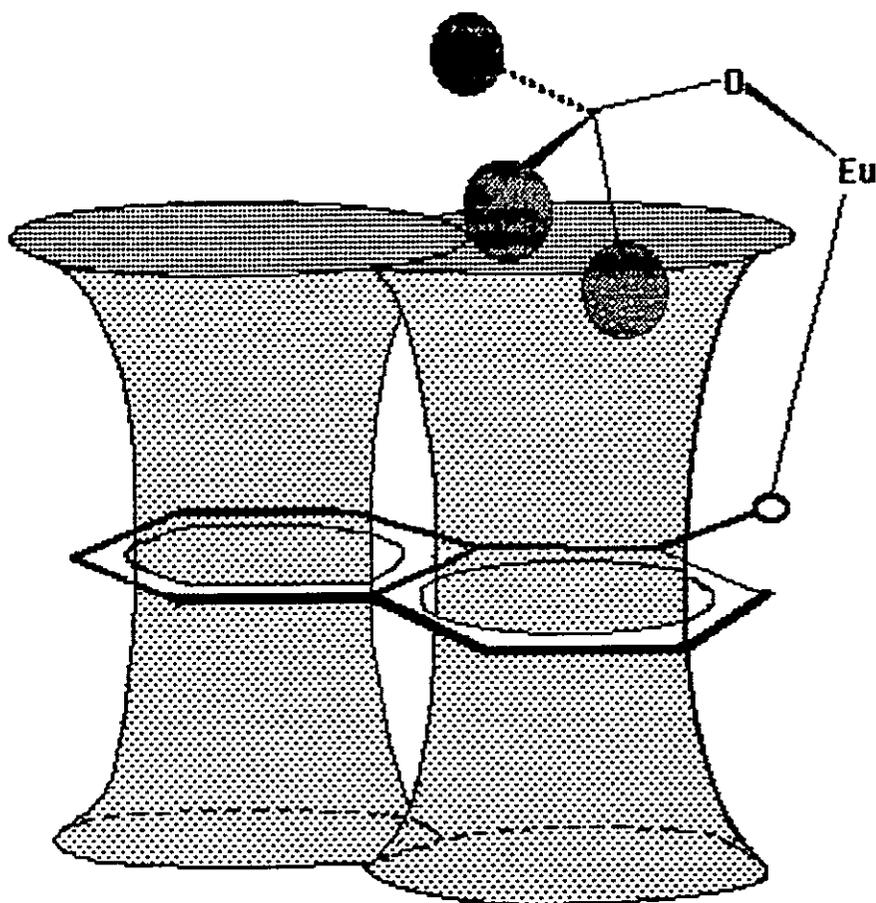
**FIGURA 4-9.** VARIACION DESPLAZAMIENTO INDUCIDO LIMITE (DIL) CON VOLUMEN EQUIVALENTE DEL SUSTITUYENTE ALQUILICO EN 1-HIDROXI-2-NAFTALDIMINAS.

En la figura 4-10 se observa una tendencia semejante en el desplazamiento químico del grupo tert-butilo del  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ .



**FIGURA 4-10.** VARIACION DESPLAZAMIENTO QUIMICO (DQ) GRUPO TERTBUTILO DEL  $\text{EU}(\text{FOD})_3$  CON EL VOLUMEN EQUIVALENTE DEL SUSTITUYENTE ALQUILICO.

Se observó que el tamaño de este grupo influye en el desplazamiento químico de los grupos tertbutilo del  $\text{fod}$ , figura 4-10, este efecto se atribuye a una variación en la posición de estos grupos inducida por interacción con el grupo alquílico (R) sobre el Nitrógeno de la base de Schiff. Esta interacción produciría un alejamiento del grupo tertbutilo de la región de apantallamiento ubicada sobre el plano del naftaleno, como se muestra en



**FIGURA 4-11.** EFECTO ANISOTROPICO DE LOS ANILLOS NAFTALENICOS SOBRE GRUPO TERTBUTILO DEL  $\text{Eu}(\text{FOD})_3$ .

la figura 4-11. Esta variación del DIL experimental se refleja sólo en la dependencia de la constante de proporcionalidad  $K$  de la ecuación de McConnell y Robertson con el grupo  $R$ .

$$DIL = K \frac{(3\cos^2\chi - 1)}{r^3} \quad \text{Ec. McConnell y Robertson}$$

Según el tratamiento teórico de W. Horrocks y B. Bleaney<sup>25</sup> K está relacionada con los coeficientes de campo ligando del complejo Lantánido. El signo y la magnitud del desplazamiento inducido por los iones lantánidos depende de los coeficientes de campo ligando asociados a la estructura electrónica, de la geometría y de la simetría de los ligandos. Luego en este caso, en que no se está variando las propiedades electrónicas de los sustratos<sup>44</sup> sino su tamaño solamente, se descartan los efectos asociados a la estructura electrónica ante el hecho de conservarse la geometría de la coordinación europio-oxígeno al variar el grupo R. Por lo tanto se puede asegurar que el tamaño del sustituyente R induce estéricamente cambios en la distribución energética de los orbitales 4f del europio en el complejo **Eu(fod)<sub>3</sub>.Base de Schiff**, variando así la magnitud del efecto de pseudocontacto del europio.

Para que esta variación influya en el desplazamiento inducido por el europio, debe producirse una distorsión de la geometría del complejo. Esto es posible sólo si los ligantes **fod** tienen impedimento estérico para reacomodarse especialmente sin distorsionar su geometría.

Resulta evidente que la influencia del efecto estérico del grupo **R** se manifiesta como un efecto total de la molécula y no localizado, ya que si así fuese, hubiera variado la conformación de la rama  $-\text{CH}=\text{NR}$  al variar el grupo **R**.

La influencia del tamaño del sustrato sobre el efecto magnético del ión lantánido tiene un paralelo en los cambios inducidos por estas mismas bases de Schiff en las propiedades magnéticas de contacto de Fermi del complejo de ellas con Níquel, donde el efecto informado es una pérdida de la planaridad del complejo tetradentado  $\text{Ni}(\text{Base de Schiff})_2$ , al pasar de Metilo y Etilo a Isopropilo o Secbutilo.<sup>48</sup>

#### **4.1.4 DETERMINACION DEL EQUILIBRIO DE CONFORMEROS DE LAS N-ALQUIL-1-HIDROXI-2-NAFTALDIMINAS EN EL COMPLEJO CON EL $\text{Eu}(\text{FOD})_3$ , MEDIANTE EL PROGRAMA MOLTO.**

El hecho de no haber encontrado ajuste entre el **DIL** experimental y teórico para el hidrógeno azometínico y los hidrógenos del grupo **R** sobre el nitrógeno, considerando sólo la contribución de una especie tautomérica, llevó a suponer que en el complejo con el lantánido estas bases de Schiff también presentaban un equilibrio entre las especies ceto-amina y enol-imina. En los tres tipos de bases de Schiff estudiadas existen

múltiples conformaciones probables para el complejo europio-base de Schiff, como ya se ha mencionado en la determinación de la estructura promedio en solución mediante los programas **DILCAL** y **SR**.

Para determinar el equilibrio entre dos conformeros se deben definir ambas estructuras. Con el programa **MOLTO** se puede variar simultánea y sistemáticamente la conformación de estas estructuras. Ver punto 2.2.2.2 del capítulo II.

Debido a la libre rotación permitida sólo en torno a uno de los enlaces de la rama  $-\text{CH}=\text{NR}$ , distinto para cada especie tautomérica, ver figura 4-7, se consideraron sólo aquellas conformaciones con menos impedimento estérico para el grupo alquílico sobre el nitrógeno. La ubicación del ión europio se varió levemente en torno a la posición óptima determinada con el programa **DILCAL**, usando sólo los hidrógenos de la parte rígida de la molécula. Estos resultados se muestran en la tabla 4-5.

En la tabla 4-5 se observa un excelente ajuste entre el valor experimental y el teórico del desplazamiento inducido límite.<sup>49</sup> Los valores obtenidos para la fracción molar de la forma ceto-amina,  $W_{\text{ceto}}$ , muestran un leve predominio de esta forma tautomérica. Este resultado es congruente con la estimación de un equilibrio tautomérico casi equimolar en el complejo, hecha en el punto 4.2.3.1, considerando el ángulo  $\text{C-O-Eu}$  como un observable promedio.

**TABLA 4-5** DETERMINACION EQUILIBRIO DE CONFORMEROS EN LAS N-ALQUIL-1-HIDROXI-2-NAFTALDIMINAS. <sup>(1)</sup>

SUSTITUYENTE ALQUILICO			
PARAMETRO	N-METILO	N-ETILO	N-ISOPROPILO
GAMA	185	198	193
TETA	188	188	196
FI	10	10	10
OMEGA	114	114	114
K	5704.9	3975.6	2092.3
W <sub>CETO</sub>	0.686	0.741	0.724
A.F.	0.0075	0.0149	0.0043

DIL LIMITE EXPERIMENTAL Y TEORICO

ATOMO	EXP.	TEOR.	EXP.	TEOR.	EXP.	TEOR.
H <sub>α</sub>	8.58	8.57	3.11	3.14	2.03	2.03
H <sub>β20</sub>	3.08	3.08	-0.35	-0.36	0.20	0.19
H-3	-1.31	-1.71	-1.82	-1.27	-0.74	-0.66
H-4	3.55	3.85	2.35	2.63	1.33	1.39
H-7	13.22	13.22	9.46	9.18	4.83	4.84
H-8	64.09	64.06	44.32	44.38	23.40	23.40

<sup>(1)</sup> Programa **MDLA** adaptado para generar rotaciones sólo en los enlaces no rígidos de la molécula, **GAMA** para la forma ceto-amina y **TETA** para la forma enol-imina.

## 4.2 N-ALQUIL-2-HIDROXINAFTALDIMINAS.

### 4.2.1 ANALISIS DE LAS BASES DE SCHIFF RESPECTO A SU ALDEHIDO PRECURSOR MEDIANTE LA RESONANCIA MAGNETICA PROTONICA Y CARBONO 13.

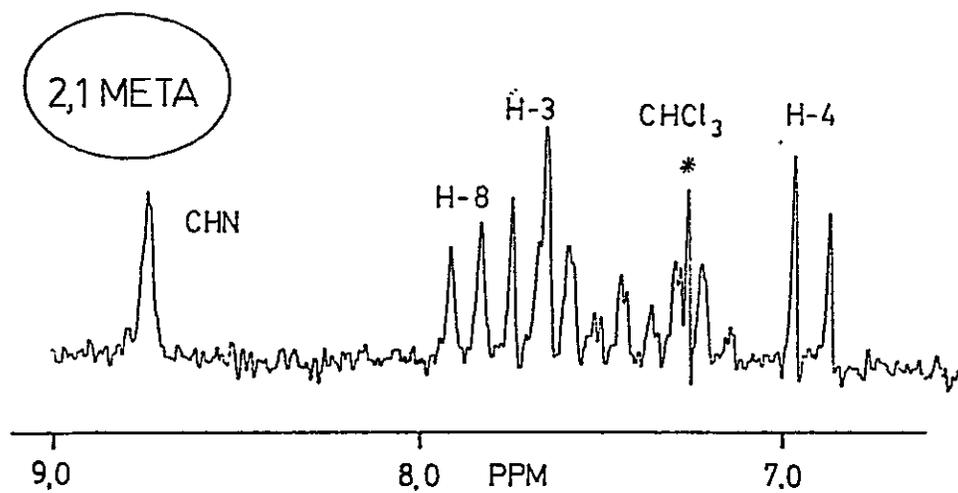
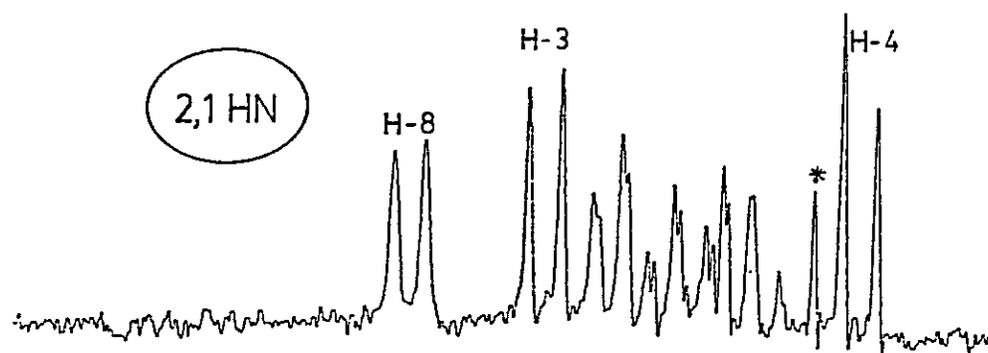
Análogamente a las bases de Schiff tratadas en el punto anterior, las N-Alquil-2-Hidroxi-naftaldiminas muestran espectros de resonancia magnética protónica muy semejantes a su aldehído precursor, como se observa en la figura 4-12.

En la tabla 4-6 se muestran los desplazamientos químicos (DQ) de las tres bases de Schiff estudiadas y del 2-Hidroxi-naftaldehído.

Se aprecia un corrimiento de  $1.30 \pm 0.1$  ppm de las señales del hidrógeno quelado O-H-N a bajo campo y de  $2.08 \pm 0.02$  ppm del hidrógeno azometínico  $\text{CH}=\text{NR}$  a alto campo en estas bases de Schiff, mostrando la misma tendencia que las N-Alquil-1-Hidrox-2-Naftaldiminas, aunque la magnitud del efecto para ambos hidrógenos es diferente. En el capítulo V, Conclusiones, se dará una explicación tentativa de este hecho.

En la figura 4-12 se observa que el sistema de espines ABCD para los hidrógenos del anillo no sustituido del naftaleno mantiene su patrón

**FIGURA 4-12** REGION AROMATICA, RESONANCIA MAGNETICA PROTONICA DE 100 MHZ. 2-HIDROXINAFTALDEHIDO (2,1HN) Y N-METIL-2-HIDROXINAFTALDIMINA (2,1 META). EN SOLUCION DE CLORFORMO DEUTERADO A UNA TEMPERATURA DE 32 °C.



**TABLA 4-6** DESPLAZAMIENTOS QUIMICOS, RESONANCIA MAGNETICA PROTONICA 100 MHZ. N-ALQUIL-2-HIDROXINAFTALDIMINAS <sup>(1)</sup> Y DE SU ALDEHIDO PRECURSOR, EN PPM REFERIDOS AL TMS.

ATOMO	SUSTITUYENTE SOBRE EL NITROGENO			ALDEHIDO
	METILO	ETILO	ISOPROPIL	CHO
OH	14.38	14.50	14.57	13.18
CHN	8.74	8.73	8.76	10.82
H-3	6.95	6.94	6.92	7.15
H-4	7.71	7.70	7.69	7.99
H-5	7.64	7.63	7.61	7.81
H-6	7.25	7.23	7.21	7.44
H-7	7.46	7.45	7.43	7.64
H-8	7.88	7.87	7.85	8.35
H <sub>α</sub>	3.43	3.65	3.78	-
H <sub>β</sub>	-	1.40	1.42	-

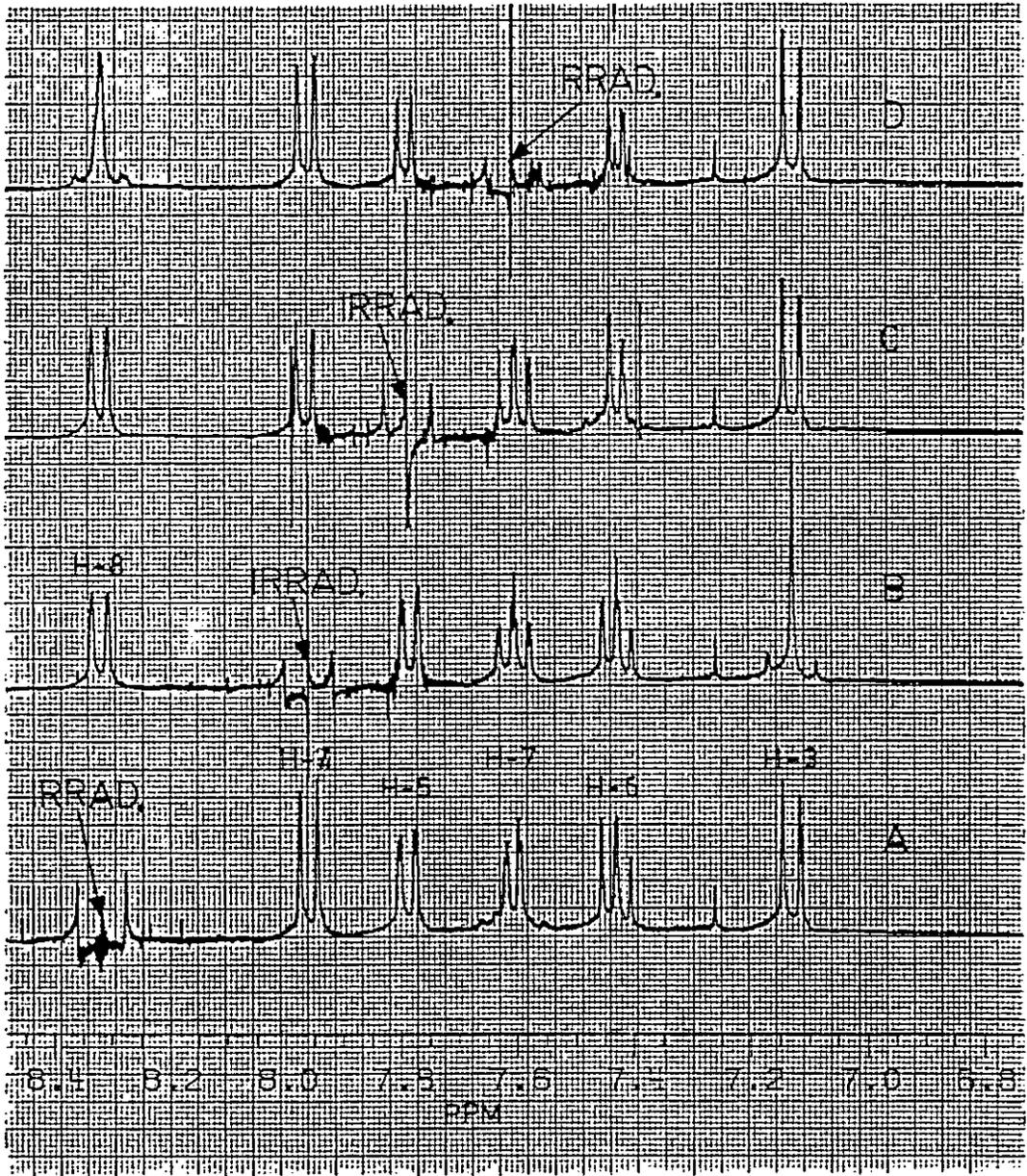
(1) RMN de 100 MHz, asignaciones hechas considerando los desplazamientos químicos obtenidos en 250 y 300 MHz.

de acoplamiento. En la tabla 4-6 se aprecia un corrimiento a alto campo de alrededor de 0.2 ppm de todos los hidrógenos aromáticos, exceptuando el hidrógeno 8. No se aprecia variación en las posiciones relativas de las señales aromáticas. Este hecho confirma que la variación del efecto mesomérico entre el grupo aldehído y el grupo imino no se aprecia en los espectros de resonancia magnética nuclear.

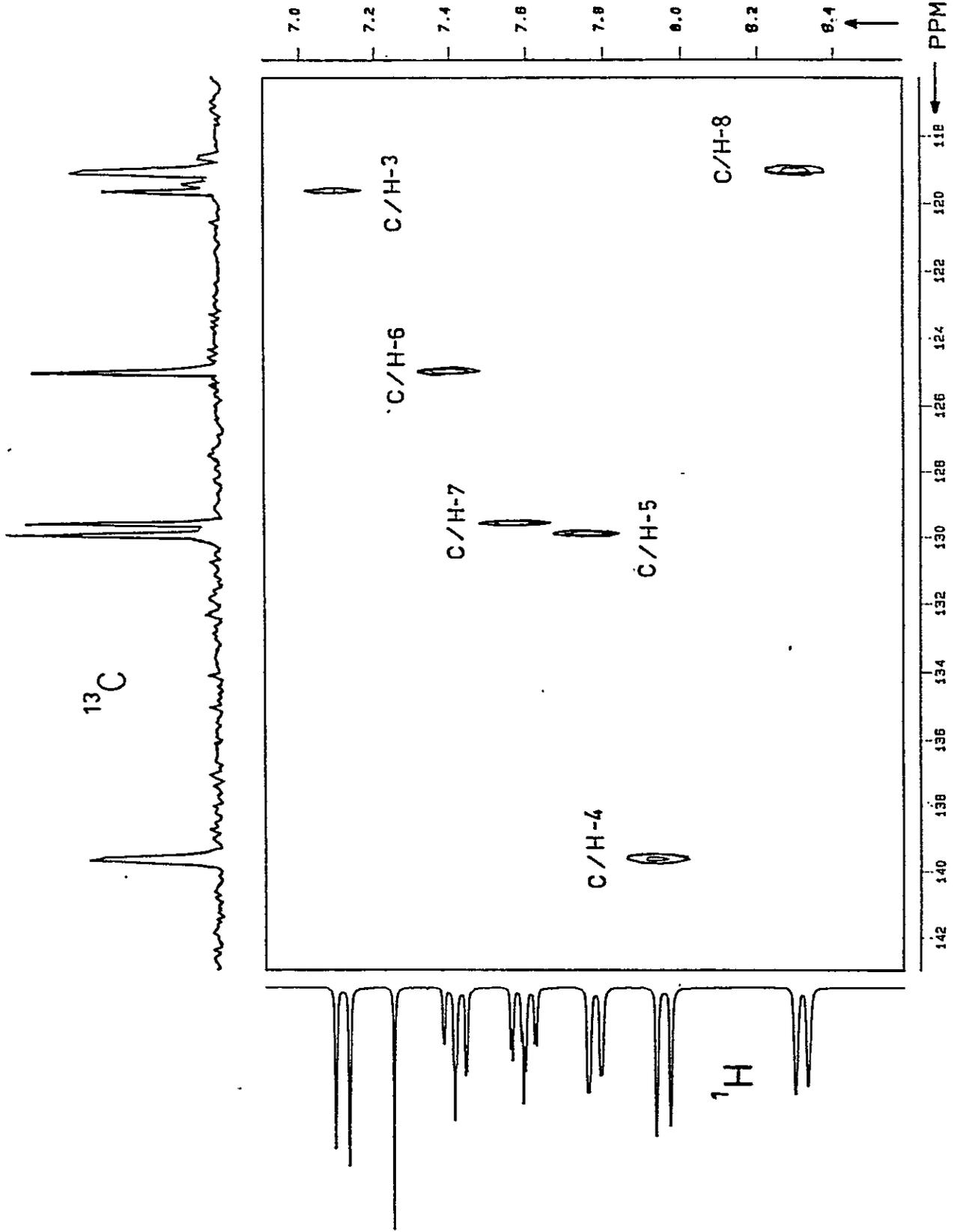
El hidrógeno 8 se desplaza  $0.48 \pm 0.02$  ppm a alto campo. El corrimiento de este hidrógeno depende principalmente de dos efectos: interacción tipo "peri" y anisotropía del doble enlace C=O en el aldehído y C=N en la base de Schiff. El primer efecto puede relacionarse con la densidad de carga del carbono exocíclico, el cálculo teórico da una densidad de 0.648 para el aldehído y alrededor de 0.260 para la N-Metil-2-Hidroxinaftaldimina, confirmando que parte importante del apantallamiento del hidrógeno 8 se debe a la menor densidad de carga de este carbono en la base de Schiff.<sup>13</sup> La influencia de la anisotropía al variar el grupo aldehído por imino no se puede cuantificar.<sup>14</sup>

Esto muestra que las diferencias estructurales introducidas al formar la base de Schiff producen cambios apreciables en el espectro de resonancia magnética protónica, sólo en los hidrógenos vecinos a la sustitución. Ésto incluye el hidrógeno 8 del anillo no sustituido. Sin embargo no se aprecia influencia de la variación del efecto mesomérico transmitido al anillo no sustituido.

**FIGURA 4-13** DESACOPLAMIENTO ESPIN-ESPIN DEL 2-HIDROXI-NAFTALDEHIDO. RESONANCIA MAGNETICA PROTONICA 300 MHZ. Se observa la irradiación secuencial de distintos hidrógenos y se aprecia la eliminación de acoplamiento orto y meta entre el hidrógeno irradiado y los observados. Por ejemplo, en el espectro D, al irradiar el hidrógeno 7, la señal del hidrógeno 8 colapsa a un singulete ancho y la señal del hidrógeno 5 pasa de "doblete de doblete" a doblete. El hidrógeno 6 debe pasar de doblete de triplete a doblete de doblete, lo que no se aprecia debido a la cercanía de la irradiación.



**FIGURA 4-14** ESPECTRO DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR 2D-INTERCORRELACIONADO CARBONO-HIDROGENO. 2-HIDROXI-NAFTALDEHIDO. En la abscisa está el espectro de Carbono 13 y en la ordenada el de protones. En el plano se muestra un corte de una función del acoplamiento entre carbonos e hidrógenos geminales. Se muestra la asignación de señales de los espectros de carbono 13 y protones.



Las asignaciones del espectro de resonancia magnética protónica del 2-Hidroxinaftaldehído fueron hechas mediante doble irradiación en el espectro de resonancia magnética protónica de 300 MHz, como se muestra en la figura 4-13. La gran diferencia en desplazamientos químicos de los hidrógenos 3 y 4 permitió asignarlos inequívocamente, por efecto de los sustituyentes. Mediante el espectro bidimensional 2D-INTERCORRELACIONADO CARBONO-HIDROGENO, de la figura 4-14, fué posible verificar las asignaciones del espectro de resonancia magnética de carbono 13, hechas según la literatura.<sup>39</sup> Como se dijo en el capítulo II, los espectros bidimensionales heteronucleares permiten relacionar directamente los desplazamientos químicos de los núcleos de carbono e hidrógeno, debido al acoplamiento espín-espín entre los carbonos e hidrógenos geminales.

#### **4.2.2 EFECTO DE LA VARIACION DEL SUSTITUYENTE ALQUILICO UNIDO AL NITROGENO EN LOS ESPECTROS DE RESONANCIA MAGNETICA PROTONICA.**

Si se observa la tabla 4-6 se aprecia que el cambio del grupo sobre el nitrógeno entre metilo, etilo e isopropilo no produce diferencias significativas en los desplazamientos químicos de protones.

Sin embargo se observó que el ancho de línea a media altura del hidrógeno

azometínico, que refleja la constante de acoplamiento ( $J_{H-H}$ ) con el hidrógeno del N-H en la especie ceto-amina, fué de 6 Hz, 12 Hz y 4 Hz para las bases de Schiff con R=Metilo, Etilo o Isopropilo respectivamente. Esta variación no sistemática con el sustituyente se atribuye a trazas de agua no observables en el espectro en solución de  $CDCl_3$ , puesto que se observó una variación aleatoria en la forma de la señal en los espectros tomados a la misma base de Schiff, pero producto de distintas síntesis.

Es conocido que la presencia de trazas de ácido aceleran los procesos de intercambio pero no afectan la constante de equilibrio de estos.<sup>21</sup> Luego es probable que estas trazas alteren el ordenamiento del hidrógeno quelado en el proceso de intercambio entre los átomos de oxígeno y nitrógeno, produciendo así un desacoplamiento parcial de éste con el hidrógeno azometínico, afectando la constante de acoplamiento observada.\* Sería de suma importancia investigar bajo qué condiciones se puede producir este fenómeno, ya que este efecto limitaría enormemente el uso de la resonancia magnética protónica en la estimación de equilibrios tautoméricos en sistemas semejantes, donde siempre se supone que el intercambio intramolecular del hidrógeno quelado no sufre reorientación de espín que pueda anular el acoplamiento.<sup>50</sup>

### 4.2.3 ANALISIS DE LA ESTRUCTURA DEL COMPLEJO $\text{Eu}(\text{fod})_3$ CON LAS N-ALQUIL-2-HIDROXINAFTALDIMINAS.

El uso del reactivo de desplazamiento  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ , permitió confirmar los desplazamientos químicos en las bases de Schiff de todos los hidrógenos aromáticos, tal como se muestran en la tabla 4-6. Se encontró concordancia entre los desplazamiento inducido límite experimentales y teóricos. Ver tablas 4-7 y 4-8. El error en la asignación de una señal en el espectro de resonancia producía una disminución del parámetro AF y la consecuente variación de los valores teóricos del desplazamiento inducido límite, tal como se explicó al comienzo del punto 4.1.3 para las 1-hidroxi-2-naftaldiminas. Se considera que se podría haber logrado mayor precisión en la determinación de los valores teóricos del desplazamiento inducido límite si se hubiesen determinado los desplazamientos químicos considerando efectos de orden superior. Sin embargo la medición exacta de los desplazamientos químicos, incluyendo efectos de orden superior, requiere de simulación computacional, lo que haría este estudio muy complejo y poco práctico.

Los hidrógenos aromáticos de estas bases de Schiff forman un sistema de seis (6) espines, cuando hay acoplamiento a largo alcance, la determinación exacta de los desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento requieren un método computacional, como los programas LAOCN3 y

**TABLA 4-7** DESPLAZAMIENTO INDUCIDO LIMITE (DIL) EXPERIMENTAL PARA LAS N-ALQUIL-2-HIDROXI-NAFTALDIMINAS CON EU(FOD)<sub>3</sub>.

SUSTITUYENTE ALQUILICO						
ATOMO	METILO		ETILO		ISOPROPILO	
	DIL <sup>(1)</sup>	r <sup>(2)</sup>	DIL	r	DIL	r
OH	-	-	22.73	.999	21.83	.999
CHN	2.75	.999	2.79	.998	2.34	.999
H-3	10.04	.999	10.96	.999	10.50	.999
H-4	1.74	.999	1.80	.997	1.58	.999
H-5	.73	.999	.80	.996	.62	.984
H-6	.63	.969	.69	.994	.52	.992
H-7	.54	.995	.53	.994	.34	.973
H-8	1.71	.999	1.68	.998	1.36	.996
H <sub>α</sub> <sup>(3)</sup>	4.01	.999	4.17	.999	4.14	.993
H <sub>β</sub> <sup>(3)</sup>	-	-	4.11	.999	3.74	.997

(1) Desplazamiento inducido límite por lantánido expresado en ppm. Un valor positivo indica corrimiento de la señal a bajo campo.

(2) Corresponde al sustituyente sobre el Nitrógeno.

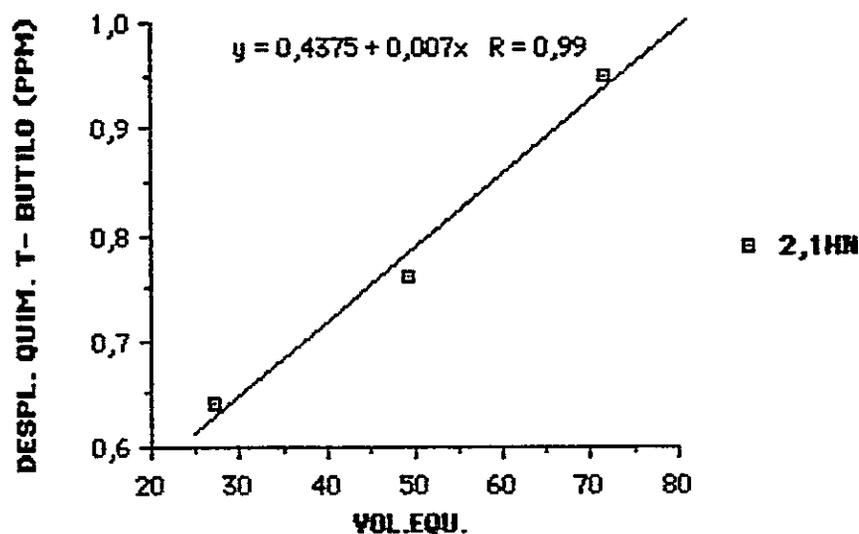
(3) r corresponde al coeficiente de ajuste de la regresión lineal.

(4) H<sub>α</sub> y H<sub>β</sub> corresponden a los hidrógenos del grupo alquílico α y β al nitrógeno.

LADCOR.<sup>51</sup> La aplicación de estos programas no es directa, puesto que requiere un estudio previo para la asignación de las líneas experimentales a un espectro teórico preliminar.<sup>51</sup> Su uso en el estudio con los reactivos de desplazamiento lantánidos requeriría un estudio previo para cada espectro usado en la determinación del desplazamiento inducido límite, ver capítulo II, puesto que hay cambios en las posiciones relativas de las señales en cada espectro de la determinación, por efecto pseudo contacto del reactivo de desplazamiento.

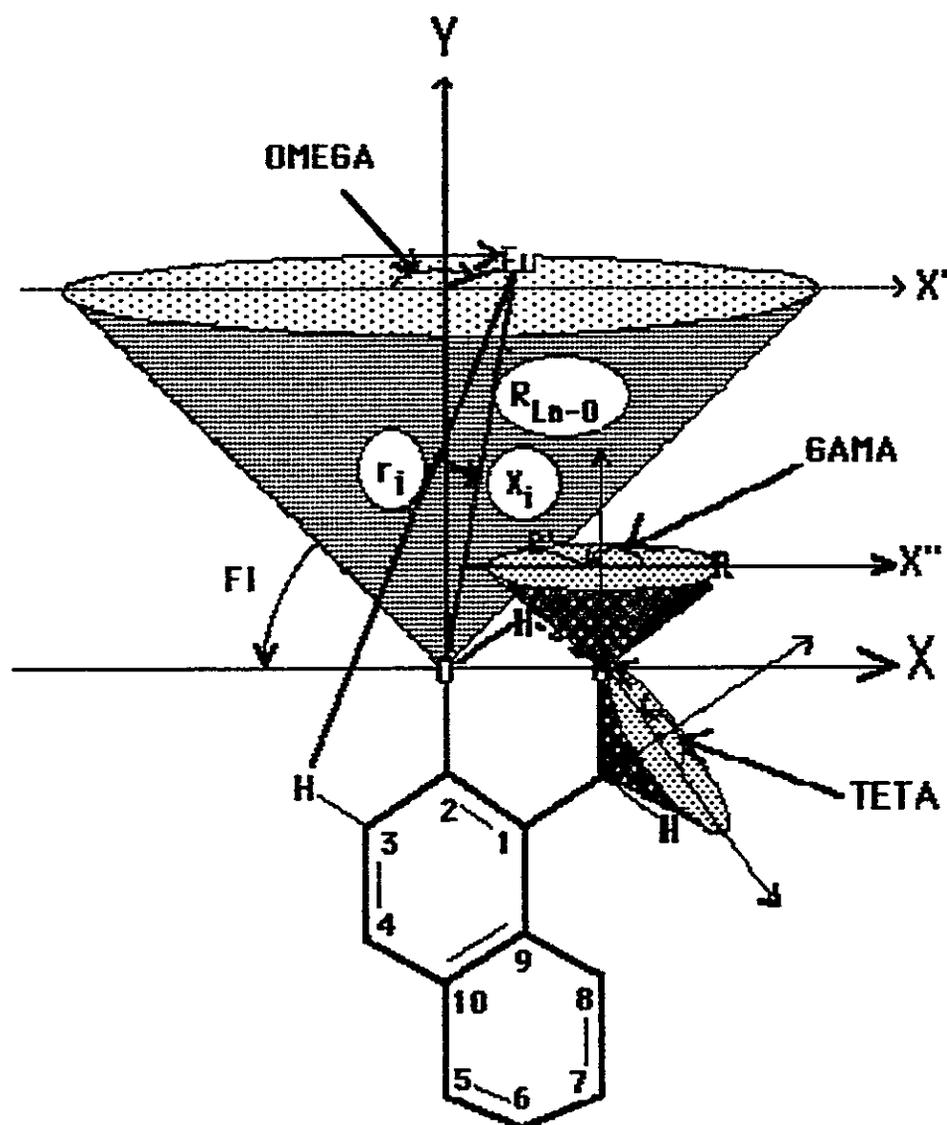
En el complejo del  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  con las N-Alquil-2-Hidroxinaftaldiminas no se observa una variación sustancial del desplazamiento inducido experimental con el sustituyente alquílico sobre el Nitrógeno, como se muestra en la tabla 4-7.

Existe una dependencia lineal del corrimiento químico del grupo tertbutilo del  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  con el volumen equivalente del grupo alquílico,<sup>47</sup> como se aprecia en el figura 4-15. Este fenómeno indicaría que existe interacción estérica entre el grupo sustituyente del nitrógeno y los ligantes **fod** del reactivo de desplazamiento lantánido que, análogamente al caso de las 1-Hidroxi-2-Naftaldiminas, aleja al grupo tertbutilo de la región de apantallamiento por efecto anisotrópico del anillo naftalénico.



**FIGURA 4-15.** VARIACION DESPLAZAMIENTO QUIMICO (DQ) TERTBUTILO DEL  $\text{Eu}(\text{FOD})_3$  CON VOLUMEN EQUIVALENTE DEL SUSTITUYENTE ALQUILICO DE LA BASE DE SCHIFF.

En la figura 4-16 se muestran los parámetros optimizados en la determinación de la estructura del complejo  $\text{Eu}(\text{fod})_3 \cdot \text{Base de Schiff}$ . En la tabla 4-8 se muestran, conjuntamente, los resultados obtenidos con los programas DILCAL y SR. Los que serán analizados en las secciones siguientes. Para seguir este análisis es conveniente revisar la Metodología en capítulo II.

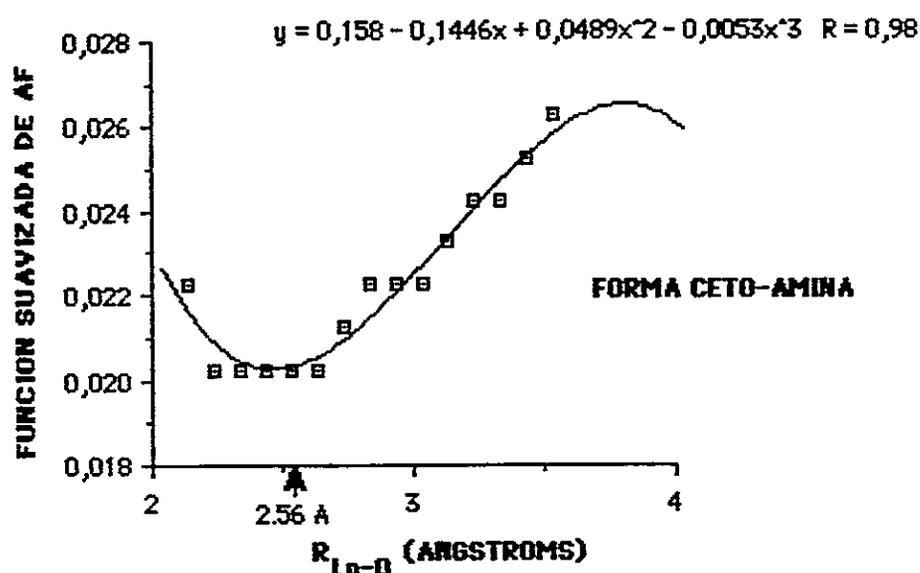


**FIGURA 4-16.** PARAMETROS OPTIMIZACION POSICION ION EUROPIO Y CONFORMACION RAMA -CH-NR-. N-ALQUIL-2-HIDROXINAFTALDIMINAS. EL ángulo FI ha sido exagerado para una mejor comprensión de la figura.

#### 4.2.3.1 OPTIMIZACION DE LA POSICION DEL ION LANTANIDO.

La ubicación del ión europio en el complejo L-B, determinada por optimización con el programa DILCAL, para las tres bases (R= metilo, etilo e isopropilo) es la misma.

En la tabla 4-8 se observa que no hay variación de la distancia europio-oxígeno  $R_{Ln-O}$  ni de los ángulos FI y OMEGA con el sustituyente alquílico.



**FIGURA 4-17.** VARIACION DE UNA FUNCION SUAVIZADA DEL PARAMETRO AF CON LA DISTANCIA LANTANIDO-OXIGENO EN LAS 2-HIDROXINAFTALDIMINAS.<sup>52</sup>

El valor de **2.6 Å** obtenido para la distancia europio-oxígeno ( $R_{\text{Ln-O}}$ ) está dentro del rango encontrado en la literatura para este tipo de complejos. Este valor se obtuvo del gráfico de una función suavizada del parámetro de ajuste **A.F** en función de  $R_{\text{Ln-O}}$ , ver figura 4-17, debido a la poca variación del parámetro mismo con la distancia lantánido-Oxígeno.<sup>52</sup>

El ángulo **FI** de 28 grados promedio equivale a un ángulo **118** grados para el enlace **C-O-Eu**, esto indicaría que en la coordinación con el europio participaría un orbital  $sp^2$  del Oxígeno de la base de Schiff.

Si se aplica el mismo criterio usado con las bases del 1-Hidroxi-2-Naftaldehido, punto 4.1, considerando el ángulo **C-O-Eu** como un observable promedio entre las contribuciones de los dos tautómeros en equilibrio en el complejo, cuyo valor en este caso, si se descarta la participación de un orbital **p** del Oxígeno,<sup>44</sup> fluctuaría entre el valor de 120 grados para la forma ceto y 109.4 grados para la forma enol, se encuentra entre un **56%** y **100%** de forma ceto y entre un **44%** y **0%** de forma enol.

Si la conformación del enlace europio-oxígeno está determinada por la distribución electrónica del sustrato se puede aplicar el criterio usado en el párrafo anterior, pero si ésta está determinada por efectos estéricos de la base de Schiff como un todo, no se puede inferir la contribución de las especies tautoméricas en el complejo lantánido-base de Schiff a partir de la geometría de la coordinación. Es importante hacer notar que el anillo no

**TABLA 4-8** DESPLAZAMIENTO INDUCIDO LIMITE (DIL) TEORICO DE LAS DOS FORMAS TAUTOMERICAS DE LAS N-ALQUIL-2-HIDROXINAFTALDIMINAS <sup>(1)</sup>

SUSTITUYENTE ALQUILICO						
HIDROGENO	METILO		ETILO		ISOPROPILO	
	CETO	ENOL	CETO	ENOL	CETO	ENOL
CHN	2.61	2.64	2.89	2.74	2.24	2.37
H-3	10.09	10.04	10.86	11.00	10.43	10.43
H-4	1.60	1.96	1.72	1.75	1.65	1.66
H-5	.62	.91	.67	.75	.64	.71
H-6	.51	.74	.55	.65	.53	.61
H-7	.36	.59	.39	.48	.38	.46
H-8	1.58	1.71	1.70	1.68	1.64	1.59
H <sub>α</sub>	4.12	3.91	4.42	4.14	4.16	4.14

**PARAMETROS OPTIMIZADOS <sup>(2)</sup>**

RLNO	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
FI	25	35	25	30	25	30
OMEGA	80	80	80	80	80	80
GAMA	27	136	27	133	23	142
TETA	104	99	105	105	97	100
KAPPA	912	716	982	803	943	761
A.F.	.031	.030	.031	.009	.025	.026

<sup>(1)</sup> Valores obtenidos con el programa SR, usando geometrias de las bases de Schiff optimizadas con el MINDO/3, en torno a la posición del europio obtenida con el programa DILCAL. Valores del DIL en ppm.

<sup>(2)</sup> La distancia europio-oxígeno, R<sub>Ln-O</sub> y los ángulos FI y OMEGA fueron obtenidos con el programa DILCAL, previamente.

sustituído del naftaleno no presenta un impedimento al acercamiento entre el  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  y las N-Alquil-2-hidroxinaftaldiminas, ver la figura 4-16.

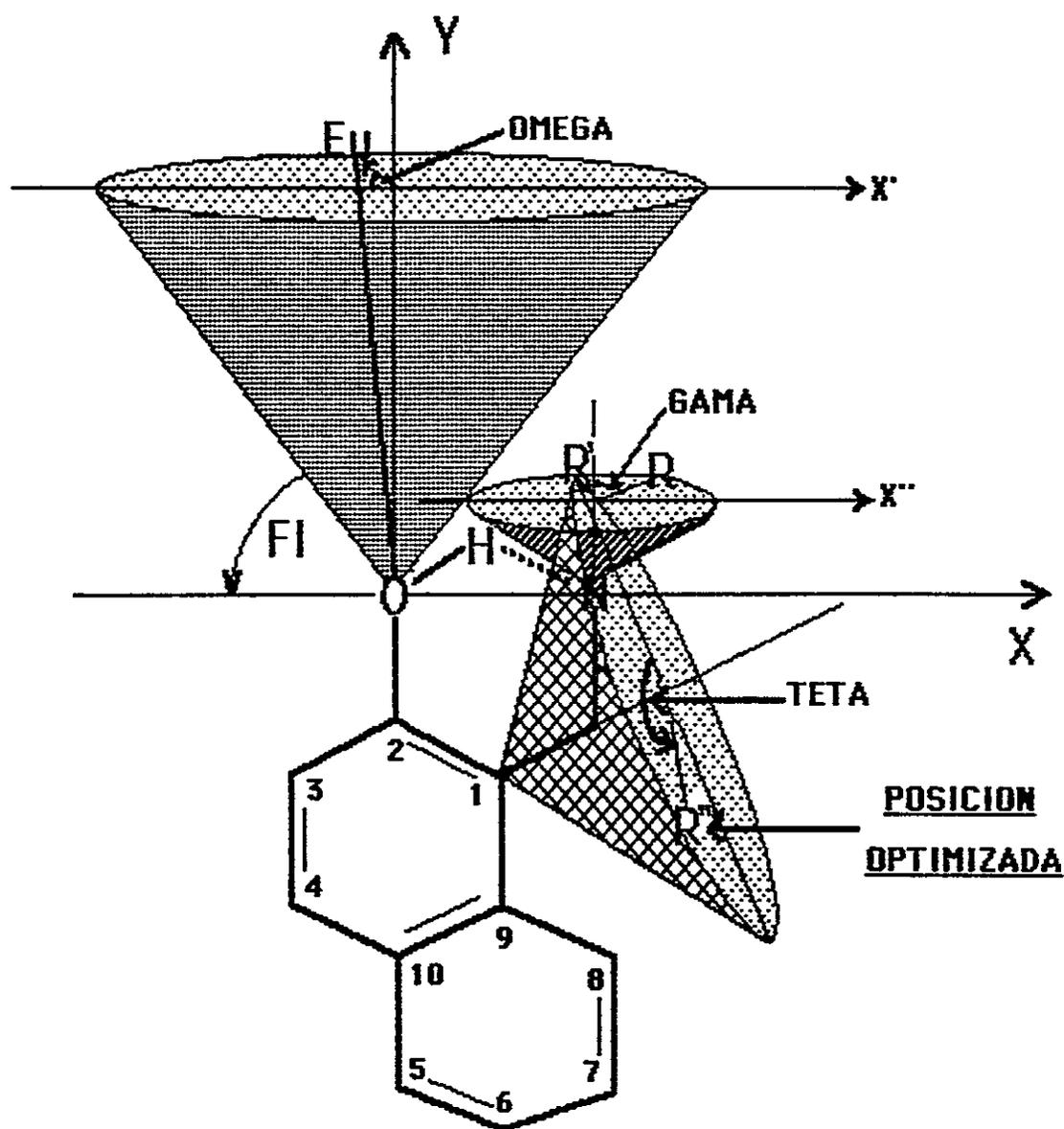
#### 4.2.3.2 OPTIMIZACION DE LA CONFORMACION DE LA RAMA $-\text{CH}=\text{NR}$

La optimización de la conformación de la rama  $-\text{CH}=\text{NR}$  se llevó a cabo con el programa SR, ver punto 2.2.2 del capítulo II, para las señales del hidrógeno azometínico y los hidrógenos sobre el carbono del grupo R,  $\alpha$  al nitrógeno, análogamente a las bases de Schiff analizadas en el punto 4.1.

La conformación óptima determinada para la rama  $-\text{CH}=\text{NR}$  fué aquella en que el grupo R queda en una posición intermedia entre el europio y el anillo no sustituido del sustrato, como se muestra en la figura 4-18.

Prácticamente no se observa ninguna diferencia importante en la conformación de la rama  $-\text{CH}=\text{NR}$  entre las tres bases estudiadas. Como se puede apreciar en la tabla 4-8.

Se observa la misma concordancia encontrada para las bases de Schiff del 1-Hidroxi-2-naftaldehido entre la geometría del tautómero enol-imina y ceto-amina.



**FIGURA 4-18.** CONFORMACION OPTIMA DEL RAMA  $-CH=NR$  DETERMINADA CON EL PROGRAMA SR. El grupo  $R$  es girado primero en el ángulo  $GAMA$  y luego en el ángulo  $TETA$  junto al hidrógeno azometino. El ángulo  $FI$  ha sido exagerado para una mejor comprensión de la figura.

No se observa dependencia de la constante de proporcionalidad  $K$  de la ecuación de McConnell y Robertson con el grupo  $R$ . Ver tabla 4-8. Este hecho indicaría que el tamaño del grupo unido al nitrógeno no induciría cambios en la distribución de los orbitales  $f$  del europio en el complejo lantánido-base de Schiff.

#### 4.2.4 DETERMINACION EQUILIBRIO DE CONFORMEROS DE LAS N-ALQUIL-2-HIDROXINAFTALDIMINAS EN EL COMPLEJO CON $\text{Eu}(\text{FOD})_3$ , MEDIANTE EL PROGRAMA MOLTO.<sup>29</sup>

En estas bases de Schiff tampoco se encontró ajuste entre el desplazamiento inducido límite experimental y teórico para el hidrógeno azometínico y los hidrógenos del grupo  $R$  sobre el nitrógeno, considerando las conformaciones atribuibles sólo a una especie tautomérica. Ésto llevó a suponer que en el complejo con el Lantánido éstas también presentan un equilibrio entre las especies ceto-amina y enol-imina.

Como se dijo antes, para las 1-hidroxi-2-naftaldiminas, existen múltiples conformaciones probables para el complejo europio-base de Schiff.<sup>53</sup> Debido a la libre rotación probable en torno a uno de los enlaces de la rama  $-\text{CH}=\text{NR}$ , en ambas especies tautoméricas consideradas se varió la posición de los átomos de esta rama, sólo en torno a aquellas conformaciones con menos impedimento estérico para el grupo alquílico sobre el nitrógeno.<sup>54</sup>

**TABLA 4-9** DETERMINACION EQUILIBRIO DE CONFORMEROS EN LAS N-ALQUIL-2-HIDROXINAFTALDIMINAS. <sup>(1)</sup>

SUSTITUYENTE ALQUILICO UNIDO AL NITROGENO			
PARAMETRO	METILO	ETILO	ISOPROPILO
GAMA	169	187	152
TETA	84	60	34
FI	30	28	26
OMEGA	78	80	82
KAPPA	807.2	896.7	826.1
W <sub>CETO</sub>	0.402	0.548	0.359
A.F.	0.0080	0.0077	0.0061

**DESPLAZAMIENTO INDUCIDO LIMITE EXPERIMENTAL Y TEORICO**

ATOMO	EXP.	TEOR.	EXP.	TEOR.	EXP.	TEOR.
H <sub>α</sub>	4.01	4.01	4.17	4.17	4.14	4.14
H <sub>AZO</sub>	2.75	2.75	2.79	2.79	2.22	2.23
H-3	10.04	10.04	10.96	10.96	10.50	10.50
H-4	1.74	1.70	1.80	1.83	1.58	1.59
H-5	0.73	0.76	0.80	0.76	0.62	0.59
H-6	0.63	0.68	0.69	0.64	0.52	0.47
H-7	0.54	0.50	0.53	0.47	0.34	0.34
H-8	1.71	1.75	1.71	1.74	1.36	1.40

(1) Programa **MOLA** adaptado para generar rotaciones sólo en los enlaces no rígidos de la molécula, **GAMA** para la forma ceto-amina y **TETA** para la forma enol-imina.

La ubicación del ión europeo se varió levemente en torno a la posición óptima determinada con el programa **DILCAL**, usando sólo los hidrógenos de la parte rígida de la molécula.

En la tabla 4-9 se muestran los resultados de la optimización del desplazamiento inducido límite experimental con el programa **MOLTO**, ver capítulo II, suponiendo un equilibrio entre aquellas conformaciones menos impedidas estéricamente de ambos tautómeros.

Se observa una buena concordancia entre los valores teóricos y experimentales del desplazamiento inducido límite (**DIL**), dentro de las limitaciones expuestas en el punto 4.2.3.

Los valores de la fracción molar de la forma ceto-amina,  $w_{\text{CETO}}$ , indican un equilibrio casi equimolar.

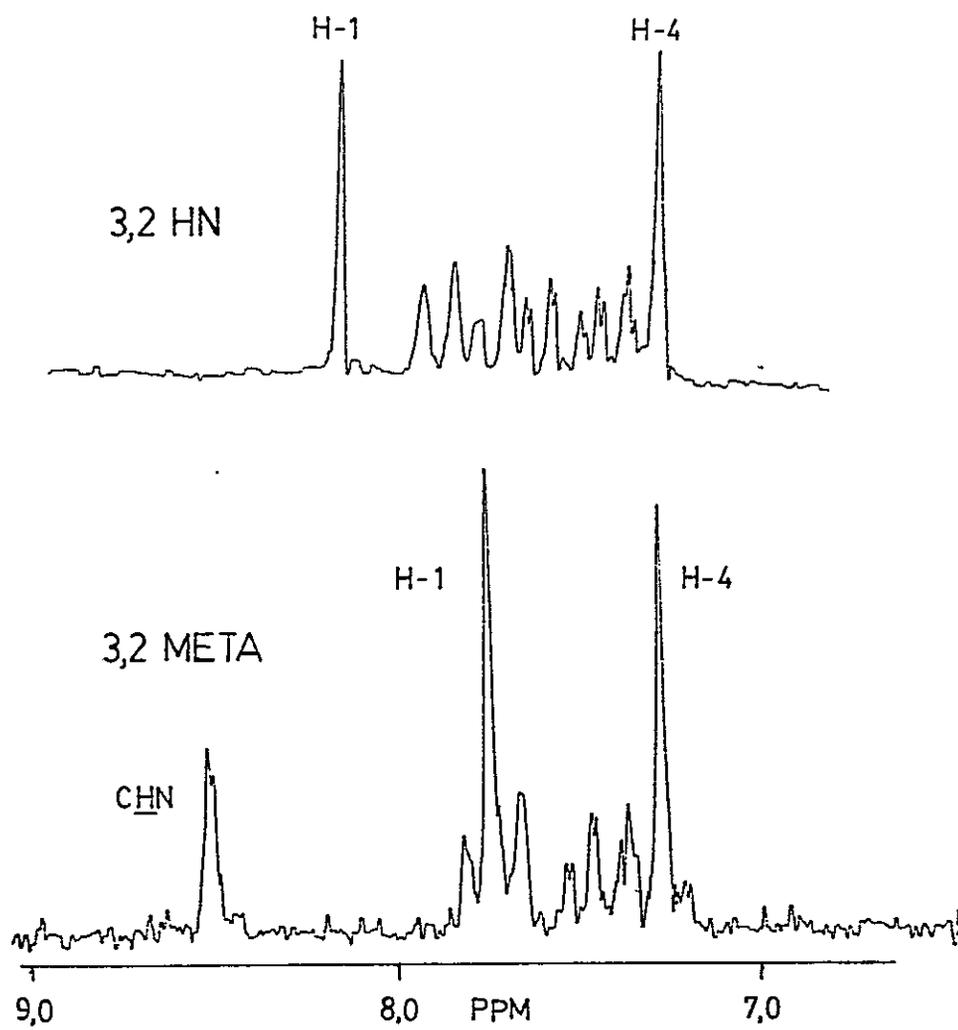
### 4.3 N-ALQUIL-3-HIDROXI-2-NAFTALDIMINAS

Estas bases de Schiff mostraron un comportamiento totalmente diferente ante el Reactivo de Desplazamiento Lantánido  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  respecto a los otros dos tipos de isómeros. De hecho no se pudo realizar el análisis estructural de estas bases de Schiff, ya que éstas reaccionan con el  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ , en una aparente reacción de sustitución, desplazando uno o más de sus ligantes  $\text{fod}$ . En el punto 4.3.3 se analizará este comportamiento.

#### 4.3.1 ANALISIS DE LAS BASES DE SCHIFF RESPECTO A SU ALDEHIDO PRECURSOR MEDIANTE LA RESONANCIA MAGNETICA PROTONICA Y CARBONO 13

Análogamente a las otras Bases estudiadas los espectros de Resonancia Magnética Protónica de estas bases de Schiff muestran un patrón de acoplamiento espín-espín semejante al del 3-Hidroxi-2-Naftaldehído, como se observa en la figura 4-19.

**FIGURA 4-19** REGION AROMATICA ESPECTROS RESONANCIA MAGNETICA PROTONICA 100 MHZ. 3-HIDROXI-2-NAFTALDEHIDO (3,2HN) Y N-METIL-3-HIDROXI-2-NAFTALDIMINA (3,2META). EN SOLUCION DE CLOROFORMO DEUTERADO A 32 °C.



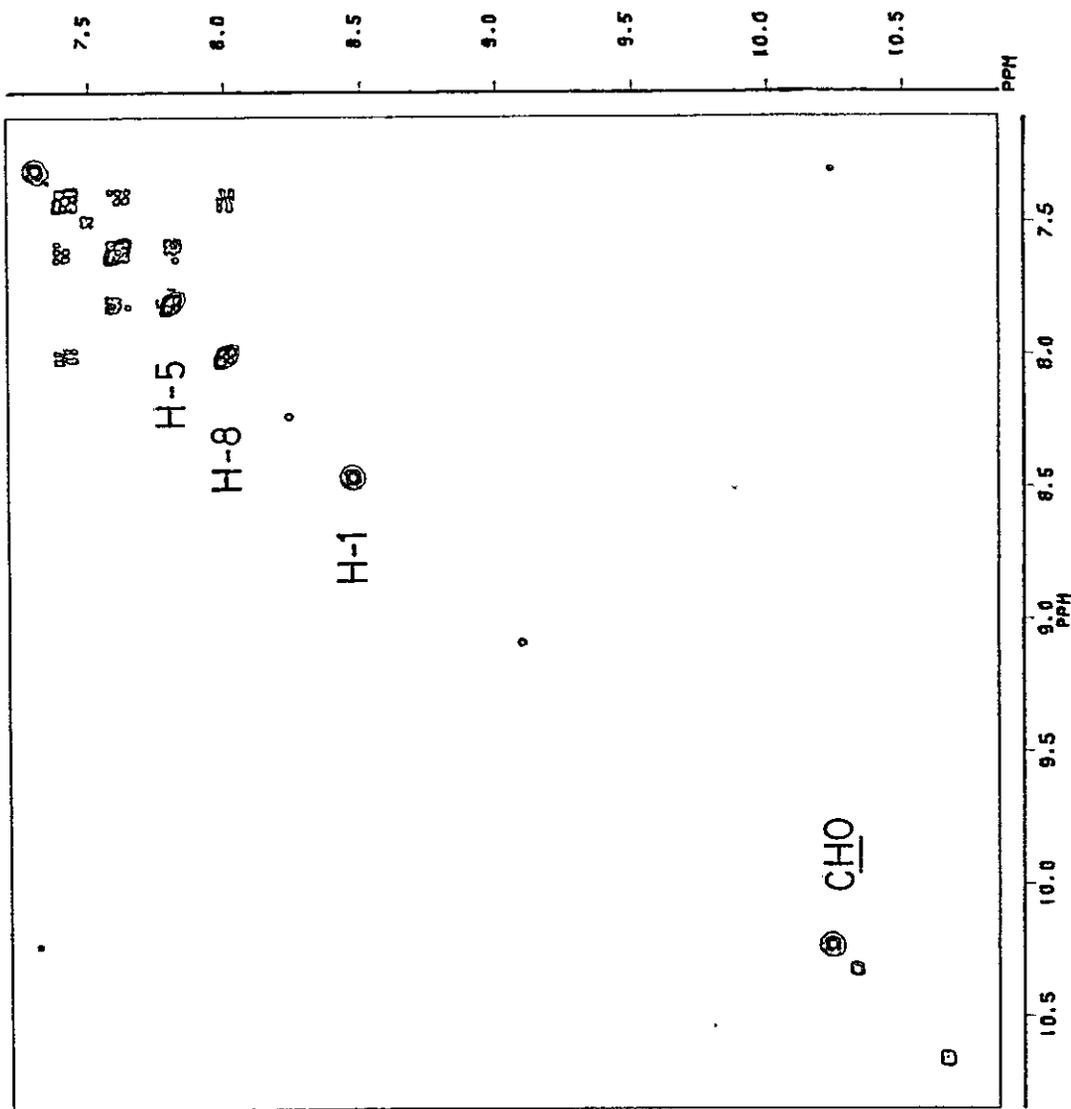
La variación en los desplazamientos químicos (DQ), al pasar del aldehído a las bases de Schiff, se aprecia en la tabla 4-10.

La asignación de las señales de los espectros de resonancia magnética protónica en 100 MHz. fué hecha con la ayuda de espectros bidimensionales, 2D-Intercorrelacionado Hidrógeno-Hidrógeno y Carbono-Hidrógeno tomados en equipos de resonancia de mayor resolución y tecnología. Ver capítulo II. Metodos de Análisis.

En el espectro RMN 2D-Intercorrelacionado Hidrógeno-Hidrógeno, que se muestra en la figura 4-20, es posible determinar los desplazamientos químicos de los hidrógenos aromáticos, al observar las interacciones espín-espín, orto y meta, entre ellos. Sin embargo, la semejanza de las señales del par de hidrógenos 5 y 8 y del par 6 y 7, impide hacer la asignación definitiva de ellos. Esto se logró mediante el espectro RMN 2D-Intercorrelacionado Carbono-Hidrógeno de la figura 4-21. Puesto que las asignaciones de los desplazamientos químicos del espectro de resonancia magnética de carbono 13 se asignaron con seguridad mediante los exhaustivos trabajos de Ludger Ernst y W. Adcock, para naftalenos sustituidos.<sup>39</sup>

**FIGURA 4-20.** ESPECTRO RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR 2D-INTERCORRELACIONADO HIDROGENO-HIDROGENO PARA EL 3-HIDROXI-2-NAFTALDEHIDO. En la abscisa y en la ordenada se halla el desplazamiento químico del espectro de protones. En la diagonal del plano se muestra un corte de una proyección del espectro normal, y fuera de esta diagonal se muestran cortes de una función del acoplamiento entre hidrógenos. Se indica la asignación de las señales de algunos hidrógenos.

CHILE 3.2 COSY AROMATIC PART



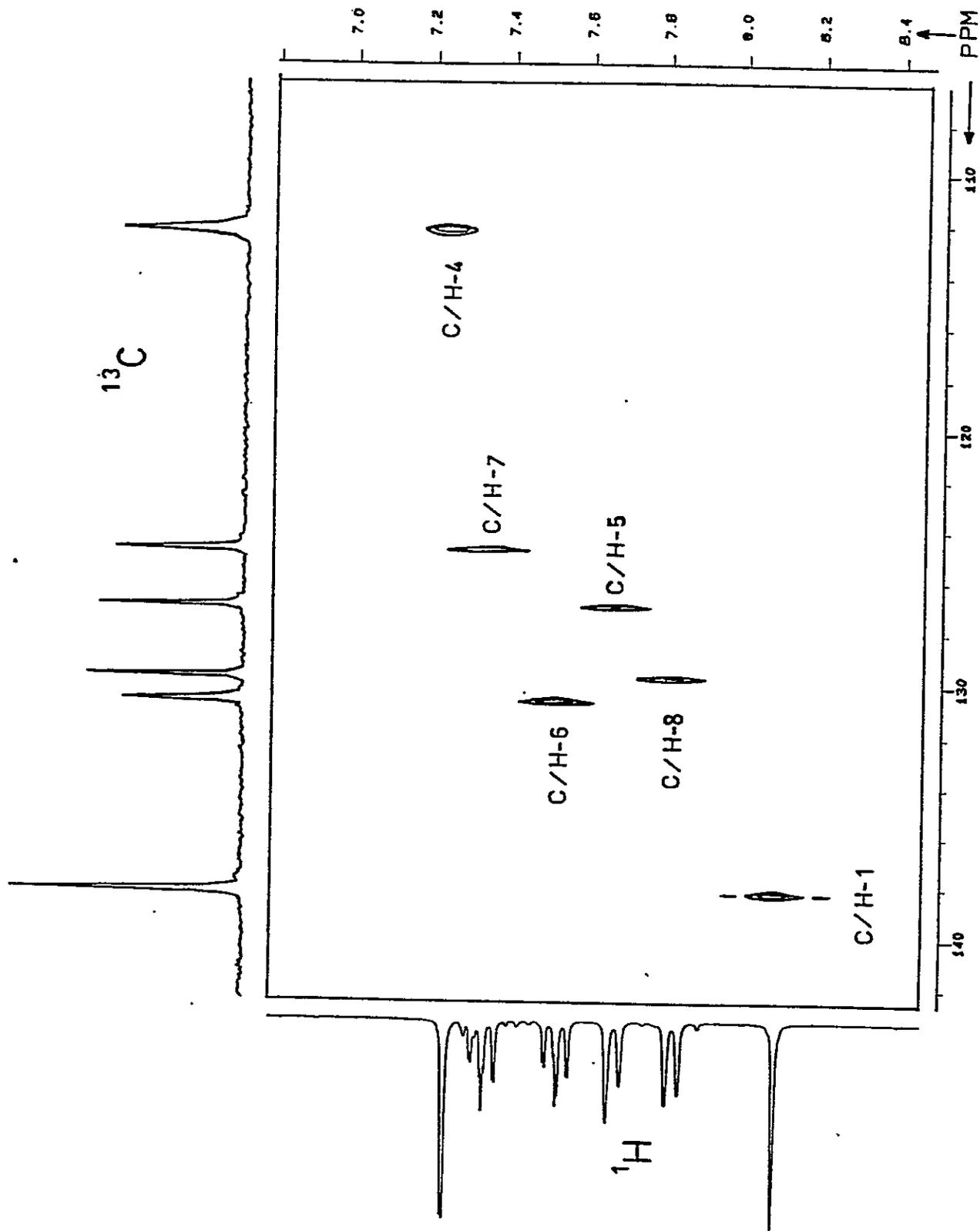
JU050101.SMX  
 AU PROG:  
 Z17.AU  
 DATE 12-6-85

SI2 1024  
 SI1 512  
 SW2 1201.923  
 SW1 600.962  
 NDD

WDW2 S  
 WDW1 S  
 SSB2 0  
 SSB1 0  
 MC2 M  
 PLIM ROW:  
 F1 10.845P  
 F2 7.100P  
 AND COLUMN: 854P  
 F1 10.854P  
 F2 7.194P

D1 2.0000000  
 P1 9.3  
 D0 .0000030  
 PA 14.0  
 RGA 0.0  
 RD 0.0  
 PW 208.0  
 DE 8  
 NS 2  
 DS 128  
 NE .0006320  
 TN

**FIGURA 4-21.** ESPECTRO RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR 2D-INTERCORRELACIONADO CARBONO-HIDROGENO PARA EL 3-HIDROXI-2-NAFTALDEHIDO. En la abscisa está el espectro de Carbono 13 y en la ordenada el de protones. En el plano se muestran cortes de una función del acoplamiento entre carbonos e hidrógenos geminales. Se muestra la asignación de señales de los espectros de carbono 13 y protones.



**TABLA 4-10** DESPLAZAMIENTOS QUIMICOS RESONANCIA MAGNETICA PROTONICA DE LAS N-ALQUIL-3-HIDROXI-2-NAFTALDIMINAS <sup>(1)</sup> Y SU ALDEHIDO PRECURSOR. EN PPM REFERIDOS AL TMS.

ATOMO	SUSTITUYENTE ALQUILICO			ALDEHIDO
	3,2 META	3,2 ETA	3,2 ISOPA	3,2HN
OH	12.75	13.10	13.15	10.31
CHN	8.39	8.54	8.53	10.07
H-1	7.75	7.76	7.76	8.13
H-4	7.28	7.28	7.28	7.28
H-5	7.69	7.68	7.69	7.72
H-6	7.46	7.47	7.46	7.56
H-7	7.28	7.28	7.28	7.37
H-8	7.78	7.78	7.78	7.86
H <sub>α</sub>	3.63	3.65	3.78	-
H <sub>β</sub>	-	1.36	1.33	-

(1) RMN de 100 MHz, asignaciones hechas a partir de los desplazamientos químicos obtenidos a 250 y 300 MHz.

El corrimiento de  $2.64 \pm 0.20$  ppm a bajo campo del hidrógeno quelado al pasar del aldehído a la base de Schiff es muy superior al de los otros tipos de isómeros. El hidrógeno azometínico está desplazado  $1.61 \pm 0.08$  ppm a alto campo respecto al protón aldehídico, este efecto concuerda cualitativamente con la menor electronegatividad del nitrógeno, respecto al oxígeno.

El hidrógeno 1 se corre  $0.37 \pm 0.01$  ppm a alto campo y el 4 no sufre variación. La variación del desplazamiento químico de los hidrógenos 1 y 4 no concuerdan con los efectos informados para la posición orto y meta en bencenos monosustituídos, debido a que los sustituyentes se encuentran en posiciones adyacentes, rompiendo la regla de aditividad.<sup>55</sup> Los hidrógenos del anillo no sustituido se desplazan entre 0.04 y 0.10 ppm a alto campo. Esta variación no refleja un efecto específico del cambio estructural introducido en la posición 2, sobre los hidrógenos 6 y 7 de este anillo.

#### **4.3.2 EFECTO DE LA VARIACION DEL SUSTITUYENTE ALQUILICO UNIDO AL NITROGENO EN LOS ESPECTROS DE RESONANCIA MAGNETICA PROTONICA.**

Como se puede apreciar en la tabla 4.10, no se observan diferencias significativas en los espectros de resonancia magnética de protones de estas bases de Schiff al variar el sustituyente alquílico sobre el nitrógeno. Esto confirma que el sustituyente alquílico no influye en las densidades de

carga de la molécula, tal como se observó para los otros dos tipos de isómeros.

#### 4.3.3 ANALISIS DE LA ESTRUCTURA DEL COMPLEJO $\text{Eu}(\text{fod})_3$ CON LAS N-ALQUIL-3-HIDROXI-2-NAFTALDIMINAS.

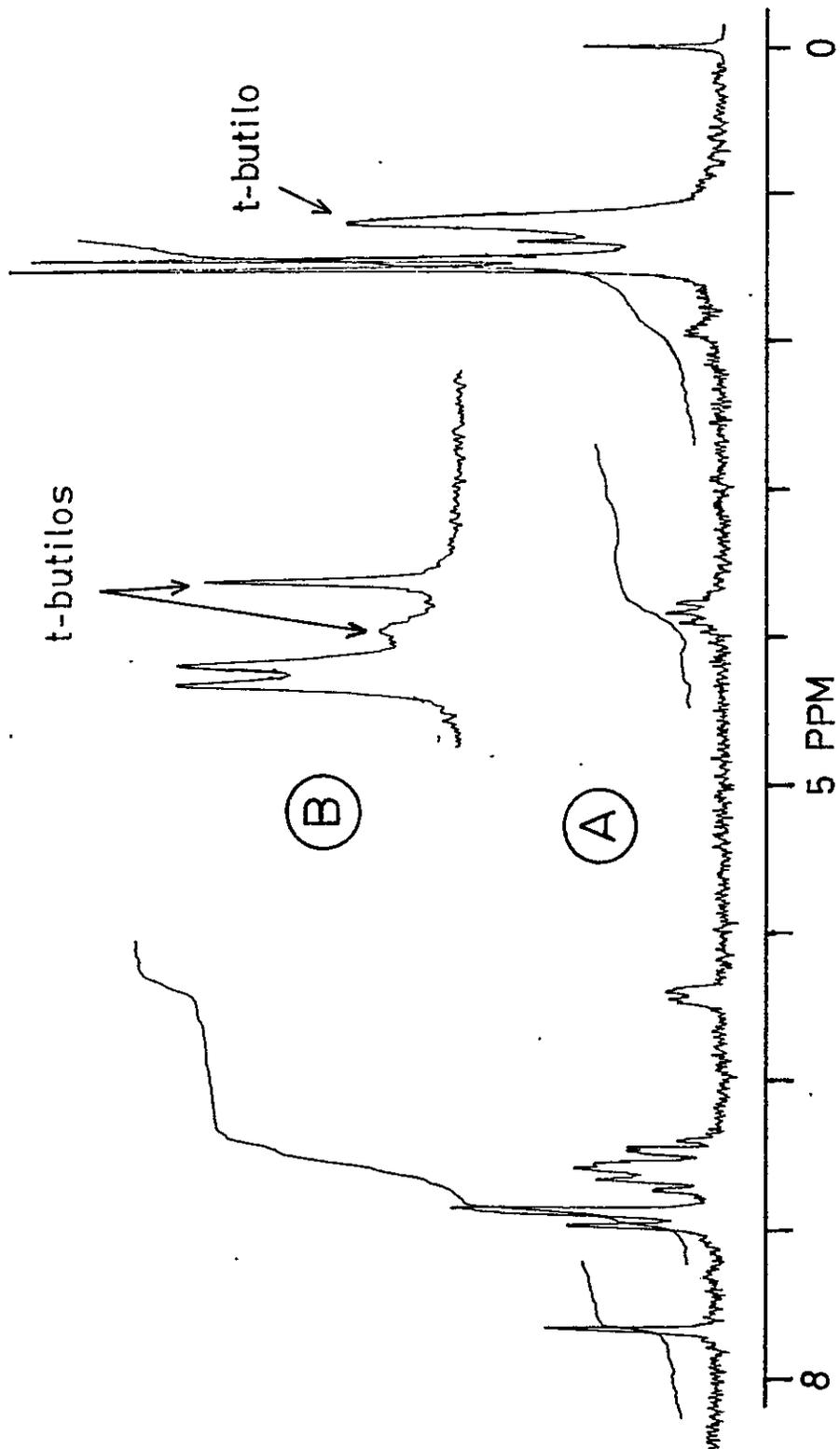
Como se dijo en la introducción no fué posible estudiar la estructura de este complejo utilizando las propiedades de la interacción de pseudo contacto del  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  como reactivo de desplazamiento lantánido (RDL), sin embargo se intentará dar una explicación del comportamiento de las N-Alquil-3-hidroxi-2-naftaldiminas ante el europio en base a los resultados observados mediante la resonancia magnética nuclear, al agregar  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  a una solución de estas bases de Schiff en cloroformo deuterado en iguales condiciones a los otros isómeros analizados en los capítulos anteriores.

Con los primeros agregados de reactivo de desplazamiento la solución cambió de color, observándose la aparición gradual de una segunda señal de tertbutilo en 1.12 ppm y otra señal en 6.40 ppm, como se muestra en la figura 4-22.

El desplazamiento químico de estas señales concuerda con la aparición de ligante  $\text{fod}$  libre.<sup>56</sup> Lo que indicaría que las N-Alquil-3-Hidroxi-2-Naftaldiminas actuarían como un nucleófilo bidentado desplazando uno o

**FIGURA 4-22** ESPECTRO DE LA N-ISOPROPIL-3-HIDROXI-2-NAFTALDIMINA CON  $\text{Eu}(\text{FOD})_3$ , EN  $\text{CDCl}_3$ . En el espectro B se observa una expansión de las señales de metilos del grupo isopropilo de la base de Schiff (doblete) y del grupo tertbutilo del ligante FOD. Este espectro fué tomado a la misma muestra de A, pero recién hecha la disolución. Se aprecian dos señales, una ensanchada, a la izquierda, del tertbutilo del reactivo de desplazamiento, y otra, a la derecha, del ligante FOD libre. En el espectro A se aprecia la variación de las intensidades relativas de las dos señales de tertbutilo, 24 horas después.

3,2 ISOPA + Eu(fod)<sub>3</sub>



**TABLA 4-11** DESPLAZAMIENTO INDUCIDO LIMITE EXPERIMENTAL RESIDUAL  
 (1) PARA LAS N-ALQUIL-3-HIDROXI-2-NAFTALDIMINAS CON EU(FOD)<sub>3</sub>

SUSTITUYENTE ALQUILICO UNIDO AL NITROGENO						
ATOMO	METILO		ETILO		ISOPROPILO	
	DIL <sup>(2)</sup>	r <sup>(3)</sup>	DIL	r	DIL	r
OH	1.45	.938	4.87	.989	5.71	.999
CHN	.21	.886	-.21	.999	-.14	.760
H-1	.15	.907	-.72	.961	-.58	.998
H-4	.21	.982	1.34	.968	2.96	.999
H <sub>α</sub> <sup>(4)</sup>	.49	.928	.83	.984	1.37	.997
H <sub>β</sub> <sup>(4)</sup>	-	-	.93	.995	.84	.988

(1) Hay reacción química, no se realizó análisis estructural.

(2) Desplazamiento Límite Inducido por el Lantánido expresado en ppm. Un valor positivo indica corrimiento de la señal a bajo campo.

(3) r corresponde al coeficiente de ajuste de la regresión lineal.

(4) H<sub>α</sub> y H<sub>β</sub> corresponden a los hidrógenos del grupo alquílico α y β respecto al nitrógeno.

más ligantes **fod** del reactivo de desplazamiento lantánido, traspasando el protón quelado al **fod** saliente.

La cuantificación del efecto residual del reactivo de desplazamiento lantánido sobre los hidrógenos de la base de Schiff, ver tabla 4-11, muestra un desplazamiento inducido por el lantánido creciente al aumentar el tamaño del grupo **R** sobre el nitrógeno.

Esto indica una disminución de la reactividad de la base de Schiff al aumentar el impedimento estérico al acercamiento del reactivo de desplazamiento, incrementando la interacción puramente coordinativa, con efecto de pseudocontacto, entre ambas moléculas.

Se sugiere confirmar esta hipótesis realizando un estudio acabado de esta aparente reacción nucleofílica.

## **V DISCUSION Y CONCLUSIONES**

### **5.1 ANALISIS COMPARATIVO DE LOS TRES TIPOS DE ISOMEROS.**

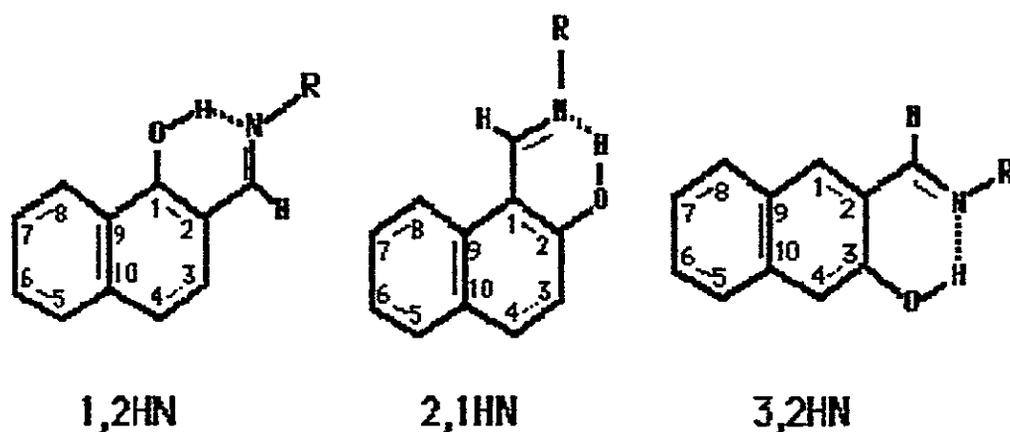
En los capítulos anteriores se mostró en detalle el estudio del comportamiento de cada isómero por separado mediante la resonancia magnética nuclear y el reactivo de desplazamiento lantánido  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ . En este capítulo se analizarán las semejanzas y diferencias más significativas encontradas entre los tres tipos de isómeros, mediante estas dos técnicas de análisis experimental. Se utilizarán, en conjunto con la resonancia magnética nuclear, los resultados del cálculo teórico de densidades de carga con MINDO/3 para estimar la influencia de la distribución de la carga electrónica en los fenómenos observados.

#### **5.1.1 MEDIANTE LA RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.**

Los espectros de resonancia magnética de carbono 13 y protónica de estos tres tipos de isómeros son muy diferentes entre sí debido a las variaciones estructurales de estos compuestos. Esto se puede apreciar comparando los

espectros de resonancia magnética bidimensional 2D-Intercorrelacionado carbono-hidrógeno mostrados en el análisis de cada tipo de isómero en el capítulo anterior. Ver figuras 4-4, 4-14 y 4-21 en el capítulo IV.

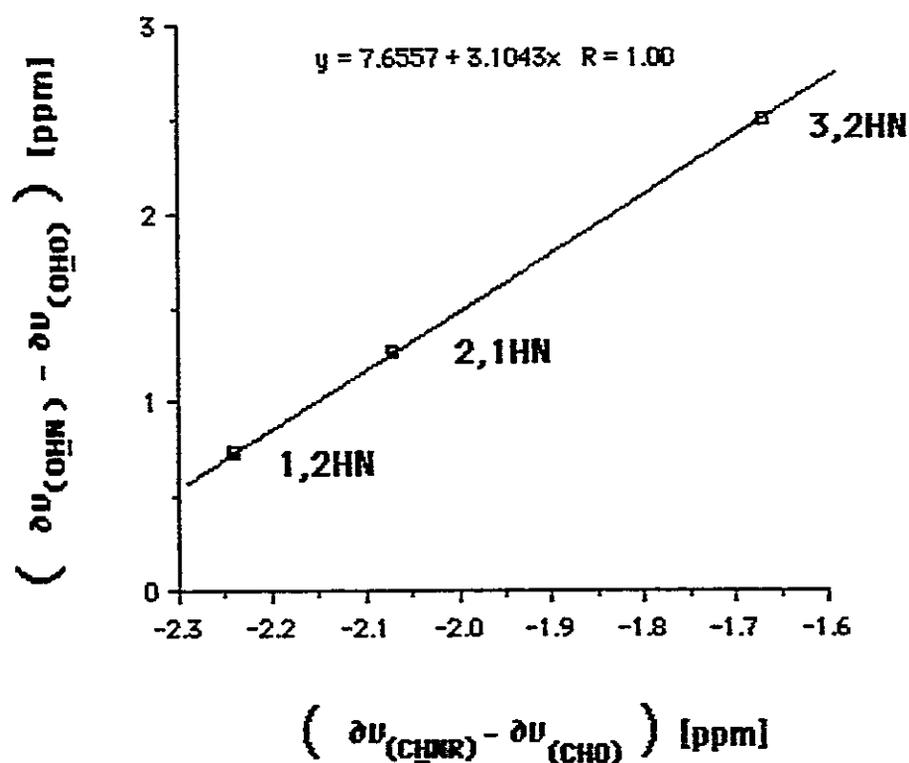
Considerando que en general no hay diferencias significativas entre los espectros de resonancia magnética protónica de las bases de Schiff y sus aldehidos precursores, se utilizarán principalmente los datos de la resonancia magnética de  $^{13}\text{C}$  de los aldehidos y los espectros de resonancia magnética de protones de las N-Metil-Orto-Hidroxinaftaldiminas en este análisis comparativo. Se identificarán los átomos con la numeración usual para naftalenos sustituidos. En la figura 5-1 se reproduce la figura 4-1 del capítulo IV, para facilitar el seguimiento del análisis posterior.



**FIGURA 5-1.** BASES DE SCHIFF EN ESTUDIO. CORRESPONDE A LAS 1-HIDROXI-2-NAFTALDIMINAS (1,2HN), 2-HIDROXINAFTALDIMINAS (2,1HN), Y 3-HIDROXI-2-NAFTALDIMINAS (3,2HN).

La variación más notoria en los espectros de resonancia magnética protónica es aquella del desplazamiento químico del hidrógeno del grupo aldehído al transformarse éste en grupo azometino, desplazándose este hidrógeno a alto campo, y el corrimiento a bajo campo del hidrógeno quelado. Se encontró que ambas variaciones, aunque con sentidos opuestos, están relacionadas entre sí. Esto se comprobó al observar una correlación perfecta entre las variaciones en los desplazamientos químicos de estos hidrógenos al pasar de aldehído a base de Schiff, como se muestra en la figura 5-2. Esto muestra que existe una relación entre el fortalecimiento del puente de hidrógeno<sup>57</sup> y la capacidad electrón dadora<sup>58</sup> del nitrógeno hacia el grupo azometino. El hecho de que el valor absoluto de este efecto varíe notoriamente con cada tipo de isómero, como se aprecia en la figura 5-2, indica que las contribuciones a este fenómeno en cada tipo de isómero son distintas. Las variaciones de los valores teóricos de densidad de carga del carbono azometínico, al pasar de aldehído a grupo azometino, muestran también una variación diferente para este isómero respecto a los otros dos (ver tabla B-7). Sin embargo sería arriesgado buscar mayor concordancia con los cálculos teóricos del MINDO/3, puesto que se nota una inversión en la variación de la carga, dependiendo del tautómero considerado. (Ver tablas B-4 y B-6 en apéndice B) El gráfico de la figura 5-2 indicaría que, aunque la magnitud del efecto es distinto para los tres tipos de isómeros, existiría una redistribución de la carga electrónica total del anillo quelato, al pasar del aldehído a la base de Schiff, que se refleja en la relación que existe entre las variaciones de desplazamiento químico de los hidrógenos quelado y

azometínico. Es poco probable que influya en esta correspondencia entre los efectos sobre estos dos hidrógenos el efecto "peri", ausente en las N-Alquil-3-hidroxi-2-naftaldiminas y presente en los otros dos tipos de bases de Schiff. Ver figura 5-1. Puesto que, aunque es notorio el comportamiento diferente del isómero 3,2HN en el gráfico de la figura 5-2, esta interacción es del tipo van der Waals y no afecta a átomos alejados de la interacción.<sup>12</sup>



**FIGURA 5-2** VARIACION DEL DESPLAZAMIENTO QUIMICO DE LOS HIDROGENOS DEL GRUPO ALDEHIDO Y EL HIDROGENO PUENTE, AL PASAR DEL ALDEHIDO A LA N-METIL-ORTO-HIDROXINAFTALDIMINA.

**TABLA 5.1** DESPLAZAMIENTOS QUIMICOS DE RESONANCIA MAGNETICA PROTONICA DE LAS N-METIL-ORTO-HIDROXI-NAFTALDIMINAS. EN PPM REFERIDOS AL TMS.

ATOMO	1,2 META <sup>(1)</sup>	3,2 META	2,1 META
CHN	7.73(7.70) <sup>(2)</sup>	8.31	8.74
OH	13.17 (13.33)	12.75	14.38
H-1	-	7.75	-
H-2	-	-	-
H-3	6.75(6.77)	-	6.95
H-4	6.88(6.90)	7.28	7.71
H-5	- (7.58)	7.69	7.64
H-6	- (7.53)	7.46	7.25
H-7	7.38(7.41)	7.28	7.46
H-8	8.51(8.57)	7.78	7.88
H <sub>α</sub>	3.27(3.27)	3.63	3.43

(1) **1,2META** corresponde a la N-Metil-1-Hidroxi-2-naftaldimina; **2,1META** corresponde a la N-Metil-2-Hidroxi-naftaldimina y **3,2META** corresponde a la N-Metil-3-Hidroxi-2-naftaldimina.

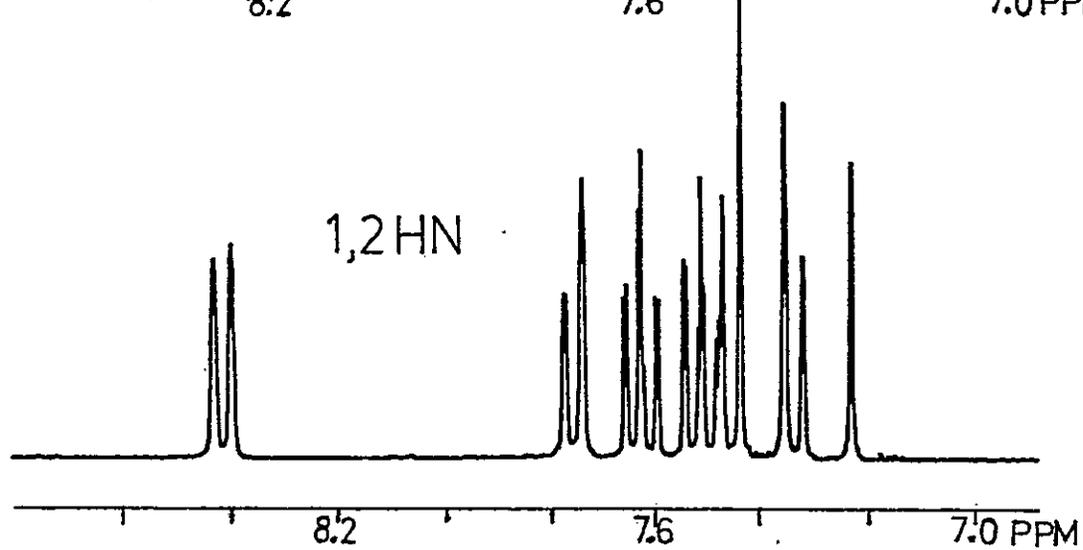
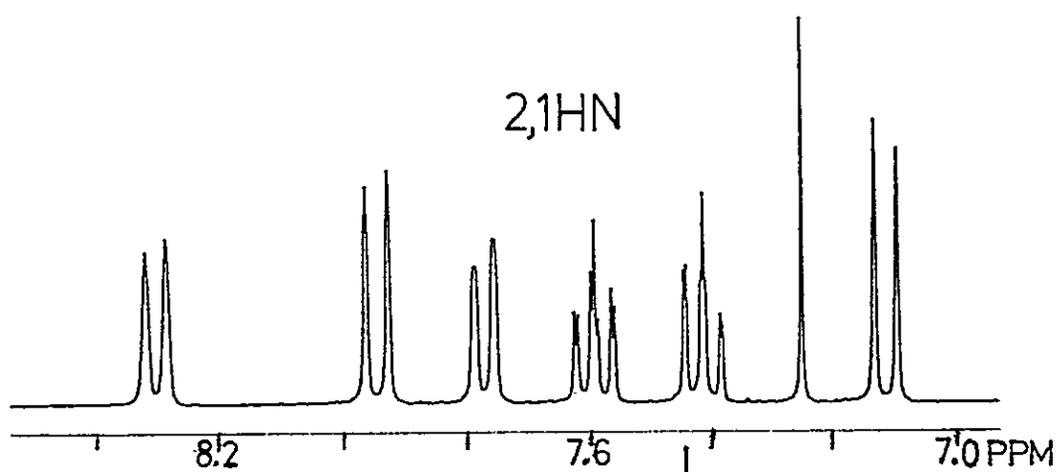
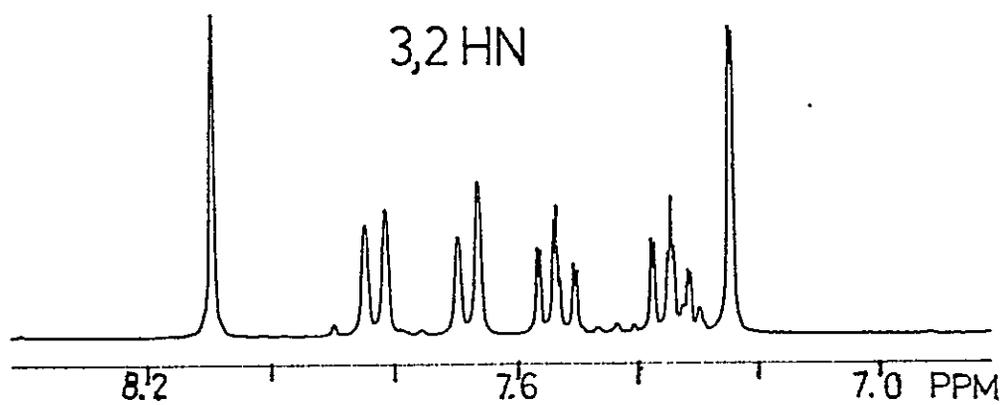
(2) Los valores entre paréntesis fueron obtenidos en un espectrómetro de 300 MHz.

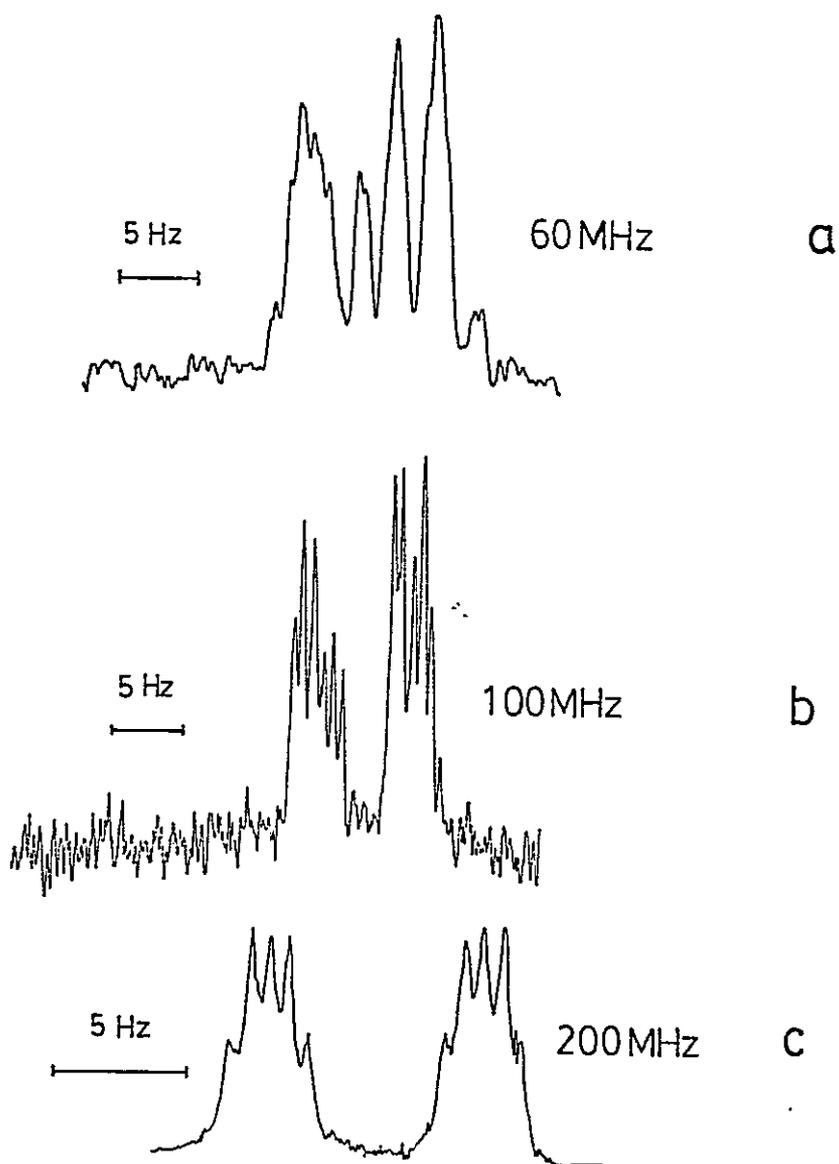
Los espectros de resonancia magnética de protones de los tres isómeros son complejos en la región de los hidrógenos aromáticos, en 60 y 100 MHz, como se aprecia parcialmente en las figuras 4-12 y 4-19 del capítulo anterior. Sin embargo es perfectamente discernible el sistema AB que forman las señales de los hidrógenos 3 y 4 en el 1-Hidroxi-2-Naftaldehído (**1,2HN**) y 2-Hidroxi-naftaldehído (**2,1HN**). En el 3-Hidroxi-2-Naftaldehído (**3,2HN**) los hidrógenos 1 y 4 del anillo sustituido se presentan como singuletes.

Los hidrógenos del anillo no sustituido del naftaleno forman un sistema ABCD en los tres isómeros, aunque el espectro del **1,2HN** y del **2,1HN** puede considerarse como un sistema ABCM por el corrimiento a bajo campo del hidrógeno 8 debido al "efecto peri" del sustituyente en el Carbono 1.<sup>59</sup> Ver numeración en figura 5-1. Sin embargo en 200 MHz se observan estos hidrógenos como un sistema de pseudo primer orden, como se muestra en la figura 5-3.

En el **2,1HN** la señal del hidrogeno 8 en el espectro de resonancia magnética protónica de 100 MHz, ver figura 4-12, es el esperado doblete de doblete debido a los acoplamientos orto y meta. Sin embargo, para el **1,2HN** este hidrógeno es una señal asimétrica con once líneas de distinta intensidad. Es notoria la diferencia de la forma de la señal del hidrógeno 8 para este isómero en los espectros de 60, 100 y 200 MHz. En la figura 5-4 se muestran ampliaciones de esta señal en espectrómetros de estas frecuencias. En el espectro de 200 MHz, que se muestra en la figura 5-4c,

**FIGURA 5-3** REGION AROMATICA DEL ESPECTRO DE RESONANCIA MAGNETICA PROTONICA DE 200 MHZ DE 1-HIDROXI-2-NAFTALDEHIDO (1,2HN), 2-HIDROXINAFTALDEHIDO (2,1HN) Y 3-HIDROXI-2-NAFTALDEHIDO (3,2HN). Escalas de desplazamiento químico son diferentes para cada espectro. Ver figuras 4-4, 4-14 y 4-21.





**FIGURA 5-4** EXPANSION DE LA SEÑAL DE RESONANCIA MAGNETICA PROTONICA DEL HIDROGENO 8 DEL 1-HIDROXI-2-NAFTALDEHIDO EN 60, 100 y 200 MHz.

ésta señal aparece como un pseudo doblete de quintuplete, demostrando que existe acoplamiento a larga distancia de este hidrógeno con los hidrógenos 5 y 4, con una constante de acoplamiento en ambos casos de 0.8 Hz aproximadamente.

El pseudo quintuplete tiene intensidades en la relación 1:2:2:2:1, lo que concuerda con la superposición de dos tripletes, separados por los 1.6 Hz correspondiente al acoplamiento meta con el hidrógeno 6, formando dos dobletes de triplete (dt) con un pico intermedio superpuesto.

Mediante la técnica de doble irradiación y resonancia magnética bidimensional<sup>18,22</sup> se pudo determinar y asignar, para los tres isómeros, el desplazamiento químico de cada hidrógeno del sistema aromático, en el espectro de resonancia magnética protónica. Esto permitió comprobar que las posiciones relativas de las señales de los hidrógenos 6 y 7 del **1,2HN** y del **3,2HN** están invertidas respecto al **2,1HN**. Este hecho es concordante con las variaciones de densidad de carga en los carbonos 6 y 7, para los tres aldehídos. Como se muestra en la tabla 5.2. Estos átomos presentan un buen medio de comparar los cálculos teóricos de densidades de carga con los desplazamientos químicos, puesto que son los únicos átomos que no presentan interacciones de tipo estérico en ninguno de los tres isómeros.

En la tabla 5-2 se observa que hay correspondencia entre los desplazamientos químicos de resonancia magnética de carbono 13 con las

densidades de carga de los carbonos 6 y 7, puesto que a un mayor valor de carga (positivo) se espera un mayor desplazamiento químico (a bajo campo). Sin embargo, el signo de las densidades de carga de los hidrógenos no concuerdan con este hecho experimental, aunque la densidad de carga cambia de signo al pasar de los isómeros 1-hidroxi-2-naftaldehido y 3-hidroxi-2-naftaldehido al 2-hidroxinaftaldehido.

**TABLA 5-2** DENSIDADES DE CARGA TEORICA<sup>(1)</sup> (DC) Y DESPLAZAMIENTOS QUIMICOS<sup>(2)</sup> (DQ) PARA LOS ATOMOS DE CARBONO E HIDROGENO 6 Y 7.

ATOMO	1,2 HN <sup>(3)</sup>		3,2 HN		2,1 HN	
	DC	DQ <sup>(3)</sup>	DC	DQ	DC	DQ
C-6	.0528	132.68	.0522	131.68	-.0227	126.68
C-7	-.0309	128.23	-.0280	125.81	.0469	131.30
H-6	-.0067	7.63	-.0069	7.53	.0034	7.41
H-7	.0062	7.52	.0041	7.34	-.0055	7.59

(1) Valores obtenidos con el programa MINDO/3, el listado completo se encuentra en el apéndice B

(2) Los desplazamientos químicos (DQ) están en ppm referidos a tetrametilsilano (TMS) Los espectros fueron tomados en un espectrómetro cuya frecuencia en protones corresponde a 200 MHz y 50 MHz en carbono 13.

(3) 1,2HN, 3,2HN y 2,1HN corresponden al 1-Hidroxi-2-naftaldehido, 3-Hidroxi-2-naftaldehido y 2-Hidroxinaftaldehido, respectivamente

Este resultado concuerda con lo descrito en la literatura, donde se correlacionan los desplazamientos químicos de los hidrógenos sólo con la carga electrónica del átomo de carbono geminal o la densidad electrónica  $\pi$  en sistemas aromáticos.<sup>12</sup>

### 5.1.2 ESTRUCTURA DEL COMPLEJO LANTANIDO-BASE DE SCHIFF

Un hecho esencial encontrado durante la realización de este trabajo fué observar que el  $\text{Eu}(\text{fad})_3$  se coordina, con las N-Alquil-1-Hidroxi-2-Naftaldiminas (1,2HN) y con las N-Alquil-2-Hidroxi-naftaldiminas (2,1HN), sólo por el oxígeno y no por el nitrógeno. Este comportamiento no es esperado para estas bases de Schiff, dado que actúan normalmente como ligantes bidentados con otros iones metálicos.<sup>7</sup> Este hecho permitió usar la ecuación de MacConnell y Robertson en el análisis cuantitativo del complejo Lantánido-Base de Schiff y concuerda con los resultados teóricos de densidades electrónicas en los átomos de oxígeno y nitrógeno. Estos valores son del orden de dos a cinco veces más altos para el oxígeno, que para el nitrógeno, tal como se observa en la tabla 5-3. Sin embargo, esto no explica el comportamiento tan diferente observado en las N-Alquil-3-Hidroxi-2-Naftaldiminas. Ver punto 4.3 del capítulo IV.

**TABLA 5-3** DENSIDADES DE CARGA<sup>(1)</sup> TEORICAS POR MINDO/3 SOBRE LOS ATOMOS DE OXIGENO Y NITROGENO DE LAS N-METIL-ORTO-HIDROXINAFTALDIMINAS<sup>(2)</sup>

	1,2META		2,1META		3,2META	
ATOMO	CETO <sup>(3)</sup>	ENOL <sup>(4)</sup>	CETO	ENOL	CETO	ENOL
OXIGENO	-.568	-.452	-.566	-.450	-.566	-.451
NITROGENO	-.100	-.230	-.095	-.212	-.098	-.231

(1) Ver punto 2.3 del capítulo II.

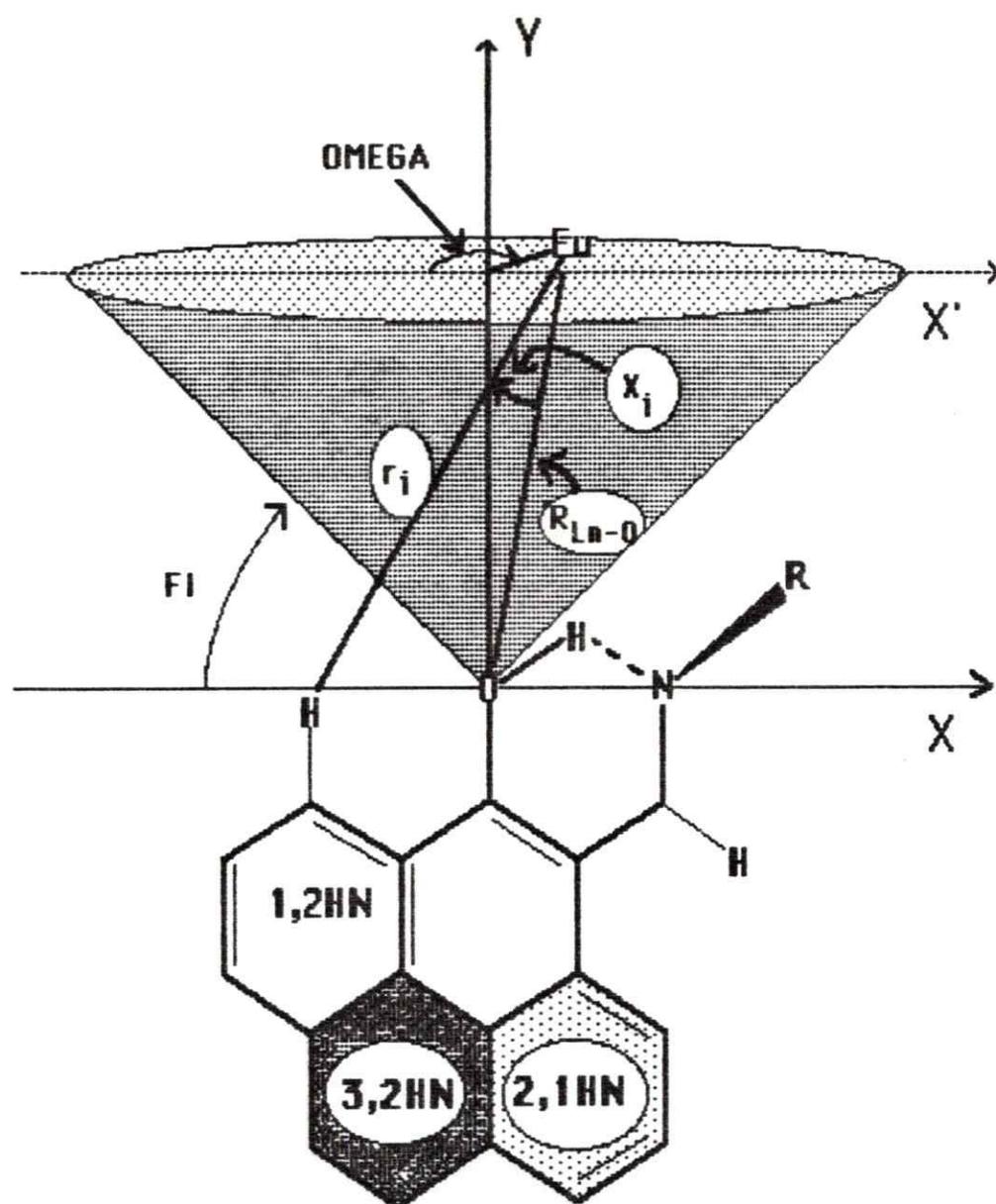
(2) El cálculo se hizo para las N-Metil-orto-hidroxi-naftaldiminas.

(3) Corresponde al tautómero ceto-amina.

(4) Corresponde al tautómero enol-imina.

En la figura 5-5 se observa el sistema Lantánido-Base de Schiff para los tres tipos de isómeros. El anillo no sustituido se llama 1,2HN; 3,2HN y 2,1HN para representar a las N-alquil: 1-hidroxi-2-naftaldiminas, 2-hidroxi-naftaldiminas y 3-hidroxi-2-naftaldiminas, respectivamente.

El resultado de la optimización de la posición del europio en el complejo  $\text{Eu}(\text{fod})_3 \cdot \text{Base de Schiff}$ , se muestra en la tabla 5-4.



**FIGURA 5-5** SISTEMA LANTANIDO-BASE DE SCHIFF. Mostrado de manera que el cambio estructural en la base de Schiff se vea como una variación en la posición del anillo no sustituido del naftaleno. El ángulo FI ha sido exagerado para una mejor comprensión de la figura.

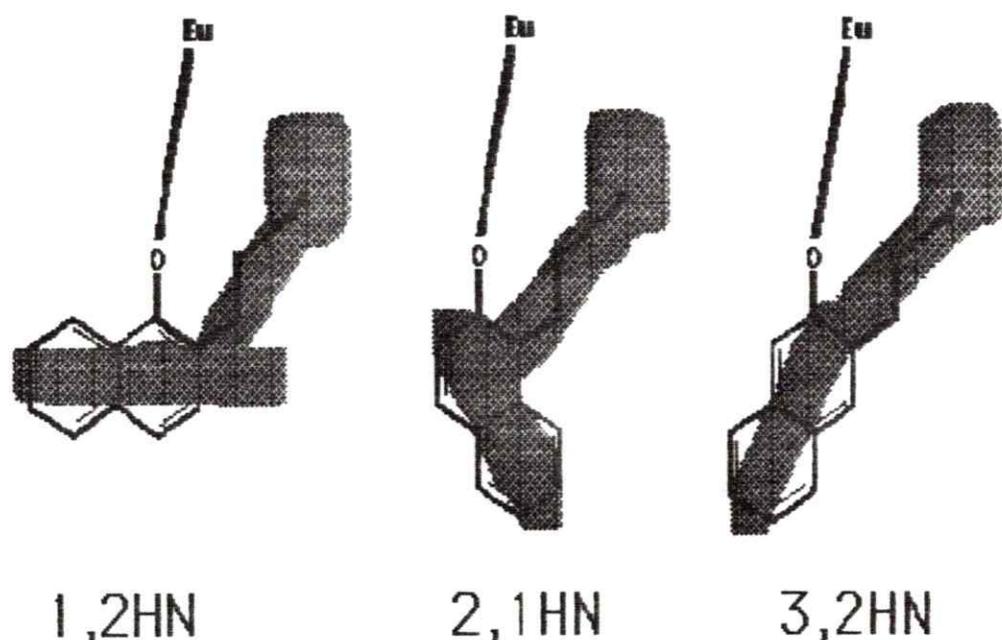
**TABLA 5-4** OPTIMIZACION POSICION DEL ION EUROPIO<sup>(1)</sup>, CON PROGRAMA DILCAL, EN EL COMPLEJO DE  $\text{Eu}(\text{FOD})_3$  CON LAS N-ALQUIL-ORTO-HIDROXINAFTALDIMINAS, FORMA CETO-AMINA.

PARAMETROS <sup>(1)</sup> OPTIMIZADOS	1-HIDROXI-2-NAFTALDIMINAS			2-HIDROXINAFTALDIMINAS		
	N-METIL	N-ETIL	N-ISOP	N-METIL	N-ETIL	N-ISOP
$R_{\text{Ln-O}}$ (Angstroms)	3.2	3.2	3.2	2.6	2.6	2.6
FI	10	10	10	28	26	24
OMEGA	112	114	114	80	82	84
A.F.	0.010	0.006	0.006	0.022	0.025	0.023

(1) Los parámetros se muestran en la figura 5-5. La distancia lantánido-oxígeno ( $R_{\text{Ln-O}}$ ) óptima fué determinada del gráfico  $R_{\text{Ln-O}}$  en función del parámetro AF. Ver figuras 4-7 y 4-17 del capítulo IV. Los ángulos FI y OMEGA fueron obtenidos con el programa DILCAL.

Se aprecia, por el valor de **OMEGA**, que el ión europio se ubica más cerca de la rama  $-\text{CH}=\text{NR}$  en el complejo con las **1,2HN** que con las **2,1HN**. Si se observa la forma del sustrato en la figura 5-6 se ve que el anillo no sustituido presenta impedimento estérico al acercamiento del reactivo de desplazamiento sólo en las **1,2HN**. Este hecho explicaría por qué el tamaño del grupo alquílico sobre el nitrógeno causaría una distorsión en la

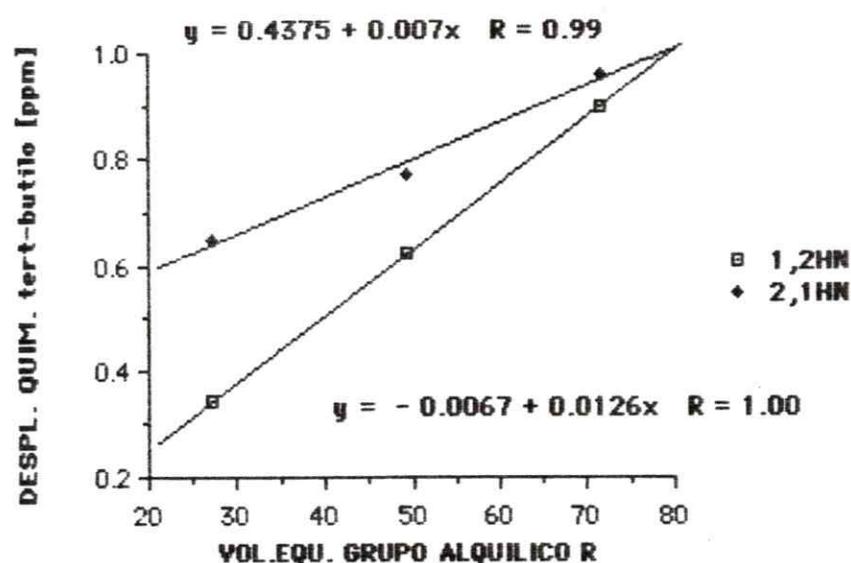
geometría de los ligantes fod del reactivo de desplazamiento sólo en estas bases, ya que en éstas, los ligantes fod del europio no pueden compensar la interacción con el grupo R alejándose de la rama  $-\text{CHNR}-$  debido a la interacción con el anillo no sustituido.



**FIGURA 5-6** EFECTO ESTERICO EN EL COMPLEJO DEL  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  CON 1-HIDROXI-2-NAFTALDIMINA (1,2HN), 2-HIDROXINAFTALDIMINA (2,1HN) y 3-HIDROXI-2-NAFTALDIMINAS (3,2HN). Se destaca la forma del sustrato.

Esta situación no se produce con las **2,1HN** en donde el  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  no tiene impedimentos para alejarse de la rama  $-\text{CH}=\text{NR}$ . El anillo no sustituido presentaría impedimento sólo a la rotación de la rama  $-\text{CH}=\text{NR}$ , como se aprecia en la figura 5-6.

Se debe recordar que en los dos primeros isómeros de la figura 5-6 hay una variación de posición de los grupos fod del reactivo de desplazamiento lantánido al variar el volumen del grupo R, lo que se ve reflejado en la variación del desplazamiento químico del grupo tertbutilo del fod con el sustituyente alquílico de las bases de Schiff en ambos casos.



**FIGURA 5-7.** VARIACION DEL DESPLAZAMIENTO QUIMICO DEL GRUPO TERT-BUTILO DEL  $\text{Eu}(\text{FOD})_3$  CON EL VOLUMEN EQUIVALENTE DEL SUSTITUYENTE ALQUILICO UNIDO AL NITROGENO EN 1-HIDROXI-2-NAFTALDIMINAS (1,2HN) Y 2-HIDROXINAFTALDIMINAS (2,1HN).

El mayor efecto del sustituyente en las 1-Hidroxi-2-naftaldiminas, respecto a las 2-Hidroxi-naftaldiminas, es comprensible si se considera que la distancia entre el europio y el centro del anillo naftalénico no sustituido es menor para las 1-Hidroxi-2-naftaldiminas. Lo que es consecuencia de la

posición relativa del grupo hidroxil en ambos isómeros. Esto explica cualitativamente la mayor pendiente y menor intercepto para estas bases de Schiff cuando se extrapola el desplazamiento químico del tertbutilo del  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  a volumen equivalente cero en el gráfico de la figura 5-7. Ver ilustración del efecto anisotrópico en la figura 4-11.

El análisis estructural mostró que el ángulo  $\text{C-O-Eu}$  para ambos tipos de bases de Schiff es distinto, sugiriendo que en las 1-Hidroxi-2-Naftaldiminas participaría predominantemente un orbital  $p$  del oxígeno en la coordinación con el europio y en las 2-Hidroxinaftaldiminas sería un orbital híbrido  $sp^2$ . Sin embargo, la influencia del tipo de orbital del oxígeno participante en la coordinación sobre el efecto de campo ligando del sustrato del europio no es fácil de estimar teóricamente. Se sabe que los coeficientes de campo ligando dependen del tipo de orbital participante y de la geometría del complejo,<sup>25</sup> sin embargo el tratamiento teórico para determinar si el efecto de campo ligando observado es más sensible al tamaño del sustituyente alquílico sobre el nitrógeno cuando participa en la coordinación un orbital  $p$  que un orbital  $sp^2$  del oxígeno sería muy complejo para estos sustratos asimétricos y un estudio de esta naturaleza escaparía a las pretensiones de este trabajo.

Los valores de densidades de carga de los tres isómeros en el oxígeno y nitrógeno son prácticamente iguales (tabla 5-3), luego, no es la distribución electrónica de la molécula la determinante del comportamiento distinto de

estas bases de Schiff ante el  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ . El valor absoluto del calor de formación de la forma enol-imina es semejante en los tres isómeros, y oscila alrededor de 21 kcal/mol. La forma ceto-amina de las 3-Hidroxi-2-Naftaldiminas es muy energética debido a la pérdida de la aromaticidad del anillo no sustituido, lo que no sucede en los otros dos isómeros. Luego, la diferencia en los calores de formación teóricos entre tautómeros es el doble mayor en las 3-Hidroxi-2-Naftaldiminas respecto a los otros dos isómeros, justificando así el predominio de la forma enol-imina en solución de cloroformo en estos compuestos. En cloroformo se espera que disminuya la diferencia de energía entre los tautómeros, ya que debido a la polaridad del solvente se estabiliza la forma ceto-amina que tiene un momento dipolar mayor. Comparar valores calor de formación en la tabla B-5 del Apéndice B.

Si se observa la figura 5-6 se constatará que en las 3-Hidroxi-2-naftaldiminas el anillo no sustituido no presenta ningún impedimento estérico, ya sea al acercamiento del  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  o al alejamiento de la rama  $-\text{CH}=\text{NR}$  del reactivo de desplazamiento.

El efecto estérico mencionado antes e ilustrado en la figura 5-6 justifica la reactividad de la N-Alquil-3-Hidroxi-2-naftaldiminas con el  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ . Puesto que el anillo no sustituido no presenta ningún impedimento estérico, ya sea al acercamiento del  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  o al alejamiento de la rama  $-\text{CH}=\text{NR}$  del

reactivo de desplazamiento. El análisis del desplazamiento inducido límite residual expuesto en el punto 4.3.3 reafirma este planteamiento, ya que el aumento del desplazamiento inducido límite con el tamaño del grupo alquílico indica claramente que el impedimento estérico adicional disminuye la reactividad no coordinativa de estas bases de Schiff, asemejando su comportamiento ante el europio al de las otras naftaldiminas estudiadas.

## 5.2 CONSIDERACIONES GENERALES

Los cambios estructurales que existen entre las N-Alquil-Ortohidroxinaftaldiminas tienen una influencia determinante en el comportamiento de estas bases de Schiff ante el reactivo de desplazamiento lantánido  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ .

Mediante la resonancia magnética nuclear de protones y carbono 13 se comprobó que las notorias diferencias espectrales entre los tres isómeros conllevan diferencias significativas en la distribución de la densidad de carga electrónica en la molécula, y que estas variaciones espectrales son completamente concordantes con el cambio en las posiciones relativas de los grupos imino e hidroxilo sobre el naftaleno.

Se encontró una buena correspondencia entre los desplazamientos químicos, de protones y carbono 13, y la densidad de carga electrónica teórica del

esqueleto carbonado de las moléculas estudiadas. Este hecho fué confirmado por los espectros de resonancia magnética bidimensional 2D-intercorrelacionados carbono-hidrógeno de los ortohidroxi-naftaldehídos y el estudio de las variaciones espectrales introducidas al pasar del aldehído a la base de Schiff. Ver capítulo IV.

La correspondencia encontrada entre los espectros de resonancia magnética nuclear y las densidades de carga de los átomos de carbono determinadas con el programa MINDO/3 sirvió de base para la utilización de parámetros moleculares como calores de formación y momentos dipolares, obtenidos con este programa en la obtención de la geometría usada en la optimización del complejo lantánido-base de Schiff.

La resonancia magnética protónica permitió sólo verificar la existencia del equilibrio tautomérico en las N-Alquil-1-hidroxi-2-naftaldiminas y las N-Alquil-2-hidroxinaftaldiminas, como sustrato libre, puesto que, se observó una variación errática en el ancho de señal a media altura del hidrógeno azometínico en esta última base de Schiff, atribuible sólo a interferencias en el proceso de intercambio del hidrógeno quelado entre los átomos de oxígeno y nitrógeno y no a variaciones en el equilibrio tautomérico. Ver punto 4.2.2 del capítulo IV y tabla 3 en ref. 5 b). Se sugiere realizar un estudio sistemático de este fenómeno para analizar sus causas.

El análisis de los efectos electrónicos y estéricos en el sistema estudiado

permitió descartar el efecto de las variaciones en la distribución de carga de la molécula como una explicación del comportamiento disímil de estos tres tipos de isómeros ante el  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ . A través del análisis sistemático de los efectos estéricos de la molécula como un todo se logra explicar el comportamiento de cada tipo de isómero ante el reactivo de desplazamiento lantánido.

Las N-Alquil-3-hidroxi-2-naftaldiminas reaccionan con el  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ , no coordinativamente, debido exclusivamente a su forma de cuña que favorece una coordinación bidentada. Ver figura 5-6. El hecho de presentar un equilibrio tautomérico desplazado hacia la forma enol-imina se debe a la alta energía ( calor de formación ) de la forma ceto-amina, causada por la pérdida de aromaticidad de ambos anillos, y no a una distribución electrónica sustancialmente diferente a los otros isómeros.

El análisis estructural de las N-Alquil-1-hidroxi-2-naftaldiminas y las N-Alquil-2-hidroxinaftaldiminas fué posible debido a su forma geométrica que favorece una coordinación monodentada. La densidad de carga electrónica sobre el oxígeno es muy superior al nitrógeno en los tres isómeros, hecho que favorece una coordinación monodentada. Sin embargo no es determinante, como lo muestra el comportamiento de las N-Alquil-3-hidroxi-2-naftaldiminas. Ver punto 4.3 del capítulo IV.

La optimización de la posición de la rama  $-\text{CH}=\text{NR}$ , fuera del plano de la

molécula, permitió verificar el rompimiento del puente de hidrógeno intramolecular existente en las bases de Schiff libres. Este hecho confirmó la existencia de un equilibrio tautomérico de las bases de Schiff en el complejo con el  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ , aunque no se pueda inferir una relación entre éste y el equilibrio en el sustrato libre.

En las N-Alquil-1-hidroxi-2-naftaldiminas el grupo sustituyente R sobre el nitrógeno produce una distorsión en la geometría de los ligantes fod del europio, lo que causaría la variación en el desplazamiento inducido por el europio. Esta variación se atribuye a una alteración de los coeficientes de campo ligando que influyen en la distribución de los niveles de energía de los orbitales f del europio y por lo tanto, en el valor de la constante de pseudocontacto de la ecuación de MacConnell y Robertson. Ver análisis en el punto 4.1.3.2 del capítulo IV. Este efecto es posible debido al impedimento que presenta el anillo no sustituido del naftaleno a la redistribución espacial de los ligantes fod.

En las N-Alquil-2-hidroxinaftaldiminas no se observa esta variación en el desplazamiento inducido experimental debido a que el anillo no sustituido está lejos del centro de coordinación.

Se comprobó que en la minimización de la posición del ión europio, para una conformación del sustrato dada, existe un sólo mínimo. Ver Apéndice E.

El uso del  $\text{Eu(fod)}_3$  como reactivo de desplazamiento lantánido ante este tipo de sistemas depende no sólo de la acidez del reactivo y la basicidad de los átomos coordinativos del sustrato, sino que también del tamaño y forma del sustrato. Más aun, estos dos últimos factores pueden llegar a determinar la aplicabilidad del reactivo de desplazamiento como tal.

### 5.3 RECOMENDACIONES

Dado que el análisis de resonancia magnética nuclear de protones para sistemas de espines complejos es difícil en Chile, ante la carencia de equipos de tecnología actual, el uso de los reactivos de desplazamiento lantánido presentan una alternativa para la asignación preliminar de las señales del espectro en un estudio por simulación espectral iterativa ( programas LAOCN3 o LAOCOR )<sup>51</sup> usando los espectrómetros de 60 y 100 MHz existentes en nuestro país.

Es evidente que la factibilidad de realizar espectros de resonancia magnética nuclear con tecnología actual (1988) en nuestro país ampliaría y agilizaría enormemente la realización de estudios de análisis estructural mediante la resonancia magnética nuclear. Si se considera la gran versatilidad en la aplicación de equipos actuales de resonancia magnética nuclear a casi todos los campos de la química, la adquisición de estos equipos es imperativa para el desarrollo de la investigación en química en nuestro país.

## BIBLIOGRAFIA

1. a) R.T. Morrison, R.N. Boyd, *Química Orgánica*, Fondo Interamericano, 1985, Pág. 1148. b) W. Stoeckenius y col., *Proc. Acad. Sci.*, **77**, Nº 11, 65571 (1980). c) R.M. Scott, *Introduction to Organic and Biological Chemistry*, Harper & Row, Sn. Fco., USA, 1980, Págs. 50, 226 y 298.
2. J. Hendrickson, D.J. Cram, G. S. Hammond, *Organic Chemistry*, McGraw-Hill, 1970, Pág. 1038.
3. G. Dudek y E.P. Dudek, *J. Chem. Soc. (B)*, Part XIII, Pág. 1356 (1971).  
Ver también trabajos anteriores de estos autores.
4. N.M.D. Brown y D. C. Nonhebel, Part II, *Tetrahedron*, **24**, 5655 (1968).
5. a) H. Ranganathan, D. Ramaswamy, T. Ramasami y M. Santappa, *Chem. Letters, Chem. Soc. Japan*, Pág. 1201 (1979). b) A. Alvarado, G. Mena y J. A. Costamagna, *Contribuciones Científicas y Tecnológicas* Nº 57, Area Química XIX, 41 (1982). Y referencias citadas allí.
6. G. Dudek y E.P. Dudek, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**:11, 2407 (1966).
7. a) *Ibid.* referencia 5.b. b) M. Villagrán, G. Mena, A. Alvarado y J. Costamagna, *Bol. Soc. Chilena Química*, **29**, Nº 2, 251-263 (1984).
8. R. Benassi, D. Iarossi, L. Schenetti, F. Taddei, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 228 (1980).

9. D. E. Fenton y P. A. Vigato, *Chem. Soc. Rev.*, **17**, 69-90 (1988).
10. H.M. McConnell y R. E. Robertson, *J. Chem Phys.*, **29**, 1361 (1958).
11. H. Gunther, *NMR Spectroscopy, An Introduction*, Wiley, N. Y., 1980.
12. *Ibid.* Págs. 64-89.
13. *Ibid.* Págs. 363-371.
14. *Ibid.* Págs. 70-86.
15. *Ibid.* Págs. 99-121.
16. *Handbook of <sup>13</sup>C-NMR Spectroscopy*, Jeol Ltd., Japan, Cap. 1, 1987.
17. *Manuel de Resonance Magnetique Nucleaire*, M. I. Martin y G. J. Martin, Azoulay, Paris, (1971), Pág. 80.
18. a) Ref. 11 Págs. 285-292. b) Ref.17 Pág. 119.
19. Ref. 11, Págs. 238-240.
20. M. Otero, Tesis para optar al grado de Licenciado en Cs. mención Química, (1982), Fac. Ciencias, Universidad de Chile.
21. Al producirse una reordenación aleatoria del espín (átomo) durante el intercambio de éste, entre los átomos de oxígeno y nitrógeno, el espín promedio observado por átomos vecinos en la molécula es nulo.
22. a) H. Kessler y D. Ziessow, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, **30**, Nr. 6 (1982). b) J. Schoolery, *Journal of Nat. Products*, **47**, Nº 2, 226-259 (1984).
23. Otmar Hofer, *Top. Stereochemical*, (1976), págs. 111-197.
24. K.E. Schwarszhans, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, **9**, Nº 12 (1970).
25. a) W. D. Horrocks, Jr., J. P. Sipe y Sudnick en *Nuclear Magnetic Resonance Shift Reagents*, Pág. 53, Ed. R. E. Sievers, Academic Press, New York, (1973). b) B. Bleaney, *J. Magn. Resonance*, **8**, 91 (1972).

26. a) *Ibid.* referencia 23, Pág. 121. b) *Progress in NMR Spectroscopy*, **14**, 84 (1981).
27. Se realizaron experimentos con distinta cantidad inicial de sustrato (base de Schiff) y se obtuvo el mismo resultado.
28. B. L. Shapiro y M. D. Johnston, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **94:23**, 8185 (1972).
29. a) S. Caccamese, P. Finocchiaro, V. Librando, P. Maravigna, G. Montaudo y A. Recca, *Annali di Chimica*, **68**, 303 (1978). b) G. Montaudo, S. Caccamese, V. Librando, P. Maravigna, *Tetrahedron*, **29**, 3915 (1973).
30. W. C. Hamilton, *Acta Cryst.*, **18**, 502 (1965).
31. P. Finocchiaro, A. Recca, P. Maravigna y G. Montaudo, *Tetrahedron*, **30**, 4159-4169. Perg. Press (1974).
32. a) R. C. Bingham, M.J.S. Dewar y D. H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1285 (1975). b) *ibid.*, Pág. 1302.
33. a) Tim Clark, *A Handbook of Computational Chemistry*, Wiley, New York, (1985), Pág. 144. b) D. F. V. Lewis, *Chem. Review*, **86**, págs. 1111-1123 (1986).
34. J. A. Pople y M. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, Nº 27, Pág. 4255 (1967).
35. Referencia 33 a), Pág. 146.
36. V. I. Minkin, V. A. Kosobutski, B. JA. Simkin y JU. A. Xhdanov, *J. Molec. Structure*, **24**, 237-248 (1975).
37. a) L. N. Lavrischeva, N. M. Przhialgovskaya, *Zuhr. Obschey. Khim.*, **27**,

- 1244 (1957). b) J. C. Canales, Memoria para Profesor, Enero 1988. Universidad Metropolitana de Ciencias de la Educación.
38. Referencia 5 b), Pág. 47.
39. a) L. Ernst, Journal of Magn. Reson. **22**, 279-287 (1976). b) W. Adcock, T. C. Khor, D. Doddrell y I. D. Rae, Journal Org. Chem., **42**, Nº 14, 2411-2418 (1977). c) L. Ernst, Chem. Ber. **108**, 2030-2039 (1975).
40. Referencia 11, Págs. 354-359.
41. Y. Simkin, V.A. Bren' y V. I. Minkin, Zh. Org. Khim., **13**, 1710, (1977).
42. C. Minot, D. Eisenstein, P.C. Hiberty, N. T. Anh, Bulletin de la Societe Chimique de France, Nº 3-4, (II)119-(II)124 (1980).
43. Referencia 11, pág. 94.
44. Para ángulos  $\text{Eu-O-C}$  menores de  $109.47^\circ$  se consideró sólo la participación de un orbital  $p$  del oxígeno en el tautómero ceto-amina y para ángulos mayores, la participación de un orbital  $sp^2$  del oxígeno en el tautómero enol-imina.
45. R. J. Abraham, D. J. Chadwick y F. Sancassan, Tetrahedron **38**, Nº 10, Págs. 1485-1491 (1982).
46. Debido a la rápida rotación del sustituyente alquílico unido al nitrógeno, las coordenadas de los hidrógenos  $\alpha$  al nitrógeno fueron promediadas, pues en el espectro de resonancia magnética protónica se observa solo una señal para estos hidrógenos.
47. J. M. G. Cowie, Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials, International Textbook Co. Ltd., Guilford y London (1973). Pág 255.

48. K. Yamanouchi y S. Yamada, *Bull. Chem. Soc. of Japan*, **49**, 163 (1976).
49. Referencia 26 b), Págs. 126-131.
50. a) G. O. Dudek y E. P. Dudek, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4283 (1964). b) G. O. Dudek y E. P. Dudek, *J. Am. Chem. Soc.*, **86:11**, 2407 (1966).
51. Programas QCPE Nº 440 (LAOCOR) y 111 (LAOCN3). El programa LAOCOR es una versión más rápida y de convergencia-controlada del programa LAOCN3. Ver publicación específica de Indiana University, Chem. Department.
52. Se aplicó la función estadística SMOOTH incorporada en el programa CRICKETGRAPH de APPLE MACKINTOSH.
53. Ver en apéndice las posibles conformaciones del lantánido en torno al oxígeno y aquellas de la rama -CH-NR-.
54. Debido a las múltiples conformaciones que pueden satisfacer el modelo analítico usado en el programa MOLA, se determinó la más factible entre aquellas con menor impedimento estérico. Esto es, en aquella en que el grupo alquílico queda más alejado del ión europeo.
55. Referencia 11, Págs. 97-98.
56. La aparición de la señal en 6.40 ppm corresponde a un protón olefínico bastante desapantallado, como el que se encuentra en posición 5 de la 1,1,1,2,2,3,3-heptafluor-7,7,7-trimetil-4,6-heptanodiona, en su forma enólica. Comparar con ligante FOD en figura 1-4.
57. Part I, D. C. Nonhebel, *Tetrahedron*, **24**, Pág. 1869 (1968).
58. Victor Gutmann, *Chemtech*, abril 1977, Pág. 257.
59. G. O. Dudek, *Spectrochimica Acta*, **19**, Págs. 691-700 (1963).

## APENDICES

Mediante estos apéndices se complementan los resultados presentados en los capítulos IV y V precedentes. Los resultados generales obtenidos de la resonancia magnética nuclear están contenidos en el APENDICE A; el resultado de la aplicación del programa MINDO/3 a los tres aldehidos precursores y a las bases de Schiff derivadas de ellos con Metilamina (META) se muestra en el APENDICE B.

Además, en el APENDICE C se ilustra la determinación del desplazamiento límite inducido por lantánido a partir de las variaciones del desplazamiento químico del espectro de resonancia magnética protónica al agregar gradualmente  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  a una solución de sustrato en cloroformo deuterado. En el APENDICE D se muestran algunos resultados adicionales obtenidos con el reactivo de desplazamiento  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ . En el APENDICE E se muestran dos gráficos tridimensionales con la variación del parámetro de ajuste AF, en función de los ángulos FI y OMEGA, datos obtenidos de la matriz

AF(FI,OMEGA), para la forma ceto de N-metil-1-hidroxi-2-naftaldmina y N-metil-2-hidroxinaftaldimina. Esta información la entregan, si se desea, los programas DILCAL, SR y MOLA para cada conformación del sustrato. (Ver Pto. 2.2.3, Capítulo II) Finalmente en el APENDICE F se entregan los listados de los programas DILCAL, SR Y MOLA usados en esta trabajo, con ejemplos de archivos de entrada y salida.

## APENDICE A

### RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR $^{13}\text{C}$ y PROTONES

En este apéndice se listan tablas con resultados generales de mediciones de los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  y protones, parte de esta información fué incluida en los capítulos IV y V. Estos datos sirvieron de base para todos los gráficos y correlaciones hechos en esta tesis.

Ver desplazamientos químicos de resonancia magnética protónica de las N-alquil-orto-hidroxinaftaldiminas en tablas 4-1, 4-6 y 4-10.

**TABLA A.1** DESPLAZAMIENTOS QUIMICOS RMN C-13 <sup>(1)</sup>. ORTO-HIDROXI-NAFTALDEHIDOS <sup>(2)</sup>. EN PPM REFERIDOS A TMS INTERNO.

ATOM <sup>(3)</sup>	1,2 HN <sup>(4)</sup>	3,2 HN	2,1 HN
CHO	198.43	198.10	195.49
C-1	162.09	138.58	112.38
C-2	115.47	123.65	165.35
C-3	124.58	156.76	119.69
C-4	120.32	112.03	140.03
C-5	128.70	127.34	130.00
C-6	131.47	130.43	125.38
C-7	127.87	125.20	130.22
C-8	127.12	130.99	120.37
C-9	125.19	128.49	133.89
C-10	138.54	139.04	128.91

<sup>(1)</sup> Los espectros del 1,2HN y del 3,2HN fueron registrados en 62.896 MHz. y los del 2,1HN en 50.324 MHz. Todos en solución de acetona hexadeuterada.

<sup>(2)</sup> Señales asignadas según los trabajos de Ernst Ludger y W. Adcock y col. (Ref. 39)

<sup>(3)</sup> Numeración de los átomos según reglas IUPAC. Ver figura 4-1

<sup>(4)</sup> 1,2HN; 3,2HN y 2,1HN corresponden a 1-Hidroxi-2-naftaldehido, 3-Hidroxi-2-naftaldehido y 2-Hidroxi-naftaldehido respectivamente.

**TABLA A-2** DESPLAZAMIENTOS QUIMICOS RESONANCIA MAGNETICA PROTONICA <sup>(1)</sup> ORTO-HIDROXI-NAFTALDEHIDOS. <sup>(2)</sup> EN PPM REFERIDOS A TMS INTERNO.

ATOM <sup>(3)</sup>	1,2 HN <sup>(4)</sup>	3,2 HN	2,1 HN
CHO	10.091	10.225	10.939
OH	12.785	10.319	13.180
H-1	-	8.461	-
H-2	-	-	-
H-3	7.502	-	7.177
H-4	7.715	7.297	8.167
H-5	7.917	7.801	7.724
H-6	7.732	7.604	7.479
H-7	7.613	7.408	7.662
H-8	8.394	8.000	8.618

(1) Los espectros del 12HN y del 32HN fueron registrados a 250 MHz. y los del 21HN a 200 MHz. . Todos en solución de acetona hexodeuterada.

(2) Desplazamientos químicos asignados aplicando criterios para espectros de primer orden.

(3) Numeración de los átomos según reglas IUPAC. Ver figura 4-1, en el capítulo IV.

(4) 1,2HN corresponde a 1-Hidroxi-2-Naftaldehido; 2,1HN corresponde a 2-Hidroxi-naftaldehido y 3,2HN corresponde a 3-Hidroxi-2-Naftaldehido.

**TABLA A-3** CONSTANTES DE ACOPLAMIENTO HIDROGENO-HIDROGENO EN RESONANCIA MAGNETICA PROTONICA<sup>(1)</sup> DE ORTO-HIDROXI-NAFTALDEHIDOS. EN HERTZ

J(Hz)	1,2 HN	3,2 HN	2,1 HN
$^3J_{(H3-H4)}$	8.5	-	9.1
$^3J_{(H5-H6)}$	8.25	8.02	8.0
$^3J_{(H6-H7)}$	7.0	6.8	7.0
$^3J_{(H7-H8)}$	8.5	8.0	8.5
$^4J_{(H5-H7)}$	1.2	1.23	1.5
$^4J_{(H6-H8)}$	1.2	1.29	1.1
$^5J_{(H5-H8)}$	0.6	0.82	-
$^5J_{(H4-H8)}$	0.6	1.23	-

(1) Valores obtenidos de los espectros de resonancia magnética protónica de 300, 250 y 200 MHz. En acetona deuterada.

**TABLA A-4** PARAMETROS INSTRUMENTALES DEL ESPECTRO DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR 2-D HETERONUCLEAR CARBONO HIDROGENO DEL 3-HIDROXI-2-NAFTALDEHIDO QUE APARECE EN LA FIGURA 4-21. Tal cual aparece en el espectro original de BRUKER. Ver folleto ASPECT 2000 NMR, Command List, Version 820601 de BRUKER.

SI2	4096	D1	1.9950000
SI1	512	S3	0H
SW2	13513.514	P1	8.30
SW1	1321.353	D0	.0000030
ND0	2	P6	12.80
WDW2	G	D2	.0034500
WDW1	G	P5	6.40
LB2	2.000	D4	.0017200
LB1	2.000	S2	20H
GB2	0.0	RGA	
GB1	0.0	RD	0.0
MC2	M	PW	0.0
PLIM ROW		DE	48.80
F1	142.579P	NS	16
F2	106.385P	DS	2
AND COLUMN:		P9	80.00
F1	8.462P	NE	128
F2	6.790P	IN	.0001892

## **A P E N D I C E B**

**OPTIMIZACION DE LA GEOMETRIA MEDIANTE EL PROGRAMA MINDO/3  
Y VALORES DE ALGUNOS PARAMETROS MOLECULARES  
PROPORCIONADO POR EL MISMO PROGRAMA PARA LA MOLECULA  
OPTIMIZADA. VER PUNTO 2.3, CAPITULO II.**

**TABLA B-1** COORDENADAS EN ANGSTROMS OBTENIDAS POR OPTIMIZACION CON EL PROGRAMA MINDO/3, N-METIL-1-HIDROXI-2-NAFTALDIMINAS<sup>(1)</sup>.

Nº ATOMO	FORMA CETO-AMINA			FORMA ENOL-IMINA		
	X	Y	Z	X	Y	Z
<u>OH</u>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
<u>CHN</u>	3.069	-0.168	0.000	2.998	-0.542	0.000
<u>CHN</u>	2.563	-1.439	0.000	2.572	-1.723	0.000
<u>NCH<sub>3</sub></u>	3.912	0.337	-1.032	4.260	0.053	0.000
CARBONO-1	0.000	-1.215	0.000	0.000	-1.317	0.000
CARBONO-2	1.294	-1.978	0.000	1.151	-2.142	0.000
CARBONO-3	1.169	-3.452	0.000	0.880	-3.572	0.000
CARBONO-4	-0.010	-4.116	0.000	-0.388	-4.098	0.000
CARBONO-5	-2.569	-4.101	0.000	-2.928	-3.773	0.000
CARBONO-6	-3.786	-3.405	0.000	-4.031	-2.941	0.000
CARBONO-7	-3.778	-1.998	0.000	-3.854	-1.525	0.000
CARBONO-8	-2.574	-1.301	0.000	-2.577	-0.994	0.000
CARBONO-9	-1.311	-1.967	0.000	-1.385	-1.819	0.000
CARBONO-10	-1.315	-3.423	0.000	-1.574	-3.264	0.000
<u>OHN</u>	2.317	0.549	0.000	0.838	0.446	0.000
<u>CHN</u>	3.418	-2.169	0.000	3.255	-2.633	0.000
<u>NCH<sub>3</sub></u>	4.216	1.395	-0.844	4.177	1.169	0.000
<u>NCH<sub>3</sub></u>	4.866	-0.235	-1.161	4.911	-0.202	0.879
<u>NCH<sub>3</sub></u>	3.438	0.333	-2.048	4.911	-0.202	-0.879
HIDROG-3	2.112	-4.037	0.000	1.745	-4.264	0.000
HIDROG-4	-0.019	-5.222	0.000	-0.521	-5.195	0.000
HIDROG-5	-2.584	-5.208	0.000	-3.070	-4.869	0.000
HIDROG-6	-4.743	-3.962	0.000	-5.054	-3.359	0.000
HIDROG-7	-4.746	-1.446	0.000	-4.739	-0.865	0.000
HIDROG-8	-2.625	-0.196	0.000	-2.490	0.109	0.000

(1) Numeración de átomos según nomenclatura IUPAC. Ver figura 4-1.

**TABLA B-2** COORDENADAS EN ANGSTROMS OBTENIDAS POR OPTIMIZACION CON EL PROGRAMA MINDO/3, N-METIL-2-HIDROXINAFTALDIMINAS.

Nº ATOMO	FORMA CETO-AMINA			FORMA ENOL-IMINA		
	X	Y	Z	X	Y	Z
<u>OH</u>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
<u>CHN</u>	2.983	-0.124	0.000	2.896	-0.499	0.000
<u>CHN</u>	2.519	-1.439	0.000	2.526	-1.701	0.000
<u>NCH<sub>3</sub></u>	3.809	0.408	-1.033	4.133	0.145	0.000
CARBONO-1	1.279	-1.967	0.000	1.121	-2.181	0.000
CARBONO-2	0.000	-1.215	0.000	0.000	-1.317	0.000
CARBONO-3	-1.289	-1.978	0.000	-1.377	-1.781	0.000
CARBONO-4	-1.349	-3.452	0.000	-1.614	-3.130	0.000
CARBONO-5	-0.247	-5.582	0.000	-0.819	-5.535	0.000
CARBONO-6	0.877	-6.413	0.000	0.185	-6.482	0.000
CARBONO-7	2.152	-1.998	0.000	1.537	-6.037	0.000
CARBONO-8	2.291	-1.301	0.000	1.843	-1.843	0.000
CARBONO-9	1.168	-3.423	0.000	0.837	-3.641	0.000
CARBONO-10	-0.144	-4.116	0.000	-0.548	-4.115	0.000
<u>OHN</u>	2.212	0.572	0.000	0.838	0.454	0.000
<u>CHN</u>	3.402	-2.110	0.000	3.268	-2.161	0.000
<u>NCH<sub>3</sub></u>	4.059	1.475	-0.813	4.007	1.257	0.000
<u>NCH<sub>3</sub></u>	4.783	-0.108	-1.186	4.794	-0.084	0.879
<u>NCH<sub>3</sub></u>	3.344	0.392	-2.055	4.794	-0.084	-0.879
HIDROG-3	-2.225	-1.368	0.000	-2.219	-1.067	0.000
HIDROG-4	-2.329	-3.826	0.000	-2.661	-3.492	0.000
HIDROG-5	-1.254	-6.042	0.000	-1.878	-5.860	0.000
HIDROG-6	0.768	-7.511	0.000	-0.045	-7.562	0.000
HIDROG-7	3.057	-6.453	0.000	2.353	-6.784	0.000
HIDROG-8	3.324	-4.027	0.000	2.914	-4.413	0.000

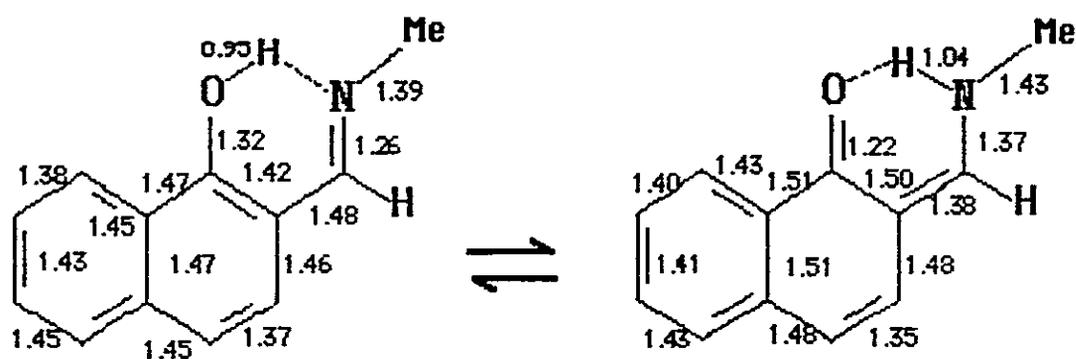
(1) Numeración de átomos según nomenclatura IUPAC. Ver figura 4-1.

**TABLA B-3** COORDENADAS EN ANGSTROMS OBTENIDAS POR OPTIMIZACION CON EL PROGRAMA MINDO/3, N-METIL-3-HIDROXI-2-NAFTALDIMINAS.

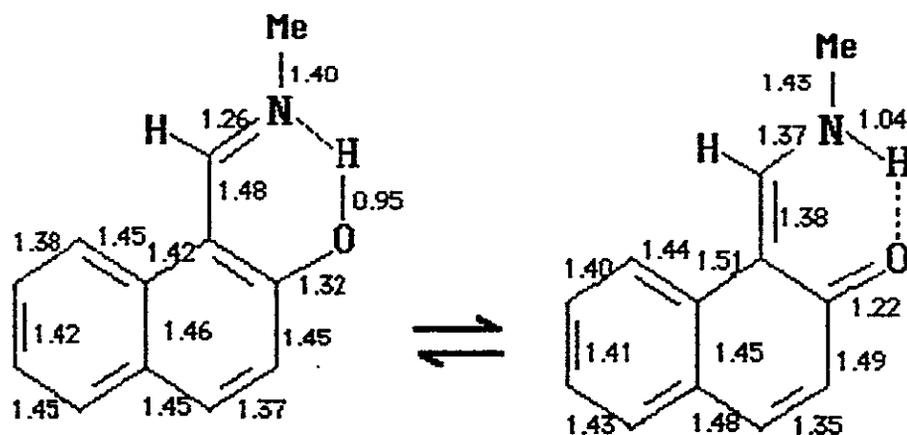
Nº ATOMO	FORMA CETO-AMINA			FORMA ENOL-IMINA		
	X	Y	Z	X	Y	Z
OH	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
CHN	3.095	-0.244	0.000	3.017	-0.541	0.000
CHN	2.567	-1.500	0.000	2.611	-1.728	0.000
NCH <sub>3</sub>	3.949	0.264	-1.032	4.267	0.079	0.000
CARBONO-1	1.130	-3.481	0.000	0.925	-3.748	0.000
CARBONO-2	1.282	-2.013	0.000	1.193	-2.168	0.000
CARBONO-3	0.000	-1.217	0.000	0.000	-1.322	0.000
CARBONO-4	-1.251	-2.005	0.000	1.296	-1.854	0.000
CARBONO-5	-2.604	-4.159	0.000	-2.853	-3.891	0.000
CARBONO-6	-2.624	-5.516	0.000	-3.013	-5.260	0.000
CARBONO-7	-1.384	-6.287	0.000	-1.875	-6.133	0.000
CARBONO-8	-0.184	-5.651	0.000	-0.607	-5.592	0.000
CARBONO-9	-0.059	-4.175	0.000	-0.378	-4.158	0.000
CARBONO-10	-1.345	-3.378	0.000	-1.539	-3.272	0.000
CHN	3.401	-2.260	0.000	3.307	-2.628	0.000
OHN	2.350	0.482	0.000	0.839	0.442	0.000
NCH <sub>3</sub>	4.253	1.316	-0.844	4.160	1.193	0.000
NCH <sub>3</sub>	4.891	-0.326	-1.161	4.920	-0.164	0.879
NCH <sub>3</sub>	3.508	0.290	-2.048	4.920	-0.164	-0.879
HIDROG-1	2.076	-4.066	0.000	1.792	-4.244	0.000
HIDROG-4	-2.192	-1.420	0.000	-2.177	-1.186	0.000
HIDROG-5	-3.551	-3.589	0.000	-3.742	3.234	0.000
HIDROG-6	-3.579	-6.075	0.000	-4.026	-5.704	0.000
HIDROG-7	-1.453	-7.389	0.000	-2.029	-7.226	0.000
HIDROG-8	0.757	-6.234	0.000	0.275	-6.261	0.000

(1) Numeración de átomos según nomenclatura IUPAC. Ver figura 4-1.

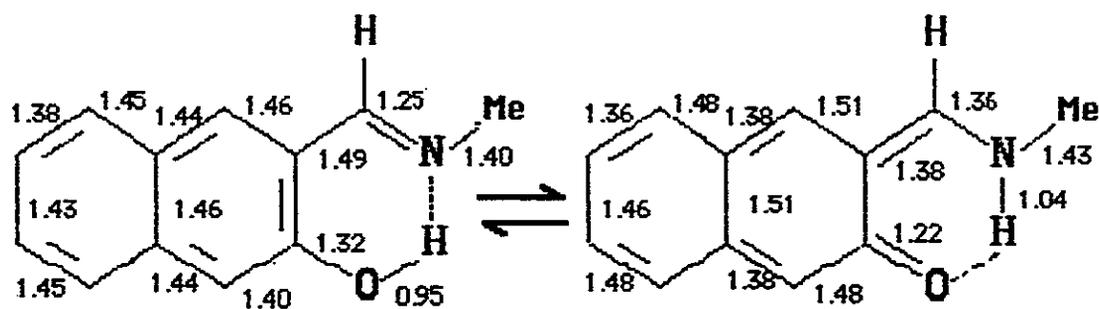
**FIGURA B-1.** DISTANCIAS DE ENLACE EN ANGSTROMS, OBTENIDAS POR OPTIMIZACION CON EL PROGRAMA MINDO/3 PARA LAS N-METIL-ORTO-HIDROXINAFTALDIMINAS. Numeración de átomos según nomenclatura IUPAC. Ver figura 4-1 o 5-1.



N-METIL-1-HIDROKI-2-NAFTALDIMINA

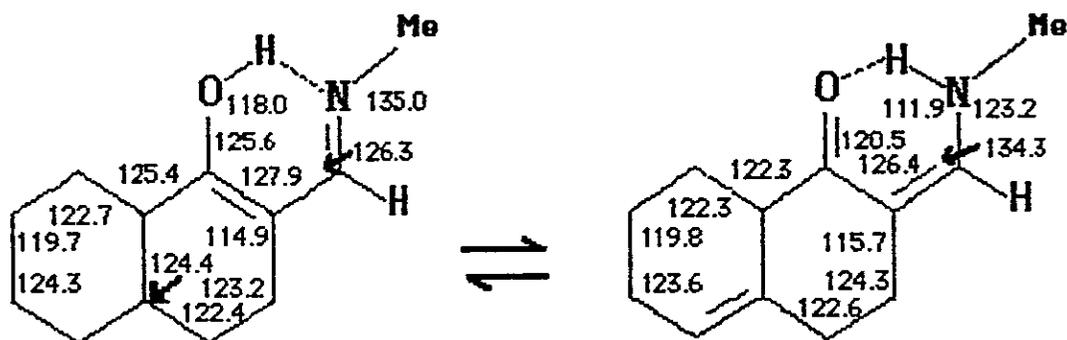


N-METIL-2-HIDROKI-1-NAFTALDIMINA

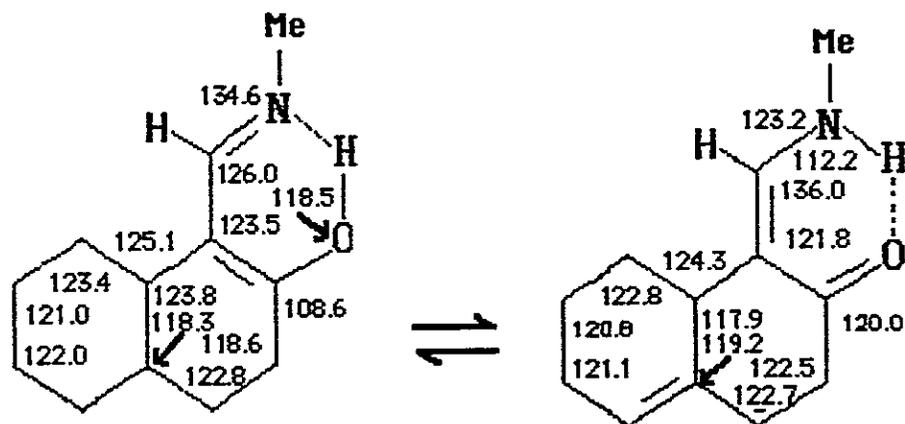


N-METIL-3-HIDROKI-2-NAFTALDIMINA

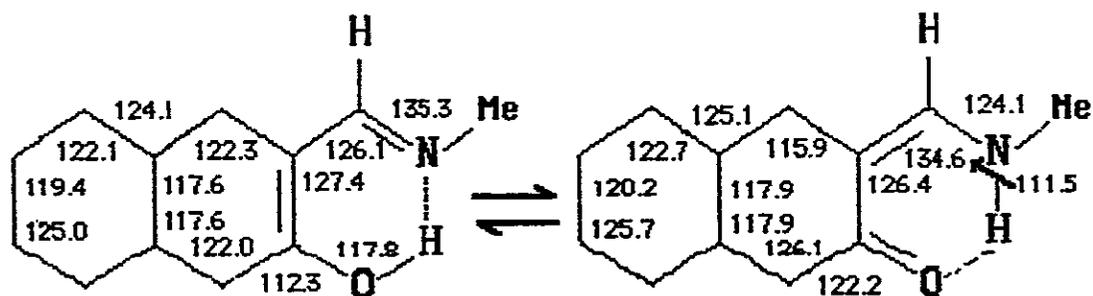
**FIGURA B-2.** ANGULOS DE ENLACE EN GRADOS, OBTENIDOS POR OPTIMIZACION CON EL PROGRAMA MINDO/3 PARA LAS N-METIL-ORTO-HIDROXINAFTALDIMINAS. Numeración de átomos según nomenclatura IUPAC. Ver figura 4-1 o 5-1.



**N-METIL-1-HIDROXI-2-NAFTALDIMINA**



**N-METIL-2-HIDROXI NAFTALDIMINA**



**N-METIL-3-HIDROXI-2-NAFTALDIMINA**

**TABLA B-4** DENSIDADES DE CARGA<sup>(1)</sup> TEORICAS POR MINDO/3 PARA N-METIL-ORTO-HIDROXINAFTALDIMINAS<sup>(2)</sup>

Nº ATOMO <sup>(3)</sup>	1,2META		2,1META		3,2META	
	CETO <sup>(4)</sup>	ENOL <sup>(5)</sup>	CETO	ENOL	CETO	ENOL
OH	-.5677	-.4522	-.5662	-.4510	-.5762	-.4495
CHN	-.0996	-.2278	-.0964	-.2306	-.0918	-.2121
CHN	.2525	.2668	.2511	.2653	.2724	.2511
NCH <sub>3</sub>	.1794	.2200	.1788	.2210	.1772	.2151
CARBONO-1	.5905	.4200	-.2627	-.2172	.0940	.0816
CARBONO-2	-.2464	-.2029	.5972	.4319	-.2598	-.1508
CARBONO-3	.0685	.0821	-.1674	-.1149	.6024	.4102
CARBONO-4	-.0717	-.0897	.0851	.0702	-.2106	-.1752
CARBONO-5	-.0371	-.0325	.0278	.0286	-.0415	-.0361
CARBONO-6	.0502	.0421	-.0164	-.0179	.0438	-.0406
CARBONO-7	-.0335	-.0265	.0352	.0361	-.0238	-.0230
CARBONO-8	.0782	.0514	-.0365	-.0354	.0326	.0338
CARBONO-9	-.1517	-.0908	.0810	.0914	-.0694	-.0580
CARBONO-10	.0842	.0840	-.0402	-.0504	.1262	.0991
OH	.0896	.2590	.0941	.2575	.0930	.2537
CHN	-.0421	-.1195	-.0464	-.1177	-.0455	-.1159
NCH <sub>3</sub>	-.0208	-.0510	-.0218	-.0514	-.0180	-.0474
NCH <sub>3</sub>	-.0353	-.0608	-.0326	-.0616	-.0331	-.056
NCH <sub>3</sub>	-.0505	-.0608	-.0507	-.0616	-.0444	-.0569
HIDROG-1	-	-	-	-	-.0342	-.0153
HIDROG-2	-	-	-	-	-	-
HIDROG-3	-.0258	-.0075	.0355	.0396	-	-
HIDROG-4	.0030	.0058	-.0169	-.0120	.0312	.0351
HIDROG-5	-.0056	-.0024	-.0122	-.0142	.0011	-.0014
HIDROG-6	-.0118	-.0082	.0001	.0004	-.0093	-.0092
HIDROG-7	-.0003	.0024	-.0101	-.0083	-.0010	.0008
HIDROG-8	.0038	-.0011	-.0093	.0043	-.0153	-.0133

(1) Corresponde a densidad de carga electrónica, ver texto.

(2) El cálculo se hizo para las N-Metil-orto-hidroxinaftaldiminas

(3) Numeración de átomos según nomenclatura IUPAC. Ver figura 4-1.

(4) Corresponde al tautómero ceto-amina.

(5) Corresponde al tautómero enol-imina.

**TABLA B-5** PARAMETROS MOLECULARES TEORICOS OBTENIDOS CON EL PROGRAMA MINDO/3 PARA LAS N-METIL-ORTO-HIDROXINAFTALDIMINAS

	1,2META		3,2META		2,1META	
PARAMETRO <sup>(1)</sup>	CETO <sup>(2)</sup>	ENOL <sup>(3)</sup>	CETO	ENOL	CETO	ENOL
<b>CALOR DE FORMACION</b> (KCAL/MOL)	31.810	20.032	45.534	21.009	36.602	24.670
<b>POTENCIAL DE IONIZACION</b> (eV)	7.830	7.918	7.540	8.054	8.019	7.995
<b>ENERGIA TOTAL</b> (eV)	-2185.6	-2186.2	-2185.1	-2186.1	-2185.4	-2185.9
<b>MOMENTO DIPOLAR</b> (DEBYE)	2.337	0.756	3.494	1.700	2.858	1.177

(1) Para una definición de estos parámetros ver referencias 32 y 33.

(2) Tautómero ceto-amina.

(3) Tautómero enol-imina.

**TABLA B-6** DENSIDADES DE CARGA TEORICOS <sup>(1)</sup> POR MINDO/3 PARA ORTO-HIDROXI-NAFTALDEHIDOS

Nº ATOMO <sup>(2)</sup>	1,2HN	2,1HN	3,2HN
<u>OH</u>	-.4493	-.4459	-.4470
<u>CHO</u>	.6515	.6480	.6441
<u>CHO</u>	-.5204	-.5244	-.5030
<u>CHO</u>	-.1495	-.1483	-.1479
<u>OH</u>	.2767	.2770	.2698
CARBONO-1	.4863	-.3460	.1309
CARBONO-2	-.3317	.4975	-.2807
CARBONO-3	.1084	-.1385	.4585
CARBONO-4	-.1015	.0968	-.1949
CARBONO-5	-.0404	.0361	-.0457
CARBONO-6	.0528	-.0227	.0522
CARBONO-7	-.0309	.0469	-.0280
CARBONO-8	.0617	-.0484	.0429
CARBONO-9	-.1131	.1163	-.0789
CARBONO-10	.1019	-.0628	.1235
HIDROGENO-1	-	-	-.0230
HIDROGENO-2	-	-	-
HIDROGENO-3	-.0135	.0415	-
HIDROGENO-4	.0108	-.0123	.0404
HIDROGENO-5	.0007	-.0134	.0021
HIDROGENO-6	-.0067	.0034	-.0069
HIDROGENO-7	.0062	-.0055	.0041
HIDROGENO-8	-.0001	.0048	-.0127

(1) Corresponde a densidad de carga electrónica, ver CAPITULO II.

(2) La numeración de los átomos segun reglas IUPAC para los Orto-Hidroxi-naftaldehidos. Ver figura 4-1.

**TABLA B-7 DENSIDADES DE CARGA<sup>(1)</sup> TEORICAS POR MINDO/3 DE ORTO-HIDROXINAFTALDEHIDOS Y FORMA ENOL-IMINA DE N-METIL-ORTO-HIDROXINAFTALDIMINAS.**

	1,2HN		2,1HN		3,2HN	
Nº ATOMO <sup>(2)</sup>	1,2HN	1,2META	2,1HN	2,1META	3,2HN	3,2META
OH	-.4493	-.4522	-.4459	-.4510	-.4470	-.4495
CHO/CHN	-.5304	-.2278	-.5244	-.2306	-.5030	-.2121
CHO/CHN	.6515	.2668	.6480	.2653	.6441	.2511
NCH <sub>3</sub>	-	.2200	-	.2210	-	.2151
CARBONO-1	.4863	.4200	-.3460	-.2172	.1309	.0816
CARBONO-2	-.3317	-.2029	.4975	.4319	-.2807	-.1508
CARBONO-3	.1084	.0821	-.1385	-.1149	.4585	.4102
CARBONO-4	-.1015	-.0897	.0968	.0702	-.1949	-.1752
CARBONO-5	-.0404	-.0325	.0361	.0286	-.0457	-.0361
CARBONO-6	.0528	.0421	-.0227	-.0179	.0522	-.0406
CARBONO-7	-.0309	-.0265	.0469	.0361	-.0280	-.0230
CARBONO-8	.0617	.0514	-.0484	-.0354	.0429	.0338
CARBONO-9	-.1131	-.0908	.1163	.0914	.1235	.0991
CARBONO-10	.1019	.0840	-.0628	-.0504	-.0789	-.0580
OH	.2767	.2590	.2770	.2575	.2698	.2537
CHN	-.1495	-.1195	-.1483	-.1177	-.1479	-.1159
NCH <sub>3</sub>	-	-.0510	-	-.0514	-	-.0474
NCH <sub>3</sub>	-	-.0608	-	-.0616	-	-.0560
NCH <sub>3</sub>	-	-.0608	-	-.0616	-	-.0569
HIDROG-1	-	-	-	-	-.0230	-.0153
HIDROG-3	-.0135	-.0075	.0415	.0396	-	-
HIDROG-4	.0108	.0058	-.0123	-.0120	.0404	.0351
HIDROG-5	.0007	-.0024	-.0134	-.0142	.0021	-.0014
HIDROG-6	-.0067	-.0082	.0034	.0004	-.0069	-.0092
HIDROG-7	.0062	.0024	-.0055	-.0083	-.0041	.0008
HIDROG-8	-.0001	-.0011	.0048	.0043	-.0127	-.0133

(1) Corresponde a densidad de carga electrónica, ver CAPITULO II.

(2) Ver numeración de átomos en figura 4-1.

## APENDICE C

### EJEMPLO DETERMINACION DESPLAZAMIENTO INDUCIDO POR EL REACTIVO DE DESPLAZAMIENTO LANTANIDO. (VER CAPITULO III)

La razón molar lantánido/sustrato ( $L_0/S_0$ ) se determinó por pesada en cada agregado. La cantidad de sustrato ( $S_0$ ) se mantiene constante, agregando gradualmente el reactivo lantánido. Se determina el desplazamiento químico de cada hidrógeno en el espectro del sustrato solo, y luego para cada agregado de reactivo de desplazamiento. El desplazamiento inducido de cada agregado (DI) se obtiene, restando el desplazamiento químico del núcleo observado en el sustrato puro  $[DQ(S)_0]$  al desplazamiento químico del mismo núcleo en cada agregado  $[DQ(S)_i]$ .

$$DI = DQ(S)_i - DQ(S)_0 \quad \text{en Hz o ppm}$$

En la tabla siguiente se muestran los valores de desplazamiento inducido obtenidos para los hidrógenos azometino, OH e H-8 de la N-isopropil-1-hidroxi-2-naftaldimina en función de la razón molar, después

de cada agregado del reactivo lantánido  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ .

**TABLA C-1.** EJEMPLO DETERMINACION DESPLAZAMIENTO INDUCIDO POR EL REACTIVO DE DESPLAZAMIENTO  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  SOBRE LOS HIDROGENOS AZOMETINO (CHNR), HIDROGENO B (H-B) E HIDROXILO (OH)

DESPL. INDUCIDO POR LANTANIDO			
$L_0/S_0$	OH	H-B	CHNR
.02	15	24	3
.03	18	47	5
.035	21	39	5
.064	37	75	9
.088	51	106	11
.10	55	97	10
.14	67	148	15
.18	93	208	21
.201	110	229	25
.250	129	283	30
.320	157	349	37

Luego se grafican estos datos como en la figura C-1. Los valores de este ejemplo fueron determinados con un espectrómetro de 60 MHz, en solución de cloroformo deuterado

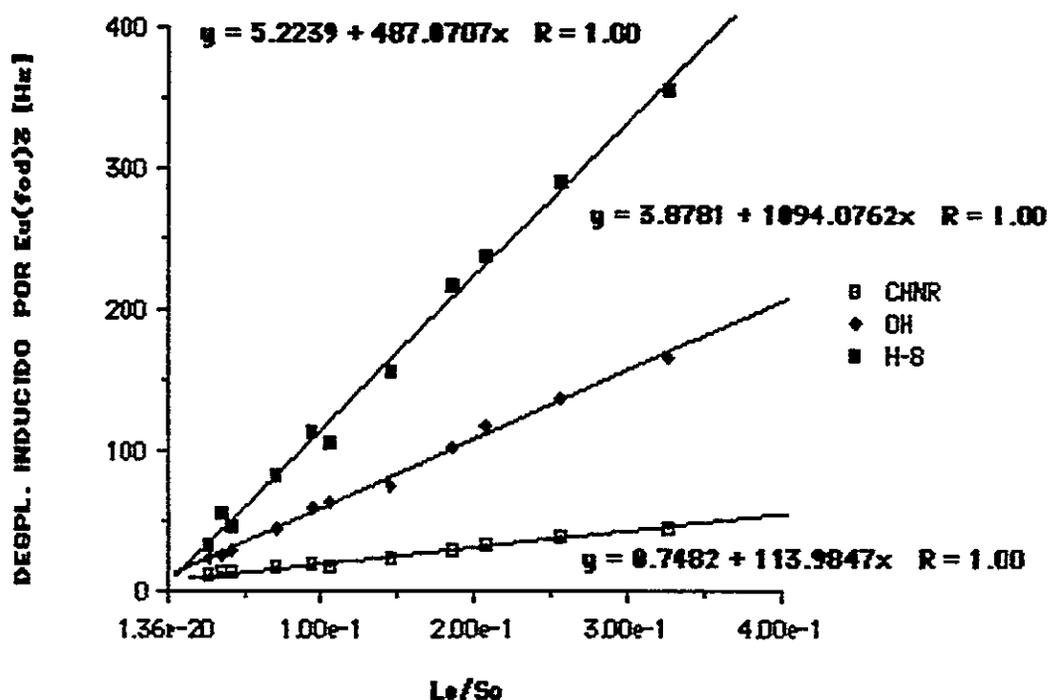


FIGURA C-1. DESPLAZAMIENTO INDUCIDO POR EL  $\text{Eu}(\text{FOD})_3$  SOBRE HIDROGENOS AZOMETINO, 8 E HIDROXILO.

En el rango de razón molar estudiado no se observa alejamiento del comportamiento lineal. La pendiente de estos gráficos representa el desplazamiento inducido límite (DIL) para ese hidrógeno en particular. Y es este valor al que se asocia la ecuación de MacConnell y Robertson (ref.10), para el análisis estructural.

## A P E N D I C E D

**ALGUNOS RESULTADOS EXPERIMENTALES DEL USO DEL REACTIVO DE DESPLAZAMIENTO LANTANIDO  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ .**

**TABLA D-1 DESPLAZAMIENTO QUIMICO DEL GRUPO TERT-BUTILO DEL  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  CON LAS N-ALQUIL-ORTO-HIDROXI-NAFTALDIMINAS.**

DESPLAZAMIENTO QUIMICO (ppm) <sup>(1)</sup>			
(en solución de $\text{CDCl}_3$ ) <sup>(2)</sup>			
SUSTRATO <sup>(3)</sup>	1,2HN	2,1HN	3,2HN
sin sustrato	1.52	1.52	1.52
METILO	.32	.63	1.12
ETILO	.60	.75	1.19 y 1.30 <sup>(4)</sup>
ISOPROPILO	.88	.94	1.19 y 1.29 <sup>(4)</sup>

(1) Referido a TMS como referencia interna.

(2) Estas mediciones se hicieron en soluciones de 20 mgrs. de Base de Schiff en 0.5 ml. de  $\text{CDCl}_3$  con 10.0 a 20.0 mgrs. de  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ .

(3) Se especifica el sustituyente alquílico sobre el Nitrógeno de las Orto- Hidroxinaftaldiminas .

(4) Con las N-Alquil-3-Hidroxi-2-Naftaldiminas se observó un proceso gradual de desaparición de la señal a bajo campo y de crecimiento de la señal a alto campo. Ver punto 4.4.4 del capítulo IV.

**TABLA D-2 VARIACION DEL DIL LIMITE<sup>(1)</sup> CON EL VOLUMEN EQUIVALENTE<sup>(2)</sup>,  
SISTEMA EU(fod)<sub>3</sub>-BASE DE SCHIFF.**

SUSTRATO <sup>(3)</sup>	H-7	H-8	H <sub>ALFA</sub>	VOL. EQUIV.
1,2META	13.22	64.09	8.58	25.90
1,2ETA	9.46	44.32	3.11	48.10
1,2ISOPA	5.67	27.45	2.38	70.30

SUSTRATO	H-7	H-8	H <sub>ALFA</sub>	VOL. EQUIV.
2,1META	.54	1.71	4.01	25.90
2,1ETA	.53	1.68	4.17	48.10
2,1ISOPA	.34	1.36	4.14	70.30

SUSTRATO	H-1	H-4	H <sub>ALFA</sub>	VOL. EQUIV.
3,2META	.15	.21	.49	25.90
3,2ETA	-.72	1.34	.83	48.10
3,2ISOPA	-.58	2.96	1.37	70.30

(1) En partes por millón (ppm).

(2) Ver referencia 47.

(3) Nombres segun nomenclatura usada en el texto.

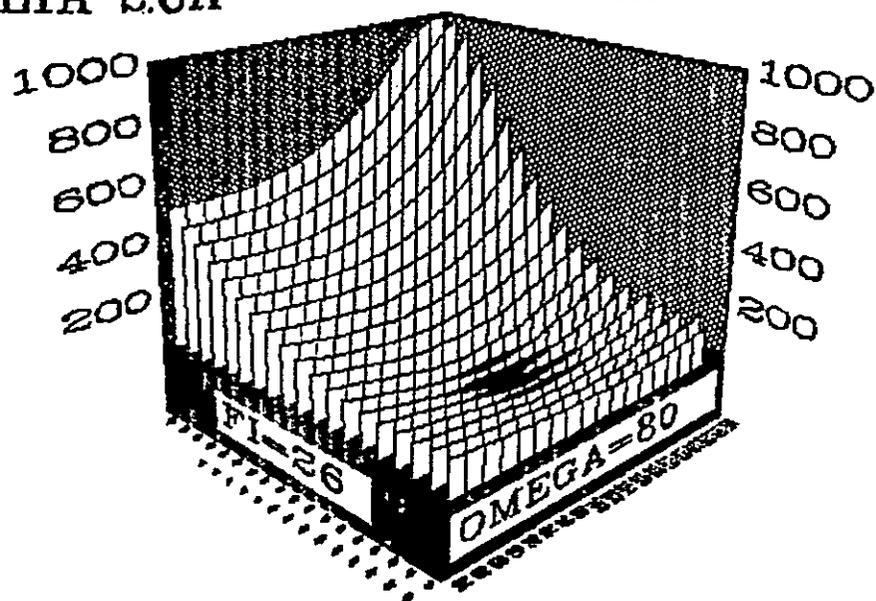
## APENDICE E

### VARIACION DEL PARAMETRO AF CON LOS ANGULOS FI Y OMEGA EN EL AJUSTE DE LA POSICION DEL ION EUROPIO, GRAFICOS TRIDIMENSIONALES.

Estos gráficos muestran que hay un sólo mínimo en la variación del parámetro AF en función de los ángulos FI y OMEGA, que ubican al ión Europio en torno al oxígeno de la base de Schiff. Ver punto 2.2.3 del capítulo II. Métodos de Análisis.

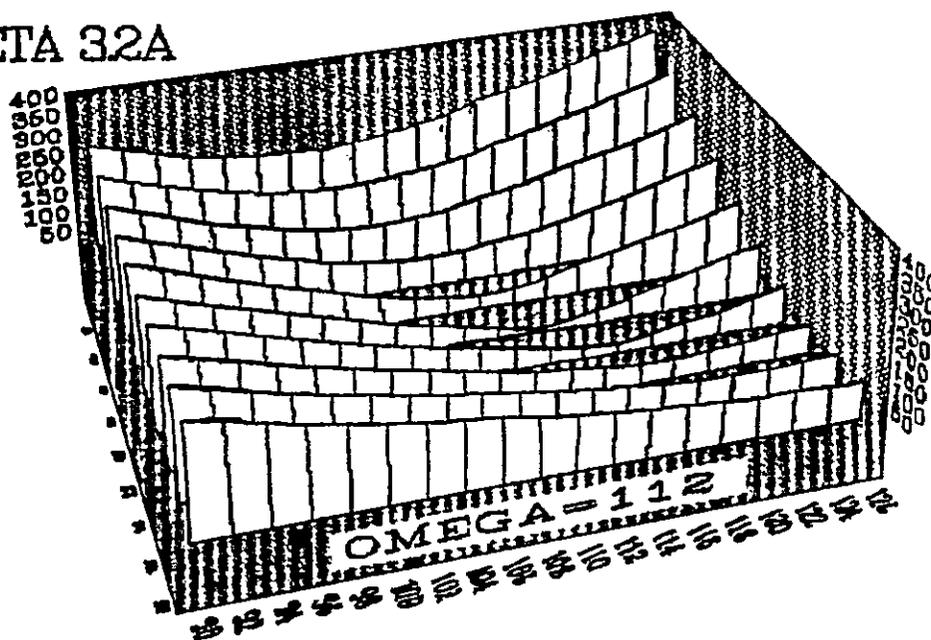
2,1CMETA 2.6A

AFMIN=.01



**FIGURA E-2** GRAFICO DE LA FUNCION  $AF*1000$  EN FUNCION DE LOS ANGULOS  $FI$  Y  $OMEGA$ , PROGRAMA DILCAL. PARA UNA DISTANCIA EUROPIO-OXIGENO DE 2.6 Å. GEOMETRIA DE LA FORMA CETO-AMINA DE LA N-METIL-2-HIDROXI-NAFTALDIMINA.

1,2C META 3,2A



AF MIN=0.01

**FIGURA E-1** GRAFICO DE LA FUNCION  $AF \cdot 1000$  EN FUNCION DE LOS ANGULOS  $\Phi$  Y  $\Omega$ , PROGRAMA DILCAL. PARA UNA DISTANCIA EUROPIO-OXIGENO DE 3.2 Å. GEOMETRIA DE LA FORMA CETO-AMINA DE LA N-METIL-1-HIDROXI-2-NAFTALDIMINA.

## APENDICE F

LISTADO PROGRAMAS USADOS PARA LA DETERMINACION DE LA ESTRUCTURA DEL COMPLEJO EUROPIO-BASE DE SCHIFF Y DEL EQUILIBRIO DE CONFORMEROS EN ESTE COMPLEJO.

E-1 LISTADO PROGRAMA DILCAL. ADAPTADO DEL PROGRAMA ROTA DE MONTAUDO Y COL. Ver ref. 29. Incluye ejemplo de archivo de entrada y salida.

```
C  PROGRAMA DILCAL, ADAPTADO DEL PROGRAMA ROTA DE MONTAUDO Y COL.
  INTEGER FI,OMEGA,A(37,37),TITLE(19),AOM(19),IFI,IOM
  REAL AX(20),AY(20),AZ(20),DELTA(20),DELTNI(20),KAPPA,XGZ(20),CHEM(
  120),XGZM(20),RLNO
  PIGR=0.01745329
  NL=0
  OPEN(UNIT=5,STATUS='OLD',FILE='DILCAL.DAT')
  OPEN(UNIT=6,STATUS='NEW',FILE='DILCAL.RES')
  19 READ(5,7) L,(TITLE(K),K=1,19)
  IF(L.EQ.99) STOP
  READ(5,36) IFI,IOM
  22 READ(5,471) LNO,LNF,LNT,JANC
  WRITE(6,8)
  23 DO 5 I=1,20
  N=I
  READ(5,4) INDEX,AX(I),AY(I),AZ(I),DELTA(I)
  WRITE(6,4) I,AX(I),AY(I),AZ(I),DELTA(I)
  WRITE(6,300)
  IF(INDEX.EQ.0) GO TO 1
  5 CONTINUE
  1 WRITE(6,18)L,(TITLE(K),K=1,19)
  LN=N-NL
  24 DO 6 JDL=LNO,LNF,LNT
  RLNO=JDL*.1
  AMIN=1.
  32 DO 11 II=1,JANC
```

```

FI=(II-1)*5
AFI=FI*PIGR
DO 10 JJ=1,19
OMEGA=(JJ-1)*10
AOMEGA=OMEGA*PIGR
31 DO 9 I=1,N
  DELTNI(I)=FATT(AX(I),AY(I),AZ(I),AFI,AOMEGA,RLNO)
  XGZ(I)=DELTNI(I)
  9 CONTINUE
25 SOMMTU=0.
  SOMMTT=0.
21 DO 3 I=1,LN
  SOMMTU=SOMMTU+DELTNI(I)*DELTA(I)
  SOMMTT=SOMMTT+DELTNI(I)**2
  3 CONTINUE
26 KAPPA=SOMMTU/SOMMTT
  DIFF=0.
  SOMM=0.
27 DO 2 I=1,LN
  DELTNI(I)=KAPPA*DELTNI(I)
  DIFF=DIFF+(DELTNI(I)-DELTA(I))**2
  SOMM=SOMM+DELTA(I)**2
  2 CONTINUE
28 AF=SQRT(DIFF/SOMM)
29 A(II,JJ)=IFIX(AF*1000.)
  IF((II.EQ.IFI).AND.(JJ.EQ.IOM)) GO TO 33
  GO TO 34
33 WRITE(6,47) RLNO,AF,FI,OMEGA,KAPPA
  WRITE(6,303) (DELTNI(I),I=1,LN)
  WRITE(6,302) (XGZ(I),I=1,LN)
34 IF(AF.GT.AMIN) GO TO 10
  IIMIN=FI
  JMEMIN=OMEGA
  AMIN=AF
  AKAMIN=KAPPA
  DO 301 I=1,LN
  CHEM(I)=DELTNI(I)
301 XGZM(I)=XGZ(I)
  10 CONTINUE
  11 CONTINUE
30 WRITE(6,17) RLNO,AMIN,IIMIN,JMEMIN,AKAMIN
  WRITE(6,303) (CHEM(I),I=1,LN)
  WRITE(6,302) (XGZM(I),I=1,LN)
C DO 14 IJ=1,19
C14 AOM(IJ)=(IJ-1)*10

```

```

C WRITE(6,502) (ADM(I),I=1,19)
C DO 15 I=1,JANC
C WRITE(6,16)
C FI=(I-1)*5
C WRITE(6,13) FI,(A(I,J),J=1,19)
C15 CONTINUE
  6 CONTINUE
  GO TO 19
302 FORMAT(1X,10F13.8)
303 FORMAT(1X,10(F7.2,6X))
  3 FORMAT(1X,13,1X,19(1X,14))
 16 FORMAT(/)
 18 FORMAT(14,42H PROTONES SE CONSIDERAN EN EL DIL DE LA ,19A4)
502 FORMAT(5X,19(2X,13))
 17 FORMAT(1H ,5HRLNO=,F4.2,25H      MINIMO A.F.= ,F7.5,11H
  1 FI=,13,10H OMEGA=,13,11H KAPPA=,F10.4)
47 FORMAT(1H ,5HRLNO=,F4.2,25H      MINIMO A.F.= ,F7.5,11H
  1 FI=,13,10H OMEGA=,13,11H KAPPA=,F10.4)
  8 FORMAT(1H1,14HDILCAL PROGRAM/13X,18H COORDENADAS //10X,1HX, 19XDIL,1H
 1Y,9X,1HZ,6X,8HLIS.OBS./)
300 FORMAT(//)
  4 FORMAT(1X,12,4(4X,F6.2))
471 FORMAT(4I4)
 12 FORMAT(F6.2)
  7 FORMAT(13,1X,19A4)
36 FORMAT(2I3)
  END
  FUNCTION FATT(X,Y,Z,AFI,AOMEGA,R)
  DH=SQRT((R*COS(AFI)*COS(AOMEGA)+X)**2+(R*SIN(AFI)-Y)**2+(R*COS(AFI)*SIN
 1(AOMEGA)+Z)**2)
  CS=(DH*DH+R*R-(X*X+Y*Y+Z*Z))/(2.*R*DH)
  FATT=(3.*CS*CS-1)/(DH**3)
  RETURN
  END

```

#### ARCHIVO DE ENTRADA

6 21CMMD(C-A) DATOS MINDO/3 DEFINITIVOS

20 20

25 27 1 9

1	-2.225	-1.372	.0	10.04
2	-2.325	-3.830	.0	1.74
3	-1.245	-6.044	.0	0.73
4	0.777	-7.509	.0	0.63
5	3.064	-6.448	.0	0.54

0 3.328 -4.021 .0 1.71  
99

### ARCHIVO DE SALIDA

6 PROTONES SE CONSIDERAN EN EL DIL DE LA 21CMMD(C-A) DATOS MINDO/3 DEFINITIVOS  
RLNO=2.50 MINIMO A.F.= 0.03578 FI= 30 OMEGA= 80  
KAPPA= 877.3547

9.95 1.99 0.90 0.56 0.69 1.79

RLNO=2.60 MINIMO A.F.= 0.03373 FI= 25 OMEGA= 80  
KAPPA= 912.7069

10.10 1.60 0.62 0.36 0.51 1.59

RLNO=2.70 MINIMO A.F.= 0.02901 FI= 25 OMEGA= 80  
KAPPA= 891.9513

10.09 1.68 0.65 0.38 0.53 1.59

F-2 LISTADO PROGRAMA SR. ADAPTADO DEL PROGRAMA ROTA DE MONTAUDO Y COL. VER REF. 29. Contiene ejemplo de archivo entrada y salida.

```
C PROGRAMA SR, ADAPTADO DEL PROGRAMA ROTA DE MONTAUDO Y COL.
C ADAPTADO PARA SIST.COORD CENTRADO EN EL OXIGENO DEL C-O
C IMPRIME COORDS.METILO GIRADO EN GAMA Y TETA.
  INTEGER FI,OMEGA,A(37,37),TITLE(18),AOM(19),IFI,IOM,JLNO
  REAL AX(20),AY(20),AZ(20),DELTA(20),DELTAI(20),KAPPA,XGZ(20),CHEM(120)
  1,XGZM(20)
  AAF=1.0
  OPEN(UNIT=5,STATUS='OLD',FILE='SR.DAT')
  OPEN(UNIT=6,STATUS='NEW',FILE='SR.RES')
  PIGR=0.01745329
  NL=0
  LY=1
C LEE NUMERO DE ATOMOS A ROTAR,(DISTANCIA L-O)X10
19 READ(5,7) L,JLNO,(TITLE(K),K=1,18)
  IF(L.EQ.99) STOP
C LEE PARAMETROS PARA ROTAR EN GAMA
  READ(5,71) BETA,DX,DY
  READ(5,472) IANO,IANF,IANT
C LEE PARAMETROS PARA ROTAR EN TETA
  READ(5,12) ALFA,DCO,CX,CY
  READ(5,36) IFI,IOM
```

```

22 READ(5,471) JANO,JANF,JANT,JANC
   WRITE(6,8)
   RPIGR=ALFA*PIGR
   CO=COS(RPIGR)
   SE=SIN(RPIGR)
23 DO 5 I=1,20
   N=I
   READ(5,4) INDEX,AX(I),AY(I),AZ(I),DELTA(I)
   WRITE(6,4) I,AX(I),AY(I),AZ(I),DELTA(I)
   WRITE(6,300)
   IF(INDEX.EQ.0) GO TO 1
5 CONTINUE
1 WRITE(6,18)L,(TITLE(K),K=1,18),ALFA,DCO,CX,CY
  WRITE(6,91) BETA,DX,DY
  LN=N-NL
  LX=L-LY
C  DEFINICION DE LA DISTANCIA LANTANIDO-OXIGENO EN FUNCION DE JLNO
  RLNO=JLNO*.1
72 DO 70 IAN=IANO,IANF,IANT
  RGANA=IAN*PIGR
  COSGAN=COS(RGANA)
  SENGAN=SIN(RGANA)
  RBEPI=BETA*PIGR
  COB=COS(RBEPI)
  SEB=SIN(RBEPI)
  WRITE(6,74) LX,IAN
C  CALCULO DE LAS NUEVAS COORDENADAS DE LOS HIDROGENOS ALFA AL NITROGENO
  DO 73 I=1,LX
  CALL RTT(AX(I),AY(I),AZ(I),BX,BY,BZ,COSGAN,SENGAN,COB,SEB,DX,DY)
73 CONTINUE
24 DO 6 JAN=JANO,JANF,JANT
  AMIN=1.
  TETA=JAN*PIGR
  COSENT=COS(TETA)
  SENTET=SIN(TETA)
32 DO 11 II=1,JANC
  FI=(II-1)*5
  AFI=FI*PIGR
  DO 10 JJ=1,19
  OMEGA=(JJ-1)*10
  AOMEGA=OMEGA*PIGR
C  CALCULO DEL FACTOR GEOMETRICO DE TODOS LOS HIDROGENOS.
31 DO 9 I=1,N
  IF(I-L) 38,20,37
37 DELTNI(I)=FATT(AX(I),AY(I),AZ(I),AFI,AOMEGA,JLNO*.1)

```

```

XGZ(I)=DELTNI(I)
GO TO 9
C  CALCULA COORDENADAS DE ATOMOS 1 Y 2 ROTADOS EN GAMA(1) Y TETA( C  1 Y 2)
20 CALL ROT(AX(I),AY(I),AZ(I),X,Y,Z,COSENT,SENTET,CO,SE,CX,CY)
DELTNI(I)=FATT(X,Y,Z,AFI,AOMEGA,RLNO*.1)
XGZ(I)=DELTNI(I)
FX=X
FY=Y
FZ=Z
GO TO 9
38 CALL ROT(BX,BY,BZ,EX,EY,EZ,COSENT,SENTET,CO,SE,CX,CY)
DELTNI(I)=FATT(EX,EY,EZ,AFI,AOMEGA,RLNO*.1)
XGZ(I)=DELTNI(I)
C  EX=X
C  EY=Y
C  EZ=Z
9 CONTINUE
25 SOMMTU=0.
SOMMTT=0.
C  DETERMINACION DE KAPPA "ESTADISTICAMENTE".
21 DO 3 I=1,LN
SOMMTU=SOMMTU+DELTNI(I)*DELTA(I)
SOMMTT=SOMMTT+DELTNI(I)**2
3 CONTINUE
26 KAPPA=SOMMTU/SOMMTT
DIFF=0.
SOMM=0.
C  DEFINE DIL TEORICO(DELTNI) Y DETERMINA PARAMETRO DE AJUSTE A.F.
C  POR DIFERENCIA CON EL EXPERIMENTAL.
27 DO 2 I=1,LN
DELTNI(I)=KAPPA*DELTNI(I)
DIFF=DIFF+(DELTNI(I)-DELTA(I))**2
SOMM=SOMM+DELTA(I)**2
2 CONTINUE
28 AF=SQRT(DIFF/SOMM)
29 A(II,JJ)=IFIX(AF*1000.)
C  IMPRIME VALORES DE VARIABLES PARA UN SET DADO DE FI(IFI) Y
C  OMEGA(IOM) SEGUN DE EN EL ARCHIVO DE DATOS.
IF((II.EQ.IFI).AND.(JJ.EQ.IOM)) GO TO 33
GO TO 34
33 WRITE(6,47) RLNO,JAN,AF,FI,OMEGA,KAPPA
WRITE(6,303) (DELTNI(I),I=1,N)
WRITE(6,302) (XGZ(I),I=1,N)
C  GUARDA AF MINIMO COMO AMIN PARA CADA MATRIZ FI/OMEGA.
34 IF(AF.GT.AMIN) GO TO 10

```

```

IIMIN=FI
JMEMIN=OMEGA
AMIN=AF
AKAMIN=KAPPA
DO 301 I=1, LN
CHEM(I)=DELTNI(I)
301 XGZM(I)=XGZ(I)
10 CONTINUE
11 CONTINUE
C SOLO IMPRIME AF MINIMO SI ES MENOR QUE EL DEL CICLO ANTERIOR,
C OPTIMIZACION EN LA YARIACION DE OMEGA Y TETA.
AAMIN=AMIN
IF(AAMIN.GT.AAF) GO TO 35
30 WRITE(6,17) RLNO,JAN,AMIN,IIMIN,JMEMIN,AKAMIN
WRITE(6,303) (CHEM(I),I=1, LN)
AAF=AMIN
35 NNNN =0
C INHIBIDA IMPRESION NORMAL DE MATRIZ AF(FI,OMEGA).
C WRITE(6,303) (CHEM(I),I=1, LN)
C WRITE(6,302) (XGZM(I),I=1, LN)
C DO 14 IJ=1,19
C14 AOM(IJ)=(IJ-1)*10
C WRITE(6,502) (AOM(I),I=1,19)
C DO 15 I=1,JANC
C WRITE(6,16)
C FI=(I-1)*5
C WRITE(6,13) FI,(A(I,J),J=1,19)
C 15 CONTINUE
IF(AAMIN.GT.AAF) GO TO 6
112 WRITE(6,77) L,FX,FY,FZ,DELTA(2)
111 WRITE(6,77) LX,EX,EY,EZ,DELTA(1)
6 CONTINUE
70 CONTINUE
GO TO 19
302 FORMAT(1X,10F13.8)
303 FORMAT(1X,10(F7.2,6X))
13 FORMAT(1X,13,1X,19(1X,14))
16 FORMAT(/)
502 FORMAT(5X,19(2X,13))
17 FORMAT(1H,5HRLNO=,F4.2,6H TETA=,13,25H MINIMO A.F.= ,F
17.5,11H FI=,13,10H OMEGA=,13,11H KAPPA=,F10.4)
47 FORMAT(1H1,5HRLNO=,F4.2,6H TETA=,13,25H MINIMO A.F.= ,F
17.5,11H FI=,13,10H OMEGA=,13,11H KAPPA=,F10.4)
91 FORMAT(/1X,6H BETA=,F6.2,8H DX=,F10.6,8H DY=,F10.6/)
18 FORMAT(14,50H PROTONS ARE INVOLYED IN THE INTERNAL ROTATION OF 18A4//6H ALFA

```

```

1=,F6.2,13H C-O DIST.=,F6.2,8H CX=,F10.6,8H CY=,F10.6)
8 FORMAT(1H1,14HPROGRAMA ROTAR/13X,18H COORDENADAS//10X,1HX,9X,1HY,9X,1HZ
1,6X,8HLIS.OBS./)
300 FORMAT(//)
4 FORMAT(1X,12,4(4X,F6.2))
77 FORMAT(/1X,'COORDS.Y DIL ATOMO',12,4(-4X,F6.2))
471 FORMAT(4I4)
472 FORMAT(3I4)
12 FORMAT(4F10.6)
71 FORMAT(3F10.6)
74 FORMAT(/1X,'ATOMO',12,' GIRADO EN ',13,' GRADOS EN TORNO AL EJE C-
1N'/)
7 FORMAT(2I3,1X,18A4)
36 FORMAT(2I3)
END
FUNCTION FATT(X,Y,Z,AFI,AOMEGA,R)
DH=SQRT((R*COS(AFI)*COS(AOMEGA)+X)**2+(R*SIN(AFI)-Y)**2+(R*COS(AFI)*
1SIN(AOMEGA)+Z)**2)
CS=(DH*DH+R*R-(X*X+Y*Y+Z*Z))/(2.*R*DH)
FATT=(3.*CS*CS-1)/(DH**3)
RETURN
END
SUBROUTINE ROT(AX,AY,AZ,X,Y,Z,COSENT,SENTET,CO,SE,CX,CY)
X1=(AY-CY)*SE+(AX-CX)*CO
Y1=(AY-CY)*CO-(AX-CX)*SE
Z1=AZ
COSE=Y1*COSENT-Z1*SENTET
X=X1*CO-SE*COSE+CX
Y=X1*SE+CO*COSE+CY
Z=Y1*SENTET+Z1*COSENT
RETURN
END
SUBROUTINE RTT(AX,AY,AZ,BX,BY,BZ,COSGAN,SENGAN,COB,SEB,DX,DY)
X1=(AY-DY)*SEB+(AX-DX)*COB
Y1=(AY-DY)*COB-(AX-DX)*SEB
Z1=AZ
COSE=Y1*COSGAN-Z1*SENGAN
BX=X1*COB-SEB*COSE+DX
BY=X1*SEB+COB*COSE+DY
BZ=Y1*SENGAN+Z1*COSGAN
RETURN
END

```

#### ARCHIVO DE ENTRADA

2 26 21CMMD(C-A) DATOS DEFINITIYOS MINDO/3 GIRA ENC-NYC-C

70.17 2.51945 -1.40989

027 32 1

26.12 1.2150 1.27917 -2.01817

20 20

100 104 1 11

1 4.062 0.588 -1.352 4.01

2 3.403 -2.123 .0 2.75

3 -2.225 -1.372 .0 10.04

4 -2.325 -3.830 .0 1.74

5 -1.245 -6.044 .0 0.73

6 0.777 -7.509 .0 0.63

7 3.064 -6.448 0 0.54

0 3.328 -4.021 .0 1.71

99

#### ARCHIVO DE SALIDA

##### COORDENADAS

	X	Y	Z	LIS.OBS.
1	4.06	0.58	-1.35	4.01
2	3.40	-2.12	0.00	2.75
3	-2.22	-1.37	0.00	10.04
4	-2.32	-3.83	0.00	1.74
5	-1.24	-6.04	0.00	0.73
6	0.77	-7.50	0.00	0.63
7	3.06	-6.44	0.00	0.54
8	3.32	-4.02	0.00	1.71

2 PROTONS ARE INVOLYED IN THE INTERNAL ROTATION OF 21CMMD(C-A) DATOS DEFINITIYOS  
MINDO/3 GIRA ENC-NYC-C

ALFA= 26.12 C-O DIST.= 1.22 CX= 1.279170 CY= -2.018170

BETA= 70.17 DX= 2.519450 DY= -1.409890

ATOMO 1 GIRADO EN 27 GRADOS EN TORNO AL EJE C-N

RLNO=2.60 TETA=100

MINIMO A.F.= 0.04084

FI= 30

OMEGA= 80 KAPPA=

866.5224

3.79 2.78 10.01 2.05 0.92 0.56 0.70 1.79

COORDS.Y DIL ATOMO 2 2.87 -1.04 -1.01 2.75

COORDS.Y DIL ATOMO 1 3.56 0.49 1.86 4.01

RLNO=2.60 TETA=103            MINIMO A.F. = 0.03762            FI= 25    OMEGA= 80    KAPPA=  
912.4064  
4.15    2.54    10.10    1.60    0.62    0.36    0.51    1.58  
COORDS.Y DIL ATOMO 2    2.85    -0.99    -1.00    2.75  
COORDS.Y DIL ATOMO 1    3.61    0.41    1.92    4.01

RLNO=2.60 TETA=104            MINIMO A.F. = 0.03436            FI= 25    OMEGA= 80    KAPPA=  
911.8268  
4.12    2.61    10.09    1.60    0.62    0.36    0.51    1.58  
COORDS.Y DIL ATOMO 2    2.84    -0.98    -0.99    2.75  
COORDS.Y DIL ATOMO 1    3.62    0.38    1.94    4.01

ATOMO 1 GIRADO EN 28 GRADOS EN TORNO AL EJE C-N  
ATOMO 1 GIRADO EN 29 GRADOS EN TORNO AL EJE C-N  
ATOMO 1 GIRADO EN 30 GRADOS EN TORNO AL EJE C-N  
ATOMO 1 GIRADO EN 31 GRADOS EN TORNO AL EJE C-N  
ATOMO 1 GIRADO EN 32 GRADOS EN TORNO AL EJE C-N

F.3 LISTADO PROGRAMA XMOLTO, ADAPTADO DEL PROGRAMA MOLA DE MONTAUDO Y COL. Ver ref. 29. Contiene ejemplo de archivo de entrada y salida. XMOLTO tiene una pequeña adaptación para variar FI y OMEGA sólo en torno a los valores óptimos determinados con el programa DILCAL.

```

C ***** PROGRAMA XMOLTO *****
C OPTIMIZ. EL 28 DE OCTUBRE DE 1987 POR SEAN EN SIST.YAX-8600 PUC.
C *****
C NO IMPRIME MINIMIZACION CUANDO FRAMIN(FRAZ)ES LT.0 OR GT 1)
C ADAPTADO PARA YARIAR FI Y OMEGA EN TORNO AL MINIMO
C ENCONTRADO CON DILCAL EN 3.2 ANGSTROMS CON 1-HIDROXI-2-
C NAFTALDIMINAS.
C JANC DEBE VALER 11 PARA YARIAR ANGULOS EN 20 GRADOS.
C
C INTEGER FI,OMEGA,TITLE(19),FIMIN,OMEMIN,A(37,37),AOM(19),JANO,JANT,JANF,
11AND, IANT,IANF, JANC,IAN,JAN,JLNO,NX
REALDELTA(20),MIN,FGC(20),FGT(20),DELTNI(20),CHEM(20),XC(20),YC(20),ZC
1(20),XT(20),YT(20),ZT(20),FR(37,37),ALFA,BETA,CO,CX,CY,DX,DY,SENTET,COSENT
2,COB,SEB,TETA,RBEPI,COSGAN,SENGAN,AX(20),AY(20),AZ(20)
PIGR=0.01745329
OPEN(UNIT=5,STATUS='OLD',FILE='XMOLTO.DAT')
OPEN(UNIT=6,STATUS='NEW',FILE='XMOLTO.RES')
24 DO 26 I=1,19
DO 26 J=1,19
26 A(I,J)=0
23 READ(5,1) L,JLNO,(TITLE(K),K=1,19)

```

```

IF(L.EQ.0) STOP
C LEE PARAMETROS PARA ROTACION Y TRASLACION DEL EJE DE
C COORDENADAS, PARA GIRAR EN GAMA H-1 (FORM I) Y EN TETA H-1 Y H-2
C (FORM II)
READ(5,71) BETA,DX,DY
READ(5,472) IANO,IANF,IANT
READ(5,102) ALFA,DCO,CX,CY
READ(5,471) JANO,JANF,JANT,JANC
RPIGR=ALFA*PIGR
CO=COS(RPIGR)
SE=SIN(RPIGR)
RBEPI=BETA*PIGR
COB=COS(RBEPI)
SEB=SIN(RBEPI)
DO 32 K=1,L
READ(5,33) INDEX,XC(K),YC(K),ZC(K),DELTA(K),XT(K),YT(K),ZT(K)
N=K
IF(INDEX.EQ.0) GO TO 5
32 CONTINUE
5 MIN=1.
AAF=1.
RLNO=JLNO*0.1
NX=1
WRITE(6,36)
C INICIA VARIACION DE GAMA DESDE IANO HASTA IANF CON DELTA IANT
72 DO 70 IAN=IANO,IANF,IANT
RGANA=IAN*PIGR
COSGAN=COS(RGANA)
SENGAN=SIN(RGANA)
C CALCULA COORDENADAS DEL H-1 (FORM I) GIRO (C-N) DE IAN GRADOS
CALL RTT(XC(1),YC(1),ZC(1),BX,BY,BZ,COSGAN,SENGAN,COB,SEB,DX,DY)
C INICIA VARIACION DE TETA DESDE JANO HASTA JANF CON DELTA JANT
DO 6 JAN=JANO,JANF,JANT
TETA=JAN*PIGR
COSENT=COS(TETA)
SENTET=SIN(TETA)
C CALCULA COORDENADAS DE H-1 Y H-2 (FORM II) GIRO (C-C) DE JAN
C GRADOS
3 CALL ROT(XT(1),YT(1),ZT(1),FX,FY,FZ,COSENT,SENTET,CO,SE,CX,CY)
4 CALL ROT(XT(2),YT(2),ZT(2),EX,EY,EZ,COSENT,SENTET,CO,SE,CX,CY)
C VARIA UBICACION DEL ION LANTANIDO EN FI Y OMEGA
7 DO 7 I=1,JANC
FI=(I-1)*2
AFI=FI*PIGR
DO 8 J=1,JANC

```

```

OMEGA=102+(J-1)*2
AOMEGA=OMEGA*PIGR
SOTU1=0.
SOTU2=0.
SOU1U2=0.
SOU1U1=0.
SOU2U2=0.
C CALCULA FACTOR GEOMETRICO PARA CADA HIDROGENO DE LA
C MOLECULA CONSIDERANDO LAS VARIACIONES EN GAMA, TETA, FI, OMEGA Y RLNO FIJO
51 DO 9 K=1,N
  IF(K-2) 38,50,37
  38 FGC(K)=FATT(BX,BY,BZ,AFI,AOMEGA,RLNO)
    FGT(K)=FATT(FX,FY,FZ,AFI,AOMEGA,RLNO)
    GO TO 10
  50 FGT(K)=FATT(EX,EY,EZ,AFI,AOMEGA,RLNO)
    FGC(K)=FATT(XC(K),YC(K),ZC(K),AFI,AOMEGA,RLNO)
    GO TO 10
  37 FGC(K)=FATT(XC(K),YC(K),ZC(K),AFI,AOMEGA,RLNO)
    FGT(K)=FATT(XT(K),YT(K),ZT(K),AFI,AOMEGA,RLNO)
  10 U2=FGC(K)-FGT(K)
    SOTU2=SOTU2+DELTA(K)*U2
    SOU1U2=SOU1U2+FGT(K)*U2
    SOU2U2=SOU2U2+U2**2
    SOTU1=SOTU1+DELTA(K)*FGT(K)
    SOU1U1=SOU1U1+FGT(K)**2
  9 CONTINUE
C CALCULA LA FRACCION MOLAR Y KAPPA DE LA FORMA (1)
52 FRAZ=(SOTU1*SOU1U2-SOU1U1*SOTU2)/(SOTU2*SOU1U2-SOU2U2*SOTU1)
53 AKAPPA=SOTU2/(FRAZ*SOU2U2+SOU1U2)
  SODIFF=0.
  SOOSSE=0.
C CALCULA EL DIL TEORICO PARA CADA HIDROGENO COMO UN PROMEDIO
C ESTADISTICO DE LAS DOS CONFORMACIONES Y DETERMINA LA SUMA DE
C LOS CUADRADOS DE LA DIFERENCIA ENTRE EL DIL EXPERIMENTAL Y C
C TEORICO
54 DO 12 K=1,N
  DELTNI(K)=(FRAZ*FGC(K)+(1-FRAZ)*FGT(K))*AKAPPA
  SODIFF=SODIFF+(DELTA(K)-DELTNI(K))**2
  SOOSSE=SOOSSE+DELTA(K)**2
  12 CONTINUE
C DETERMINA EL PARAMETRO DE AJUSTE DE HAMILTON AF
55 AF=SQRT(SODIFF/SOOSSE)
  BB=AF*1000
  A(I,J)=IFIX(BB)
  FR(I,J)=FRAZ

```

```

C GUARDA EN MEMORIA LOS PARAMETROS GEOMETRICOS CUANDO HAY AF
C MENOR
  IF((FRAZ.LT.0.0).OR.(FRAZ.GT.1.0)) GO TO 8
56 IF(AF.GE.MIN) GO TO 8
57 MIN=AF
  FIMIN=FI
  OMEMIN=OMEGA
  AKAMIN=AKAPPA
  FRAMIN=FRAZ
  JANX=JAN
  IANX=IAN
  DO 17 K=1,N
17 CHEM(K)=DELTNI(K)
  8 CONTINUE
  7 CONTINUE
C MINIMIZACION TOTAL EN LA IMPRESION DE PARAMETROS OPTIMOS
C IMPRIME COORDENADAS Y PARAMETROS SOLO CUANDO HAY UN AF MEJOR
41 AAMIN=MIN
  IF(AAMIN.GE.AAF) GO TO 6
58 DO 28 K=1,N
  IF(K-2) 35,39,40
35 WRITE(6,43) K,BX,BY,BZ,FX,FY,FZ,DELTA(K),CHEM(K)
  GO TO 28
39 WRITE(6,43) K,XC(K),YC(K),ZC(K),EX,EY,EZ,DELTA(K),CHEM(K)
  GO TO 28
40 WRITE(6,43) K,XC(K),YC(K),ZC(K),XT(K),YT(K),ZT(K),DELTA(K),CHEM(K)
  AAF=MIN
28 CONTINUE
  IF(NX.GT.1) GO TO 76
  WRITE(6,66) L,(TITLE(K),K=1,19)
  WRITE(6,75) BETA,DX,DY,ALFA,CX,CY
  NX=2
76 WRITE(6,18) RLNO,AKAMIN,FRAMIN,MIN,FIMIN,OMEMIN
  WRITE(6,74) IANX,JANX
C IMPRIME COORDENADAS Y PARAMETROS GEOMETRICOS PARA CADA PAR
C DE FI Y OMEGA Y LAS MATRICES AF(FI,OMEGA) Y FRAZ(FI,OMEGA)
C58 DO 28 K=1,N
C35 WRITE(6,43) K,XC(K),YC(K),ZC(K),XT(K),YT(K),ZT(K),DELTA(K),CHEM(K)
C WRITE(6,21)
C28 CONTINUE
C100 WRITE(6,66) L,(TITLE(K),K=1,19)
C WRITE(6,18) AKAMIN,FRAMIN,MIN,FIMIN,OMEMIN
C WRITE(6,22) RLNO
C SECCION IMPRESION DE MATRICES INACTIVADA TEMPORALMENTE!!!!!!
C DO 14 J=1,19

```

```

C14 AOM(J)=(J-1)*10
C WRITE(6,16) (AOM(J),J=1,19)
C DO 19 I=1,19
C FI=(I-1)*5
C WRITE(6,21)
C WRITE(6,20) FI,(A(I,J),J=1,19)
C19 CONTINUE
C WRITE(6,63) (AOM(J),J=1,19)
C DO 61 I=1,JANC
C FI=(I-1)*5
C WRITE(6,21)
C WRITE(6,62) FI,(FR(I,J),J=1,19)
C61 CONTINUE
6 CONTINUE
70 CONTINUE
GO TO 24
63 FORMAT(1H1,20HMOLAR FRACTION TABLE//5X,19I6)
62 FORMAT(13,2X,19F6.3)
16 FORMAT(5X,19(2X,I3))
33 FORMAT(13,7(4X,F6.2))
43 FORMAT(13,8(4X,F6.2))
15 FORMAT(1H,12HMOLA PROGRAM///28X,18HPROTONCOORDINATES//18X,6HFORM
11,24X,7HFORM II,53X,5HINPUT//10X,1HX,9X,1HY,9X,1HZ,9X,1HX,9X,1HY,29X,1HZ,
26X,20HLIS.OBS. LIS.CALCD.,13X,1HX,9X,1HY,9X,1HZ/)
1 FORMAT(213,1X,19A4)
66 FORMAT(/14,50H PROTONS TAKEN IN THE STUDY OF EQUILIBRIUM IN ,1
1X,19A4)
22 FORMAT(1H0,'R=',F5.2)
20 FORMAT(1X,I2,2X,19(1X,I4))
21 FORMAT(/)
27 FORMAT(13,8(4X,F6.2),10X,3(4X,F6.2))
36 FORMAT(1H1,12HMOLA PROGRAM///28X,18HPROTON COORDINATES//18X,6HFORM I,24
1X,7HFORM II,53X,5H //10X,1HX,9X,1HY,9X,1HZ,9X,1HX,9 X,1HY,29X,1HZ,6X,20HLIS.
20BS. LIS.CALD./)
18 FORMAT(1H,5HRLND=,F4.2,3H K=,F7.2,26H MOLAR FRACT. OF FORM I=,F18.5,16HMIN
1MUM A.F.=,F7.5,12HFI=,I3,10H OMEGA=,I3)
471 FORMAT(4I4)
472 FORMAT(3I4)
71 FORMAT(3F10.6)
102 FORMAT(4F10.6)
74 FORMAT(/1X,'ATOMO UNO F(I) GIRADO ',I4,' GRADOS ATOMOS UNO Y DOS F(II) GIRADOS
1',I4,' GRADOS'/)
75 FORMAT(/1X,' PARAMETROS PARA LAS ROTACIONES DEL ATOMO UNO EN LA FORMA I ATOM
10S UNO Y DOS EN LA FORMA II//18X,'FORMA I',35X,'FORMA II//1X,'BETA = ',F6.2,' DX =
2',F7.4,' DY = ',F7.4,' ALFA= ',F6.2,' 3CX = ',F7.4,' CY = ',F7.4/)

```

```

END
FUNCTION FATT(X,Y,Z,AFI,AOMEGA,R)
DH=SQRT((R*COS(AFI)*COS(AOMEGA)+X)**2+(R*SIN(AFI)-Y)**2+(R*COS(AFI)*SIN
1(AOMEGA)+Z)**2)
CS=(DH*DH+R*R-(X*X+Y**2+Z*Z))/(2.*R*DH)
FATT=(3.*CS*CS-1)/(DH**3)
RETURN
END
SUBROUTINE ROT(AX,AY,AZ,EX,EY,EZ,COSENT,SENTET,CO,SE,CX,CY)
X1=(AY-CY)*SE+(AX-CX)*CO
Y1=(AY-CY)*CO-(AX-CX)*SE
Z1=AZ
COSE=Y1*COSENT-Z1*SENTET
EX=X1*CO-SE*COSE+CX
EY=X1*SE+CO*COSE+CY
EZ=Y1*SENTET+Z1*COSENT
RETURN
END
SUBROUTINE RTT(AX,AY,AZ,BX,BY,BZ,COSGAN,SENGAN,COB,SEB,DX,DY)
X1=(AY-DY)*SEB+(AX-DX)*COB
Y1=(AY-DY)*COB-(AX-DX)*SEB
Z1=AZ
COSE=Y1*COSGAN-Z1*SENGAN
BX=X1*COB-SEB*COSE+DX
BY=X1*SEB+COB*COSE+DY
BZ=Y1*SENGAN+Z1*COSGAN
RETURN
END

```

### ARCHIVO DE ENTRADA

```

6 32 12CMMD/12EMMD MDLA DATOS MINDO/3 GIRO F(I) ENC-N Y F(II) ENC-C
68.28 2.56261 -1.43907
165 170 1
16.43 1.3171 1.1506 -2.14168
230 235 1 7
1 4.173 0.497 -1.343 8.58 4.666 .255 .0
2 3.418 -2.169 .0 3.08 3.255 -2.633 .0
3 2.113 -4.037 .0 -1.31 1.745 -4.264 .0
5 -4.746 -1.446 .0 13.22 -4.739 -0.865 .0
0 -2.625 -0.196 .0 64.09 -2.490 0.109 .0

```

### ARCHIVO DE SALIDA

## PROTON COORDINATES

	FORM I			FORM II			LIS.OBS.	LIS.CALD.
	X	Y	Z	X	Y	Z		
1	2.52	1.16	1.19	5.16	-1.42	-1.23	2.03	1.92
2	3.42	-2.17	0.00	2.85	-1.26	1.00	0.20	-0.02
3	2.11	-4.04	0.00	1.75	-4.26	0.00	-0.74	-1.02
4	-0.02	-5.22	0.00	-0.52	-5.20	0.00	1.33	0.94
5	-4.75	-1.45	0.00	-4.74	-0.87	0.00	4.83	4.49
6	-2.63	-0.20	0.00	-2.49	0.11	0.00	23.40	23.48

6 PROTONS TAKEN IN THE STUDY OF EQUILIBRIUM IN 12CIMD/12EIMD MOLA DATOS  
MINDO/3 GIRO F(I) ENC-N Y F(II) ENC-C

PARAMETROS PARA LAS ROTACIONES DEL ATOMO UNO EN LA FORMA I Y ATOMOS UNO Y DOS EN LA  
FORMA II

FORMA I

FORMA II

BETA=68.28 DX=2.5626 DY=-1.4391 ALFA=16.43 CX = 1.1506 CY = -2.1417

RLNO=3.20 K=2070.19 MOLAR FRACT. OF FORM I= 0.63220  
MINIMUM A.F.=0.02674 FI= 8 OMEGA=112

ATOMO UNO F(I) GIRADO 170 GRADOS ATOMOS UNO Y DOS F(II) GIRADOS 250 GRADOS

1	2.52	1.16	1.19	5.13	-1.32	-1.26	2.03	2.06
2	3.42	-2.17	0.00	2.88	-1.35	1.03	0.20	0.24

RLNO=3.20 K=2070.18 MOLAR FRACT. OF FORM I= 0.64401  
MINIMUM A.F.=0.02343 FI= 10 OMEGA=112

ATOMO UNO F(I) GIRADO 170 GRADOS ATOMOS UNO Y DOS F(II) GIRADOS 255 GRADOS

1	2.62	1.12	1.27	5.16	-1.42	-1.23	2.03	2.04
2	3.42	-2.17	0.00	2.85	-1.26	1.00	0.20	0.18

RLNO=3.20 K=2075.09 MOLAR FRACT. OF FORM I= 0.66450 MINIMUM A.F.=0.02272  
FI= 10 OMEGA=112

ATOMO UNO F(I) GIRADO 175 GRADOS ATOMOS UNO Y DOS F(II) GIRADOS 250 GRADOS