

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**Estudio de propiedades luminiscentes de compuestos de
coordinación con lantánidos y ligantes bencimidazólicos**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

P R E S E N T A
Q. DANIELA OLEA ROMÁN

Tutora: Dra. Silvia E. Castillo Blum

México, D. F.

2011





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

DEDICATORIA

A Dios, por darme la fuerza para cumplir todo lo que me propongo.

*A mis padres, porque siempre estuvieron conmigo en todo momento,
por ser la fuente que me motivó a realizar este sueño.*

*A Luis Enrique, por ser el amor de mi vida, por ayudarme en todo, por
darme las fuerzas para llevar a cabo todo lo que nos proponemos y así
cumplir uno de tantos sueños que nos faltan por realizar en esta vida.*

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por haberme dado la oportunidad de realizar una maestría.

A CONACyT, por la beca de maestría que me fue otorgada para realizar mis estudios.

Al Dr. Tatsuo Akachi, por todo el apoyo económico que recibí del posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales.

A la Dra. Silvia E. Castillo Blum, por darme la oportunidad de formar parte de su grupo de investigación. Doc gracias por recibirme de nuevo en mi casa, la UNAM, gracias por su comprensión, sus consejos, su asesoría, ¡gracias por ser la mejor asesora!

A la Dra. Petrou, por haberme ayudado a realizar mi estancia en la Universidad de Atenas.

Al Dr. Pistolis, por haberme permitido realizar los experimentos de luminiscencia de mis compuestos de coordinación en su laboratorio. Por haberme dado un espacio en la oficina de estudiantes, por darme el apoyo que necesité en todo.

Al Dr. Panayotis, por haberme dejado trabajar en su laboratorio, por hacerme sentir una más de su grupo de investigación, por interesarse tanto en mi proyecto, por todo lo que hizo, muchas gracias.

A Lefteris y Gianys, gracias por ayudarme y por aceptarme en su laboratorio.

A la bióloga Paty Fierro, por su apoyo incondicional.

A Niko, gracias por tus conocimientos, tus explicaciones, tus sugerencias, la comida de tu mamá, jajaja, los pasteles, los chocolates, los chilitos, me sentí como en casa en el Instituto, gracias a tí y a una personita muy especial que es la que sigue en los agradecimientos.

A *Tonia*, que te puedo decir, eres una gran amiga, fuiste un gran apoyo para mí, en gran parte te debo todo lo que conseguí para mi tesis, gracias por explicarme, por ser paciente, por platicar conmigo, por guiarme, *Tonia* te estoy eternamente agradecida, espero nos volvamos a ver muy pronto.

A la *Q. Marisela Gutiérrez Franco* por la obtención de los espectros de IR.

A la *QFB Nayeli López Balbiaux* y al *QFB Víctor Lemus Nerí* por realizar los análisis elementales.

A la *Dra. Nuria*, por enseñarme a utilizar el equipo de RMN y por la obtención de los espectros.

A todos mis compañeros del laboratorio 214 y 211.

A mi *mamá*, gracias por quererme, sé que a veces no me entiendes, pero al final siempre me apoyas en todo, te quiero.

A mi *papá*, gracias por todo lo que has hecho por mí, porque gracias a eso soy lo que hoy soy.

A *Luis Enrique*, mi amor, que puedo decirte, ya todo lo sabes, tú pasaste conmigo esta maestría, me apoyaste en todo y más, gracias por ser comprensivo, por darme el tiempo que necesitaba para mis materias y mi trabajo experimental, gracias por estar conmigo en todo momento. Este logro es de los dos, te quiero mucho corazón.

A mis hermanos, *Arianita* te quiero mucho hermanita, gracias por apoyarme en todo lo que hago. *Ramón* no importa lo que hagamos, siempre y cuando hagamos lo que queramos y además lo hagamos bien, te quiero.

A mis tíos, *Angelita* y *Jaime*, por ayudarme en todo y no sólo a mí sino a mi familia, GRACIAS.

A mis primos, *Rodrigo*, *Rogelio* y *Jaime*, los quiero mucho!!!

Índice

Resumen	i
1. Introducción	1
2. Antecedentes	2
3. Objetivos	18
4. Procedimiento experimental	20
5. Resultados y observaciones	37
6. Conclusiones	142
7. Referencias	144
8. Apéndice I: Luminiscencia y reglas de selección	148
9. Anexo I: Tiempos de vida media (curvas de decaimiento)	154

RESUMEN

Para llevar a cabo el diseño y la síntesis de nuevos materiales con propiedades luminiscentes, se utilizaron tres ligantes bencimidazólicos luminiscentes: 2-(2-piridil)-bencimidazol; (**2pb**), 2-(4-tiazolil)bencimidazol; (**4tb**) y el tris(2-bencimidazolil-metil)amina; (**ntb**), de los cuales el 2pb y el ntb fueron sintetizados bajo la radiación de las microondas.

Se aislaron 16 compuestos de coordinación mediante la utilización de estos tres ligantes bencimidazólicos y los iones Eu(III), Gd(III), Tb(III) y Dy(III); los complejos se caracterizaron mediante técnicas analíticas y espectroscópicas, tales como: análisis elemental, espectroscopía de infrarrojo, resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C . Adicionalmente se estudiaron las propiedades luminiscentes de estos materiales. De los 16 complejos sintetizados, 9 presentaron propiedades luminiscentes en estado sólido a temperatura ambiente al ser excitados a una $\lambda = 365$ nm (lámpara de luz ultravioleta, longitud de onda larga). Estos compuestos se estudiaron mediante la espectroscopía de absorción y emisión en la región ultravioleta-visible, ambos estudios en estado sólido y a temperatura ambiente. Los tiempos de vida media de la luminiscencia (τ) calculados van desde 0.025 hasta 1.82 ms.

Con estos resultados queda comprobado que los ligantes bencimidazólicos son buenos candidatos para llevar a cabo la transferencia de energía al centro metálico, siendo en los complejos con Eu(III) más eficientes.

Los compuestos aislados con el ligante ntb y con los iones de Tb(III) y Dy(III), mostraron τ pequeños (0.39 y 0.05 respectivamente); aunado a esto no fue posible registrar sus espectros de excitación, lo cual nos indica que el cromóforo no presenta una buena compatibilidad en sus niveles excitados con los de los centros metálicos, por lo tanto, las propiedades ópticas observadas en estos materiales se deben al mismo ion y no a la transferencia de energía. Este ligante tripodal actuó como un agente encapsulador del ion, protegiéndolo de las moléculas de disolvente las cuales pueden apagar la luminiscencia.

Los materiales luminiscentes sintetizados en este trabajo presentan grandes aplicaciones en la ciencia e ingeniería de materiales, en la bioquímica, en la química, en la medicina, entre otras.

1. INTRODUCCIÓN

Con la finalidad de estudiar la relación entre la estructura de los ligantes y las propiedades luminiscentes de compuestos de coordinación con lantánidos, se sintetizaron 16 nuevos complejos, utilizando ligantes bencimidazólicos y Eu(III), Gd(III), Tb(III) y Dy(III) como centros metálicos. Los compuestos aislados fueron caracterizados usando técnicas analíticas y espectroscópicas como: análisis elemental, espectroscopía de FT-IR y RMN de ^1H y ^{13}C . Las propiedades luminiscentes y magnéticas de los complejos fueron estudiadas mediante espectroscopía de emisión y los momentos magnéticos efectivos fueron calculados mediante la técnica de Evans y Gouy.

Los compuestos de coordinación aislados son solubles en dimetilsulfóxido y en algunos casos en metanol; los cuales al ser disolventes coordinantes y polares, pueden desplazar a uno o más ligantes causando la descomposición del complejo y afectando de manera significativa las propiedades luminiscentes de los materiales diseñados, a tal grado que se apaga la emisión de estos sistemas. Por esta razón se realizaron los estudios de las propiedades luminiscentes de los materiales en estado sólido a temperatura ambiente.

2. ANTECEDENTES

En 1794, J. Gadolin, obtuvo un óxido impuro de Ytrio a partir de un mineral, el cual ahora es conocido como “gadolinita”. En 1803, Berzelius y Klaproth aislaron el primer compuesto de cerio, a partir de la “cerita”. Investigaciones posteriores demostraron primero, que la itria (gadolinita) era una mezcla de óxidos de ytrio, terbio e iterbio, y que la cerita estaba compuesta de óxidos de lantano y cerio (Mosander, 1839-1843); segundo que el original “óxido de erbio” de hecho contenía erbio, holmio, samario e yterbio (Cleve, Marignac, 1878-1880). Similarmente, la separación de una tierra llamada didio por Mosander del lantano, se vio opacada por su separación en samario, europio, neodimio y praseodimio.

[1]

Las dificultades en la separación de los lantánidos y el obtener a los elementos de forma pura, era un problema, el cual fue resuelto hasta después de la Segunda Guerra Mundial, debido a la pronunciada similitud de la química entre estos elementos. Hacia 1907, con el descubrimiento de lutecio, todos los elementos habían sido identificados, incluyendo el prometio radioactivo.^[1]

Moseley utilizó los espectros de rayos-X de los elementos para posicionarlos en la Tabla Periódica (1913), mostrando que había 14 elementos entre el lantano y hafnio, incluso dejando un espacio para el elemento con número atómico 61.

La serie lantánida va de lantano al lutecio y el radio atómico decrece (el iónico también). Los electrones *4f* están más cercanos al núcleo que los electrones que se encuentran en los orbitales *5s* y *5p*, lo que les confiere un comportamiento de electrones del “core”, siendo escudados, no forman parte del enlace, teniendo propiedades magnéticas y

espectroscópicas totalmente independientes del ambiente en el que se encuentra el ion lantánido.^[2]

2.1. Características de los lantánidos

Los lantánidos poseen una química muy diferente a la de los metales de transición, la reactividad de los lantánidos es mayor que la de los metales del bloque d; poseen una reactividad similar a la de los metales del grupo II. A continuación se mencionan las principales características de estos elementos:^[2]

- * Estabilizan números de coordinación variados, generalmente 6-12, pero se tienen registros de números de coordinación menores, como 2, 3 ó 4.
- * La geometría de la esfera de coordinación es determinada principalmente por factores estéricos de los ligantes, en vez de por efectos de campo cristalino.
- * Forman complejos iónicos lábiles.
- * Los orbitales 4f en los iones Ln^{3+} no participan directamente en el enlace, siendo escudados por los orbitales $5s^2$ y $5p^6$.
- * Las propiedades magnéticas y espectroscópicas son influenciadas fuertemente por los ligantes.
- * Tienen desdoblamientos de campo pequeños, en comparación con los metales de transición, por lo cual presentan efectos insignificantes de campo-cristalino.
- * Los lantánidos prefieren ligantes con átomos donadores duros (como O, F).

2.2. Estabilidad de los estados de oxidación de los lantánidos

Es un hecho que el estado de oxidación de los lantánidos predominante es +3. La estabilidad de los compuestos en un particular estado de oxidación depende de la configuración electrónica. ^[1]

Los lantánidos como: Ce, Pr, Nd, Tb y Dy llegan a estabilizar en algunos casos estados de oxidación +2 y +4.

2.3. Propiedades espectroscópicas de los lantánidos

La serie lantánida está compuesta de 14 elementos, cuyos números atómicos van del 58 al 71, empezando por el lantano en la Tabla periódica. Esta serie se caracteriza por el sucesivo llenado de los orbitales $4f$, los cuales están protegidos por las subcapas exteriores de los orbitales $5s^2 5p^6$, por lo tanto los ligantes o contraiones no perturban de manera significativa las propiedades espectroscópicas del ion lantánido, observando bandas de absorción y emisión bien definidas para las transiciones $f \rightarrow f$, las cuales están prohibidas de acuerdo a Laporte. Así pues estas bandas son muy débiles (las de absorción y emisión), teniendo coeficientes de extinción molar generalmente menores a $10^{-1} \text{ M}\cdot\text{cm}^{-1}$ y tiempos de vida media radiativa entre el intervalo de 0.1 – 1.0 ms. ^[3]

Mientras las transiciones $f \rightarrow f$ de los lantánidos son generalmente insensibles al campo generado por los ligantes, algunas transiciones muestran variaciones en las intensidades, las cuales dependen del ambiente químico al cual está sujeto el centro metálico. Estas

transiciones se conocen como *hipersensibles* y generalmente siguen las siguientes reglas de selección:

$$|\Delta J| \leq 2$$

y

$$|\Delta L| \leq 2$$

Algunos ejemplos típicos de estas transiciones son: $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$ para Nd(III), $^6H_{5/2} \rightarrow ^6F_{4/2}$ para Sm(III), $^7F_2 \rightarrow ^5D_0$ para Eu(III), $^6H_{15/2} \rightarrow ^6F_{11/2}$ para Dy(III) y $^3H_6 \rightarrow ^3F_4$ para Tm(III). Dado que la intensidad y en algunos casos la posición del pico máximo de estas transiciones hipersensibles, muestran una fuerte dependencia al ambiente químico del centro metálico, es posible utilizar estas transiciones para determinar aspectos acerca de la estructura de coordinación del ion Ln(III).

Las sales anhidras de los lantánidos muestran importantes propiedades luminiscentes, lo que permite utilizarlas como materiales sólidos en láseres o explotar sus propiedades fosforescentes en la optimización de color en los televisores. Por otro lado, los cristales hidratados de los lantánidos: Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, exhiben una intensidad de luminiscencia mucho menor, mientras que son esencialmente no luminiscentes al principio y fin de la serie. Las transiciones luminiscentes predominantes de los iones lantánidos que exhiben luminiscencia como iones acuosos y los tiempos de vida media (τ) se presentan en la siguiente tabla 2.3.1:

Tabla 2.3.1. Transiciones luminiscentes predominantes de algunos iones lantánidos y sus tiempos de vida media

Ion lantánido Ln(III)	Transición	λ (nm)	τ (ms)
Sm	$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$	594	0.0023
Eu	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	616	0.11
Gd	$^6P_{7/2} \rightarrow ^7S_{7/2}$	310	2.3
Tb	$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$	543	0.4
Dy	$^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$	479	0.0024

La débil luminiscencia de los iones lantánidos hidratados, indica que las vibraciones de alta energía de los grupos -OH están presentes en la red cristalina, proporcionando un mecanismo eficiente para la desactivación de los estados excitados de los iones lantánidos.

En general, la baja intensidad y los cortos tiempos de vida media de la luminiscencia de los iones lantánidos hidratados, hacen difícil estudiar las propiedades luminiscentes de los centros metálicos en discusión. En gran medida estos inconvenientes pueden ser superados mediante la utilización de la transferencia de energía para mejorar la luminiscencia de los iones Ln(III). En estos casos la intensa luminiscencia es generada por la transferencia de energía del estado excitado del ligante orgánico al

estado emisor del ion lantánido. Con el fin de optimizar la emisión de los lantánidos, se deben cumplir varios requisitos. El quelato debe proteger eficazmente al ion Ln(III) de los procesos de decaimiento no radiativos, como lo es el acoplamiento con los modos vibracionales de alta energía provenientes de las moléculas de disolvente.

Estos ligandos deben poseer uno o más cromóforos con grandes coeficientes de extinción molar ($\epsilon > 10,000\text{M}\cdot\text{cm}^{-1}$) y éstos deben ser capaces de llevar a cabo una eficiente transferencia de energía a los estados excitados de los iones lantánidos.

Puede ocurrir la transferencia de energía intramolecular de un ligando coordinado o la transferencia de energía intermolecular debido a las colisiones en disolución. Estas transferencias de energía por lo general, se llevan a cabo a través de los niveles triplete en el cromóforo y se denominan “**efecto antena**”. La energía del estado triplete debe ser un poco más elevada que el estado de emisión del Ln (III), de lo contrario, ocurrirá retrotransferencia del ion metálico a los ligandos, decreciendo la eficiencia de la emisión. Por eso, es importante la elección cuidadosa de los ligandos que se van a utilizar para preparar compuestos de coordinación con propiedades luminiscentes.^[3]

Hoy en día encontramos un gran interés por estudiar a los compuestos de coordinación con iones lantánidos, debido al gran número de aplicaciones que éstos presentan en biología (reconocimiento de sustratos biológicos), medicina (en diagnóstico y terapia de cáncer), química (sensores químicos)^[4,5], en materiales (materiales emisores de luz en dispositivos ópticos)^[6].

Los complejos que se sintetizan con estos centros metálicos, se utilizan principalmente como indicadores luminiscentes en aplicaciones bioanalíticas.^[7]

Por otro lado, las transiciones $f \rightarrow f$, las cuales están prohibidas de acuerdo a Laporte, tienen fuerzas dipolares débiles, y por tanto los estados excitados son fácilmente desactivados por vibraciones de alta energía, particularmente por las oscilaciones del grupo $-OH$, presentes en las moléculas de agua o disolventes orgánicos, ya sea que se encuentren formando parte de la esfera de coordinación, o bien, que se encuentren como moléculas de cristalización^[7]. Para lograr la emisión brillante, el ion lantánido necesita un ambiente químico de coordinación adecuado, el cual consiste en poseer en la esfera de coordinación

ligantes con grupos cromofóros, los cuales sean capaces de llevar a cabo la recolección de energía (luz) y subsecuentemente lograr el llenado de los estados excitados del metal, todo esto a través de la transferencia de energía^[8], lo cual proporciona, al mismo tiempo, la formación de un escudo de coordinación rígido y protector, para reducir al mínimo la desactivación no radiante.^[6]

Teniendo en cuenta la termodinámica de la formación de los complejos, y que los números de coordinación son grandes, usualmente entre 8 y 10, no es una sorpresa, que los iones lantánidos prefieran ligantes donadores aniónicos polidentados, como son: los carboxilatos^[9], las amidas^[10], las alquilamidas^[11], o bien, heterociclos, como: piridina^[12,13], pirazoles^[14] o bencimidazoles^[15,16]. Estos ligantes han desarrollado una exitosa química de coordinación para los lantánidos, y pueden servir como base para la formación de ligantes polidentados más complejos.^[6]

Se han realizado numerosos estudios con estos ligantes, debido a que presentan una gran habilidad para formar sistemas quelatantes estables, con altos números de

coordinación. Más allá, estos ligantes son capaces de desplazar las moléculas de agua, las cuales usualmente se encuentran en la esfera de coordinación del ion lantánido.^[17]

Las propiedades luminiscentes de los complejos con lantánidos se estudian espectroscópicamente, lo que permite llevar a cabo estudios sobre la química de coordinación de éstos, en estado sólido así como en disolución. Incluso mediante estos estudios podemos conocer el grado de hidratación de los compuestos de coordinación, a través de las mediciones del tiempo de vida media y lo más sorprendente es que se llega a conocer el número de ambientes químicos alrededor del ion, utilizando la espectroscopía de excitación del estado ${}^5D_0 \rightarrow {}^7D_0$ del Eu (III).^[3]

2.4. Compuestos de coordinación con lantánidos

En 2011, Manzoni y colaboradores, sintetizaron, caracterizaron y estudiaron las propiedades luminiscentes de 3 nuevos compuestos de coordinación, utilizando los iones en estado de oxidación +3 de Eu, Dy y Er,

con los ligantes 2,6-diformilpiridina-bis(benzoilhidrazona), [dfpbbh] y 2,6-diformilpiridina-bis(4-fenilsemicarbazona), [dfpbpsc]^[17], los cuales se presentan en la figura 2.4.1.

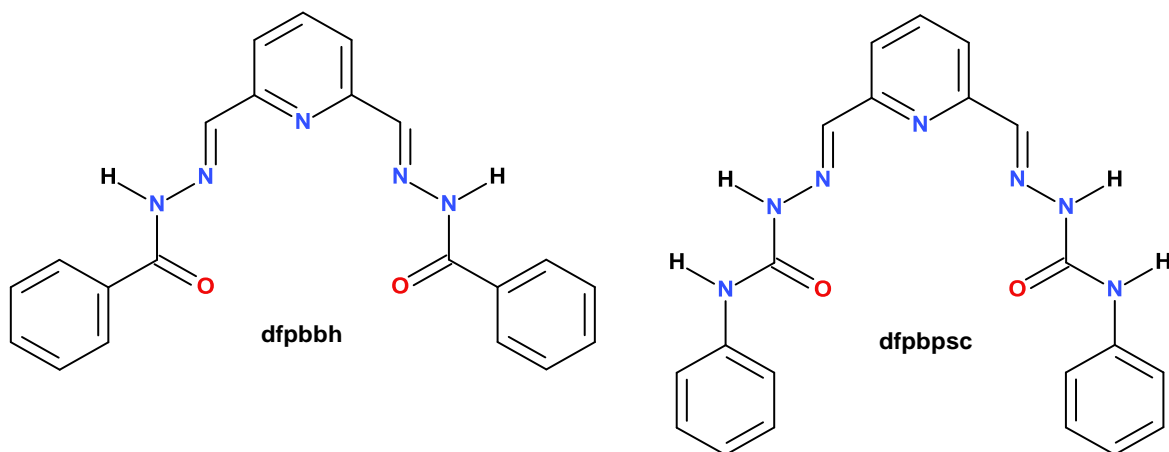


FIGURA 2.4.1. Ligantes polidentados utilizados por Manzoni y colaboradores.

Los complejos se aislaron utilizando disoluciones etanólicas de las sales metálicas y los ligantes, la mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 3h. Por evaporación lenta del disolvente, se obtuvieron cristales adecuados para llevar a cabo los estudios de cristalografía de Rayos-X.

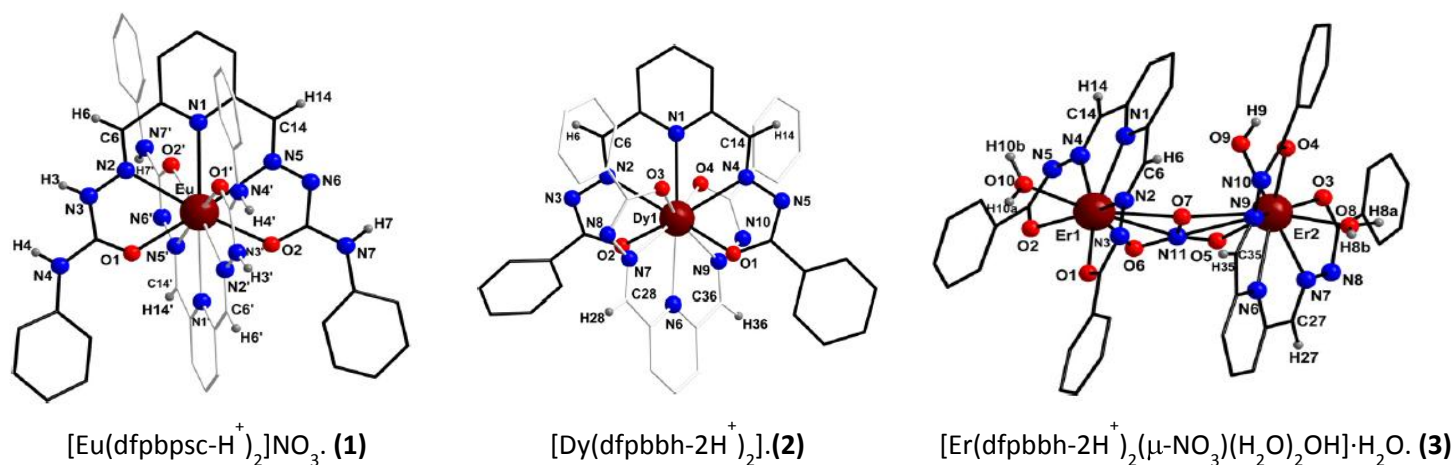


FIGURA 2.4.2. Estructuras moleculares de los complejos aislados.

Se obtuvieron los espectros de emisión de los complejos en estado sólido, excitando a una $\lambda = 329$ nm y manteniendo una temperatura cercana a los 77 K. El compuesto con Eu(III), fue el único de la serie que presentó propiedades luminiscentes.

Es importante mencionar que en los espectros de los complejos con el ion Eu(III), se puede determinar el ambiente de coordinación del centro metálico, ya que el número de líneas de la transición del Eu(III), $^5D_0 \rightarrow ^7D_0$ es igual al número de los diferentes sitios no centro-simétricos alrededor del ion, y la ausencia de esta transición, es un indicativo de que el Eu(III) se encuentra un ambiente simétrico; cabe mencionar que en el espectro de emisión del complejo aislado con Eu(III) por Manzoni (figura 2.4.3.), se observa una señal aproximadamente en 580 nm (se presenta una ampliificación de ésta en el espectro), indicando, que el centro metálico se encuentra en un ambiente químico no simétrico.

El tiempo de vida media para el compuesto (1) es de 0.02 ms.^[17]

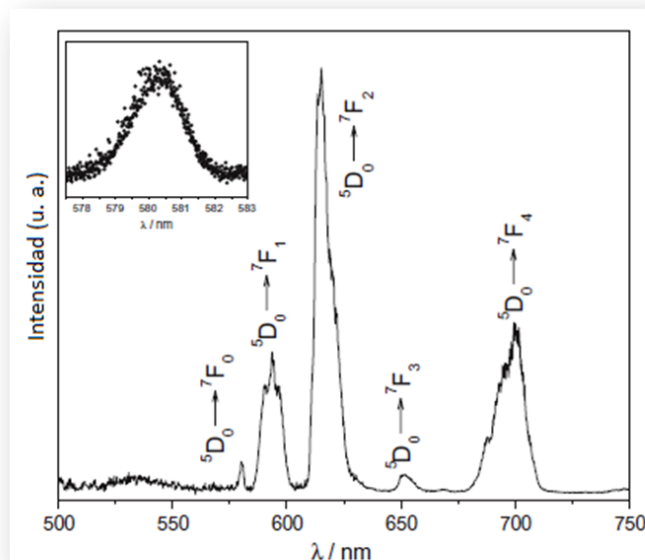


FIGURA 2.4.3. Espectro de emisión de $[\text{Eu}(\text{dfppsc-H}^+)_2]\text{NO}_3$.

En 2010 Qing Wang y colaboradores, sintetizaron 2 ligantes polidentados, con la finalidad de diseñar nuevos compuestos de coordinación con lantánidos.^[18]

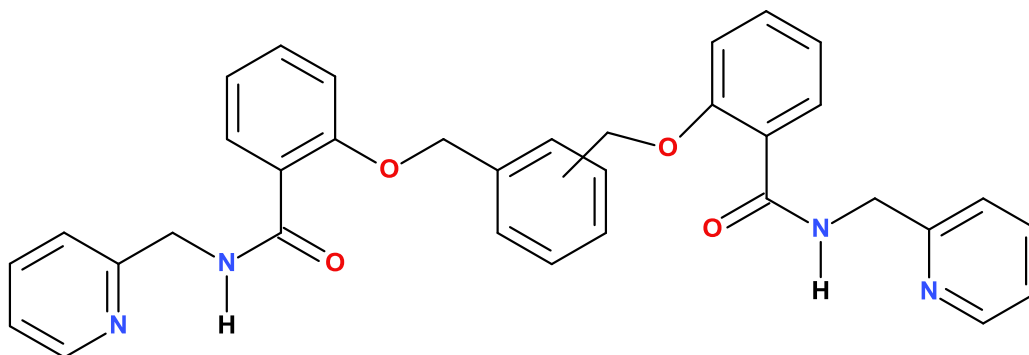


FIGURA 2.4.4. Ligantes L^I (1,3-bis[[2'-(2-picolilaminoformil)fenoxil]metil]benceno y L^{II} (1,2-bis[[2'-(2-picolilaminoformil)fenoxil]metil]benceno).

Aislaron 6 complejos utilizando estos dos ligantes (L^I y L^{II}) y las sales de nitrato hidratadas de $Eu(III)$, $Tb(III)$ y $Gd(III)$, y los caracterizaron por espectroscopía IR, análisis elemental y conductividad eléctrica. Se estudiaron las propiedades luminiscentes de los compuestos sintetizados en estado sólido a temperatura ambiente.^[18]

Se observa que ambos espectros de emisión del $Eu(III)$ presentan al menos una línea para la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7D_0$, lo cual nos indica que el metal se encuentra en un ambiente de coordinación no simétrico.

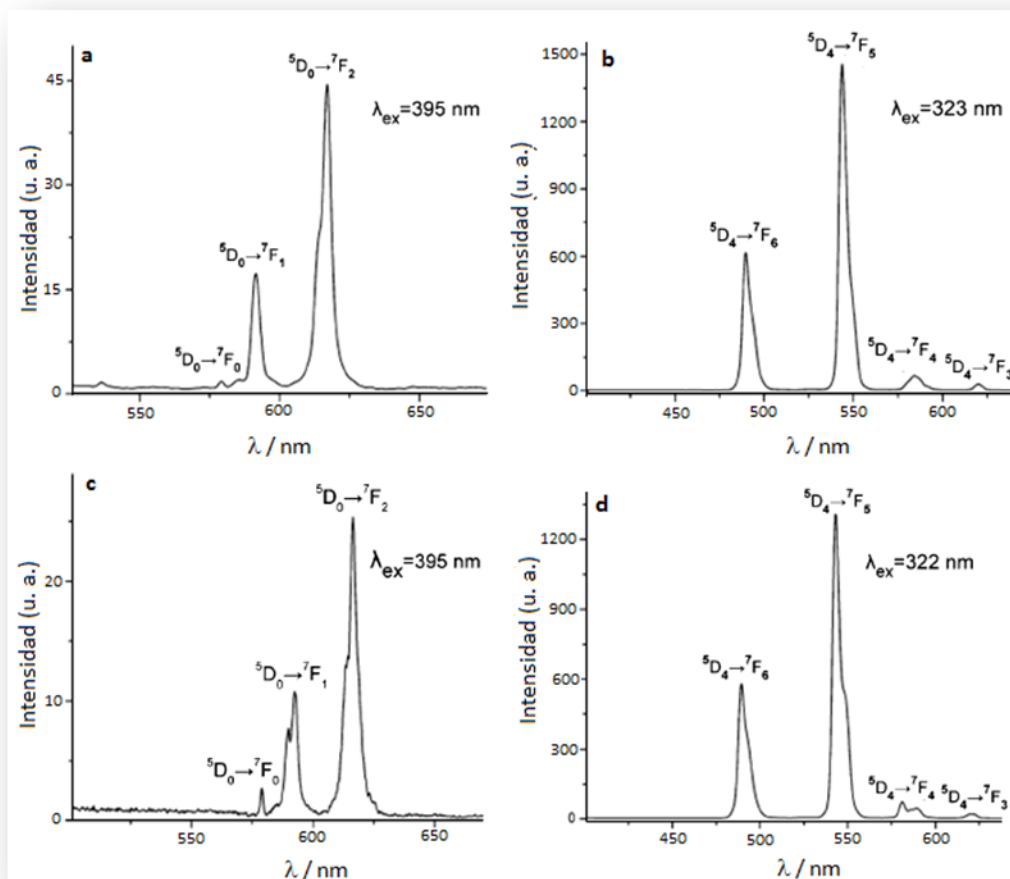


FIGURA 2.4.5. Espectros de emisión de los compuestos: (a) $[\text{EuL}^{\text{I}}(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (b) $[\text{TbL}^{\text{I}}(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (c) $[\text{EuL}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y (d) $[\text{TbL}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Comparando los espectros de luminiscencia de los 4 complejos, encontraron que estos ligantes polidentados llevan a cabo de manera más eficiente la transferencia de energía en los complejos con Tb(III) que en los complejos con Eu(III). Se calcularon los tiempos de vida media (τ) en los compuestos con Tb(III); obteniendo para $[\text{TbL}^{\text{I}}(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ un $\tau = 1.215$ ms y para $[\text{TbL}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ un $\tau = 1.327$ ms. De estos resultados llegan a la conclusión de que los factores electrostáticos en el enlace ligante-metal, pueden ser afectados por las diferentes posiciones de los sustituyentes en los ligantes.

En el año de 2009, Yun-Long Feng junto con otros investigadores aislaron 5 nuevos compuestos de coordinación. Para ello sintetizaron el ligante que se muestra en la figura 2.4.6.

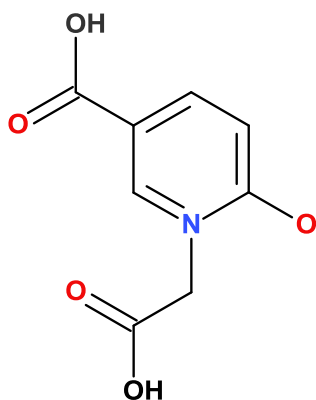


FIGURA 2.4.6. 5-carboxi-1-carboximetil-2-oxidopiridinio (H_2L).

El ligante se calentó a reflujo en solución acuosa con los nitratos de los lantánidos hidratados, posteriormente filtraron la mezcla de reacción y se obtuvieron cristales mediante evaporación a temperatura ambiente, aislando los compuestos de coordinación del tipo $Ln(HL)_3(H_2O)_5$, $Ln = La(1), Sm(2), Eu(3), Tb(4)$ y $Dy(5)$, todos en estado de oxidación +3.^[19]

Todos los compuestos son isoestructurales en donde el centro metálico es nonacoordinado. Dos átomos de O provenientes de los grupos fenólicos de dos ligantes, dos átomos de O provenientes del ácido carboxílico de un solo ligante y cinco moléculas de agua. En la figura 2.4.7 se muestra el complejo con $Ln(III)$.^[19]

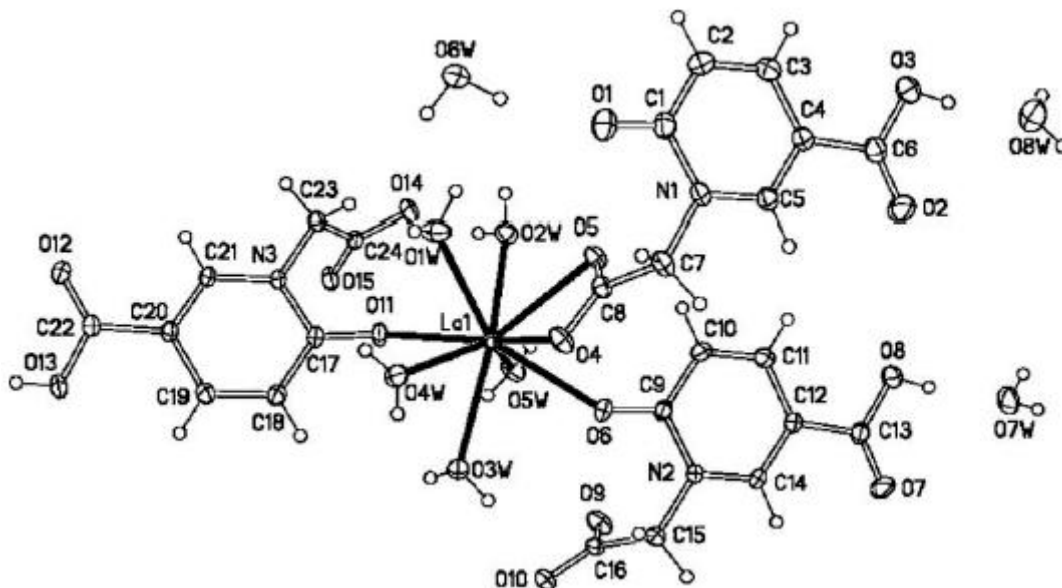


FIGURA 2.4.7. Estructura molecular del complejo $\text{Ln}(\text{HL})_3(\text{H}_2\text{O})_5$, $\text{H}_2\text{L} = 5\text{-carboxi-1-carboximetil-2-oxidopiridinio}$.

Se estudiaron las propiedades luminiscentes de los complejos aislados con $\text{Sm}(2)$, $\text{Eu}(3)$, $\text{Tb}(4)$ y $\text{Dy}(5)$ en estado sólido a temperatura ambiente.

Se obtuvo el espectro de emisión del ligante excitando a $\lambda = 254 \text{ nm}$, el cual muestra una banda centrada en 632 nm , ver la figura 2.4.8 (1). Los cuatro compuestos de coordinación estudiados a $\lambda = 323 \text{ nm}$, muestran la emisión característica de los centros metálicos en cuestión.^[19]

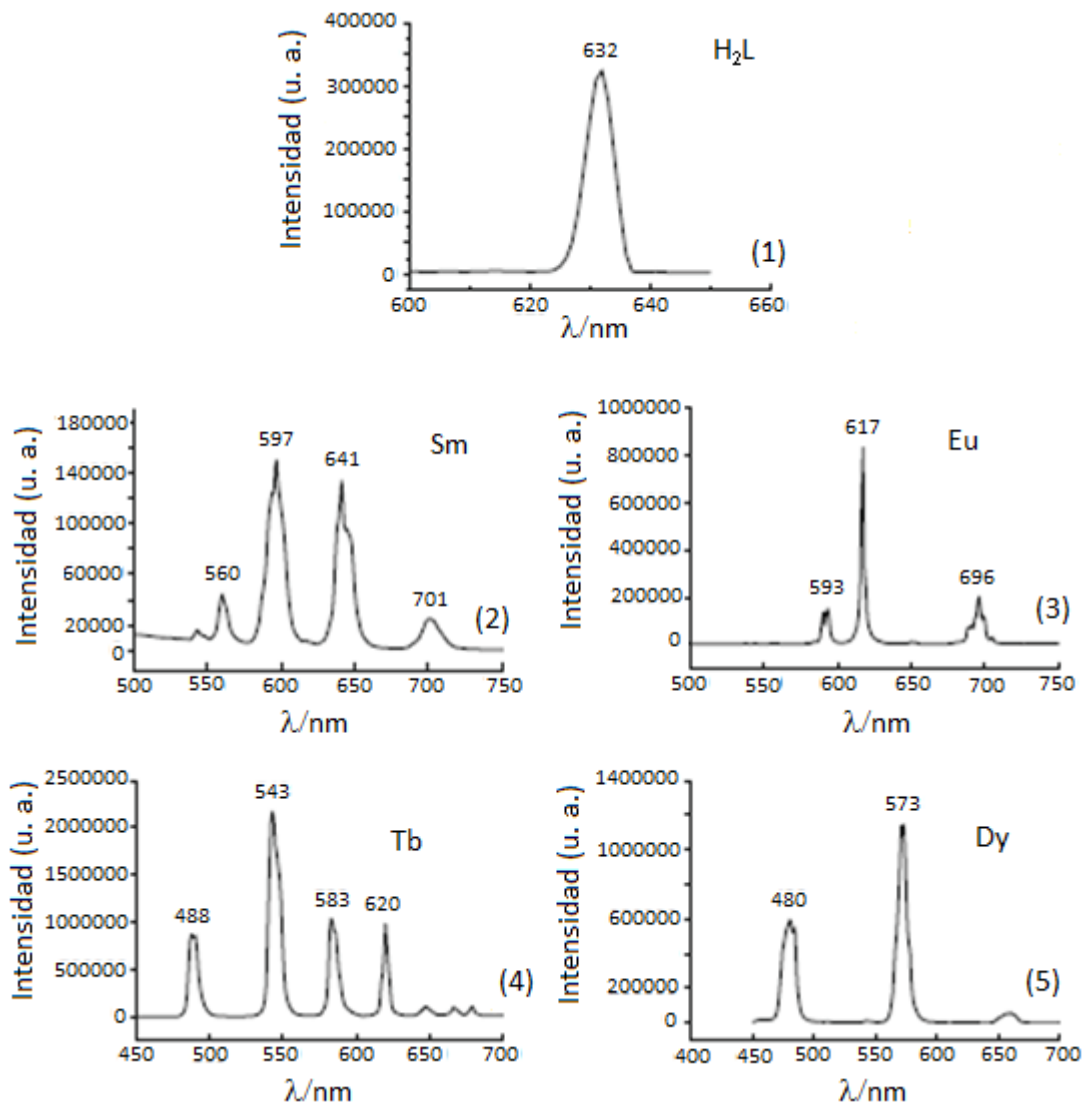


FIGURA 2.4.8. Espectros de emisión en estado sólido a temperatura ambiente del ligante H_2L = 5-carboxi-1-carboximetil-2-oxidopiridinio (1) y los complejos 2, 3, 4 y 5.

En los espectros de emisión de los complejos no se observa al ligante fluorescente, indicando una eficiente transferencia de energía del ligante a los iones $Ln(III)$. Comparando los espectros de emisión de los cuatro complejos (2, 3, 4 y 5), la intensidad de la emisión varía en el siguiente orden:

Tb(III)>Dy(III)> Eu(III) >Sm(III)

Esto significa que la transferencia de energía de los ligantes orgánicos al Tb(III) y Dy(III) es más efectiva que al Eu(III) y Sm(III), debido a que el estado triplete del ligante tiene una mayor afinidad con los estados excitados más bajos en energía del terbio y disprosio. Por lo tanto el ligante sintetizado para llevar a cabo una efectiva transferencia de energía cumple con los objetivos para los cuales fue diseñado.^[19]

3. JUSTIFICACIÓN

Diseñar, sintetizar y caracterizar compuestos de coordinación con iones lantánidos que tengan altos tiempos de vida media.

En la literatura se ha informado que una forma de mejorar las propiedades luminiscentes de los lantánidos es sintetizar compuestos de coordinación con ligantes adecuados para que se dé la transferencia de energía a los iones lantánidos.

Durante el desarrollo del proyecto se emplearon ligantes bidentados y uno tetradentado con grupos aromáticos que forman compuestos estables y con posibilidades de presentar buenas propiedades luminiscentes, es decir, con largos tiempos de vida media.

3.1. OBJETIVOS

- **Objetivo principal**

- Estudiar las propiedades luminiscentes de los materiales sintetizados con ligantes bencimidazólicos y iones lantánidos.

- **Objetivos particulares**

- Diseñar y sintetizar nuevos materiales con propiedades luminiscentes.
- Caracterizar los materiales sintetizados mediante técnicas analíticas y espectroscópicas.
- Calcular los tiempos de vida media para aquellos materiales en donde se haya obtenido un espectro de emisión.

4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

- Reactivos e instrumentación

Los reactivos utilizados tienen las siguientes especificaciones:

COMPUESTO	MARCA	PUREZA
o-fenilendiamina	ALDRICH	99.5%
Ácido picolínico	ALDRICH	99%
Alúmina	SIGMA-ALDRICH	98%
Ácido metanosulfónico	ALDRICH	70%
Bicarbonato de sodio ACS	SIGMA-ALDRICH	99.7-100.3%
Ácido nitrilo triacético	ALDRICH	99%
Propilenglicol	SIGMA-ALDRICH	99%
Etanol absoluto	J. T. Baker	99.9%
Acetona ACS	J. T. Baker	99.6%
Acetonitrilo anhidro	ALDRICH	99%
Carbón activado	ALDRICH	Darco G-60
2-(2-piridil)-bencimidazol	*	---
2-(4-tiazolil)bencimidazol	ALDRICH	98%
tris(2-bencimidazolil-metil)amina	*	---
[Eu(NO ₃) ₃].6H ₂ O	STREM CHEMICALS	99.9%
[Gd(NO ₃) ₃].6H ₂ O	STREM CHEMICALS	99.9%
[Tb(NO ₃) ₃].6H ₂ O	STREM CHEMICALS	99.9%
[Dy(NO ₃) ₃].6H ₂ O	STREM CHEMICALS	99.9%

*Sintetizado en el laboratorio 214 del Departamento de Química Inorgánica para la realización de este trabajo (ver parte experimental, SECCIÓN 4.1).

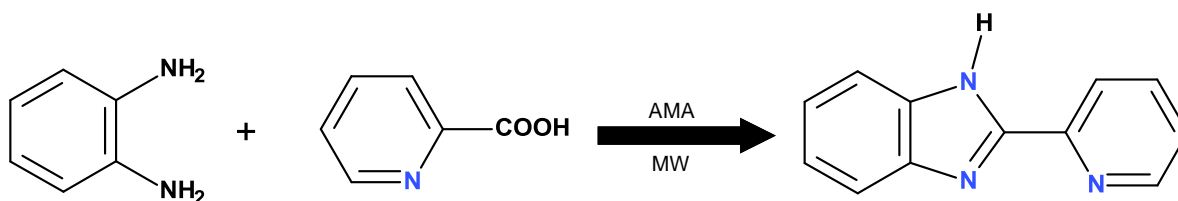
Los instrumentos utilizados para las mediciones espectroscópicas tienen las siguientes especificaciones:

MEDICIÓN	EQUIPO	UBICACIÓN
Análisis elemental	Instruments EA 1108 (CHNS-O)	Unidad de Servicios y Apoyo a la Investigación. Facultad de Química, edificio B.
FTIR	Perkin Elmer FTIR 1605 en una ventana de 4,000 a 400 cm^{-1}	Unidad de Servicios y Apoyo a la Investigación. Facultad de Química, edificio B.
Resonancia magnética nuclear	VNMRS de Varian de 400 MHz	Unidad de Servicios y Apoyo a la Investigación. Facultad de Química, edificio B.
UV-Vis (estado sólido)	Cary 5000, UV-Vis-NIR spectrophotometer de Varian en una ventana de 2500 a 250 nm	Laboratorio 211 del departamento de Química Inorgánica. Facultad de Química, edificio B.
Emisión (estado sólido)	Perkin Elmer, luminescence spectrometer, LS50B, con una ventana de 350 a 700 nm	Laboratorio de espectroscopía del departamento de Físicoquímica. Instituto Demócrito, Atenas, Grecia.

4.1. Síntesis de los ligantes bencimidazólicos

4.1.1. Procedimiento experimental para la síntesis del ligante bencimidazólico 2-(2-piridil)-bencimidazol, (2pb).^[20]

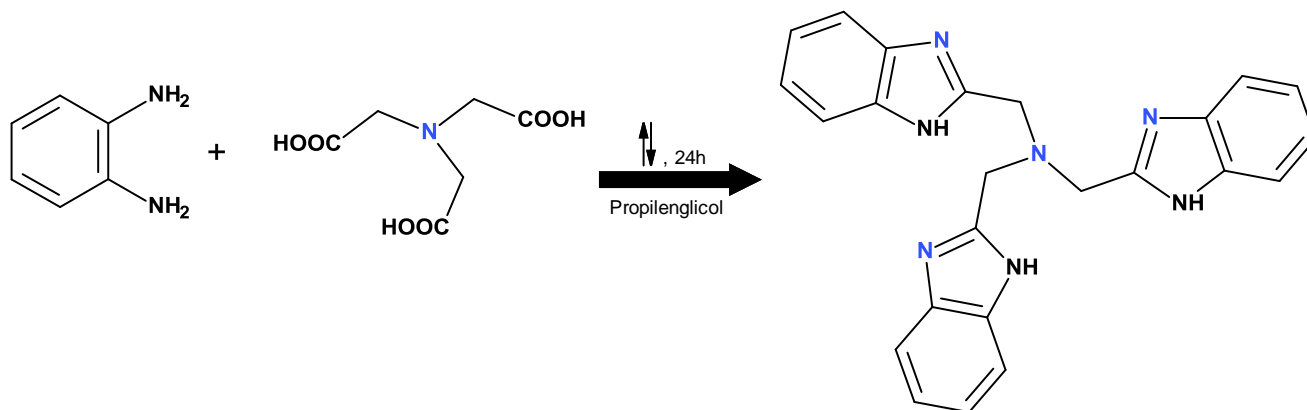
En un mortero de porcelana se colocan los siguientes reactivos: *o*-fenilendiamina (2.5 mmol, 0.27 g), ácido picolínico (3.75 mmol, 0.46 g), alúmina (0.33 g) y ácido metanosulfónico (6 mmol, 0.39 mL), para ser finamente molidos y colocados en un vaso de precipitados de 10 mL. La mezcla de reacción se tapa con papel adherible y es colocada bajo la radiación de las microondas (horno de microondas casero, marca Mabe, 1000 W) a una potencia del 30% durante 15 min. Concluido el tiempo de reacción, se añaden 20 mL de agua destilada (2 x 10 mL), se filtra y se lava con abundante agua tibia, para separar la alúmina. Los resultantes extractos acuosos fueron neutralizados con NaHCO₃. El precipitado se aisló por filtración, se lavó con agua destilada (2 x 15 mL) y se secó al vacío durante 24h. El ligante bencimidazólico 2pb se obtiene en un rendimiento moderado del 45%. Análisis elemental calculado para C₁₂H₉N₃, %C 73.83, %H 4.65, %N 21.52. Encontrado %C 73.71, %H 4.69, %N 21.74.



NOTA: AMA (alúmina-ácido metanosulfónico), MW (irradiación de microondas)

4.1.2. Procedimiento experimental para la síntesis del ligante bencimidazólico tris(2- bencimidazolil-metil)amina, (ntb).^[21]

En un matraz de 500 mL de dos bocas se colocan 27 g (250 mmol) de *o*-fenilendiamina, 15.3 g (80 mmol) de ácido nitrilo triacético y se adicionan 150 mL de propilenglicol. La mezcla de reacción se coloca a reflujo con agitación durante 24h. Concluido el tiempo de reacción se deja enfriar a temperatura ambiente, se adicionan 50 mL de agua fría. El precipitado formado se filtra y posteriormente se disuelve en la mínima cantidad de etanol caliente, se adiciona carbón activado y se deja en agitación durante 30 min. Filtramos para eliminar el carbón activado y los extractos etanólicos se dejan evaporar lentamente. El ligante tris-bencimidazólico es obtenido con un rendimiento del 86% (28 g). Análisis elemental calculado para C₂₄H₂₁N₇, %C 70.74, %H 5.19, %N 24.06. Encontrado %C 70.90, %H 5.26, %N 24.51.



4.2. Método general de síntesis de los compuestos de coordinación

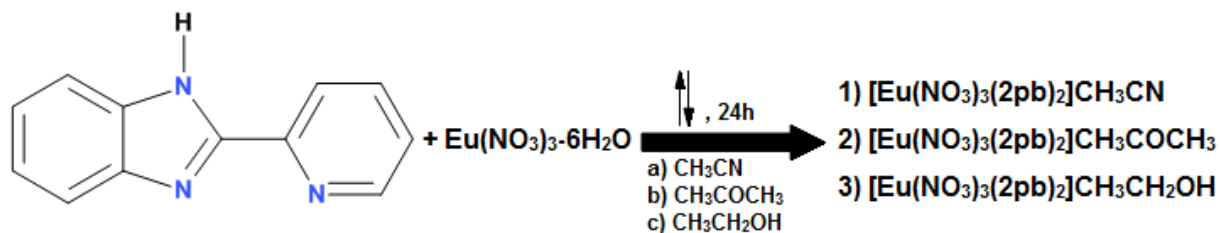
Se determinaron las condiciones óptimas de reacción para la obtención de los complejos, las cuales fueron, calentamiento en reflujo con agitación durante 24h. Se trabajó en la relación estequiométrica metal-ligante 1:3. En algunos casos se utilizaron diferentes disolventes para la preparación de los compuestos, con la finalidad de estudiar la influencia que tiene en las propiedades luminiscentes el disolvente.

4.2.1. Complejos sintetizados con Eu(III) y los ligantes bencimidazólicos

- Complejos con europio y 2pb ($C_{12}H_9N_3$).

Para la síntesis de los complejos **(1)** y **(2)**, se pesaron 0.1 mmol (0.0446 g) de la sal metálica, los cuales fueron disueltos en 5 mL de disolvente (CH_3CN o CH_3COCH_3) y 0.3 mmol (0.0586 g) del ligante, a los cuales se les adicionaron 15 mL de disolvente, ambas disoluciones fueron vertidas en un matraz bola de 50 mL y la mezcla de reacción resultante fue calentada a reflujo bajo agitación intensa durante 24h. Finalizado el tiempo de reacción se aislaron los complejos mediante filtración al vacío y posteriormente el precipitado blanco fue lavado con el respectivo disolvente (3 veces con 15 mL cada vez) y por último se dejó secar al vacío durante 24h.

Para la síntesis del complejo **(3)**, en un matraz bola de 100 mL se colocan 0.4461 g (1 mmol) de la sal lantánida y 0.5857 g (3 mmol) de ligante bencimidazólico (2pb), los cuales fueron disueltos en 40 mL de etanol. La mezcla de reacción es colocada a reflujo con agitación intensa durante 1 día. Transcurrido el tiempo de reacción se filtró la disolución resultante y el precipitado blanco aislado fue lavado 3 veces con etanol (con 15 mL cada vez), por último el complejo fue secado al vacío durante 24h.



En la siguiente tabla se presentan los análisis elementales y el rendimiento que se obtuvo para cada uno de los complejos sintetizados.

Tabla 4.2.1.1. Análisis elemental para **1, 2 y 3**

Compuesto	%C	%H	%N	Rendimiento
	(Calculado/Encontrado)	(Calculado/Encontrado)	(Calculado/Encontrado)	
1	40.58 / 40.20	2.75 / 2.82	18.20 / 18.05	0.0769 g (94%)
2	41.23 / 40.61	3.08 / 2.86	16.03 / 15.74	0.0795 g (100%)
3	40.32 / 39.90	3.12 / 3.02	16.23 / 16.27	0.6654 g (83%)

- **Complejos con europio y 4tb ($C_{10}H_7N_3S$)**

Los complejos (4) y (5) son sintetizados pesando 0.4461 g (1 mmol) de la sal de Eu(III), los cuales se disuelven en 15 mL de disolvente (CH_3COCH_3 o CH_3CH_2OH), se adicionan 30 mL de una disolución de 4tb, la cual contiene 0.6038 g (3 mmol) del ligante bencimidazólico, la mezcla de reacción se calienta a reflujo con agitación intensa durante 24h. El precipitado fue aislado mediante filtración al vacío y fue lavado con el respectivo disolvente (3 veces con 15 mL cada vez). Con ayuda del vacío el complejo fue secado durante un día. En la tabla 4.2.1 se presenta el análisis elemental de los compuestos.

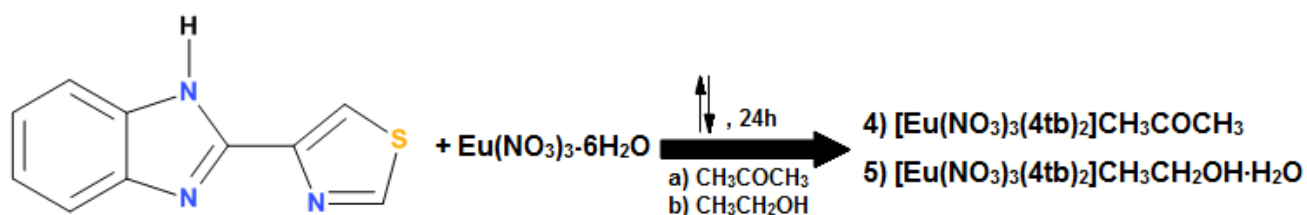


Tabla 4.2.1.2. Análisis elemental para 4 y 5

Compuesto	%C	%H	%N	%S	Rendimiento
	(Calculado/Encontrado)	(Calculado/Encontrado)	(Calculado/Encontrado)	(Calculado/Encontrado)	
4	34.59 / 35.03	2.52 / 2.71	15.79 / 16.32	8.03 / 7.49	0.6892 g (86%)
5	32.84 / 32.55	2.76 / 2.37	15.67 / 15.99	7.97 / 7.92	0.6545 g (81%)

- **Complejo con europio y ntb ($C_{24}H_{21}N_7$)**

En un matraz bola de 100 mL se disuelven 0.4461 g (1 mmol) de la sal de Eu(III) en 5 mL de etanol. Se adicionan 30 mL de una disolución de ntb, la cual contiene 1.2224 g (3 mmol) del ligante tris-bencimidazólico. La mezcla de reacción se calienta a reflujo con agitación intensa durante 24h. Finalizado el tiempo de reacción, se filtra el precipitado de color gris obtenido y es lavado con etanol (3 veces con 15 mL cada vez) y finalmente el complejo (**6**) es secado a vacío durante 24h. En la tabla 4.2.1.3 se presenta el análisis elemental para este complejo.

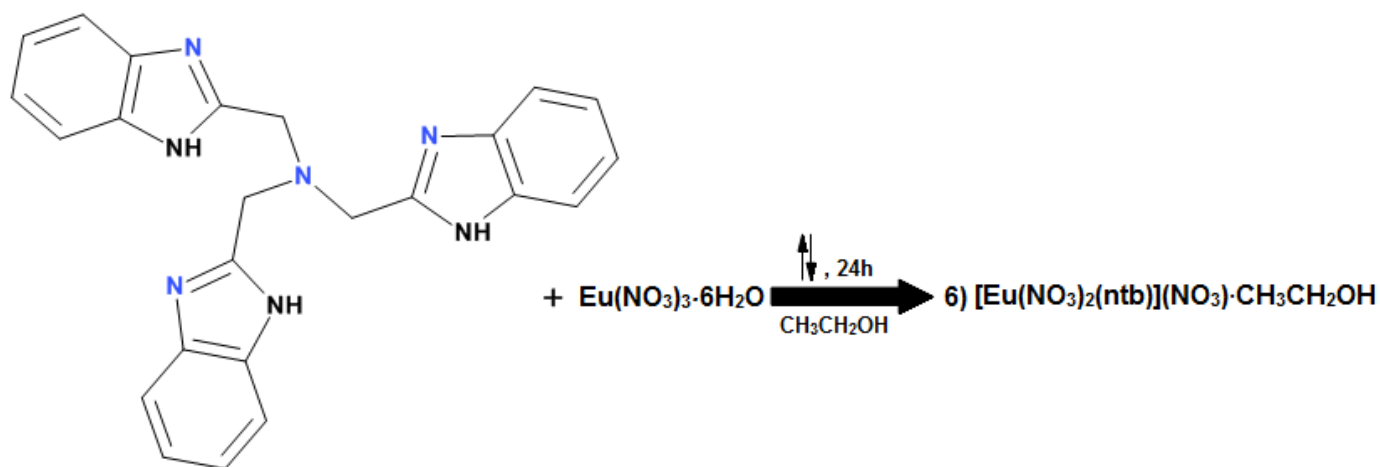


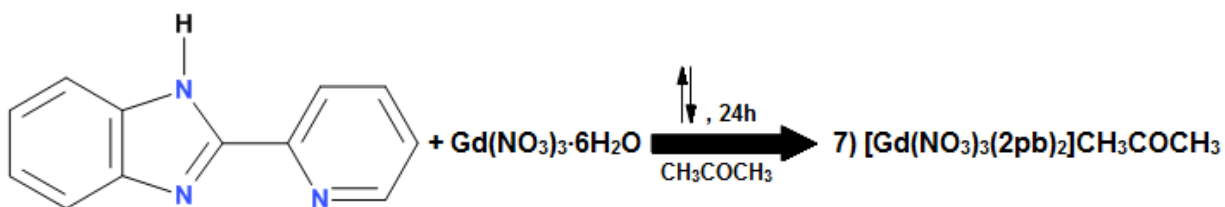
Tabla 4.2.1.3. Análisis elemental del complejo **6**

Compuesto	%C	%H	%N	Rendimiento
	(Calculado/Encontrado)	(Calculado/Encontrado)	(Calculado/Encontrado)	
6	39.45 / 39.75	3.44 / 3.50	17.70 / 17.17	0.7097 g (90%)

4.2.2. Complejos sintetizados con Gd(III) y los ligantes bencimidazólicos

- Complejo de gadolinio con 2pb ($C_{12}H_9N_3$)

En un matraz bola de 100 mL se adicionan 20 mL de una disolución acetónica, la cual contiene 0.5857 g (3 mmol) del ligante bencimidazólico y 5 mL de una disolución acetónica, la cual contiene 0.4514 g (1 mmol) de la sal nitrada de Eu(III). La mezcla de reacción se calienta a reflujo durante 24h, terminado el tiempo de reacción, el precipitado de color blanco es aislado mediante filtración al vacío y lavado con 15 mL de etanol (3 veces). Finalmente el complejo (**7**) es secado al vacío durante 1 día.



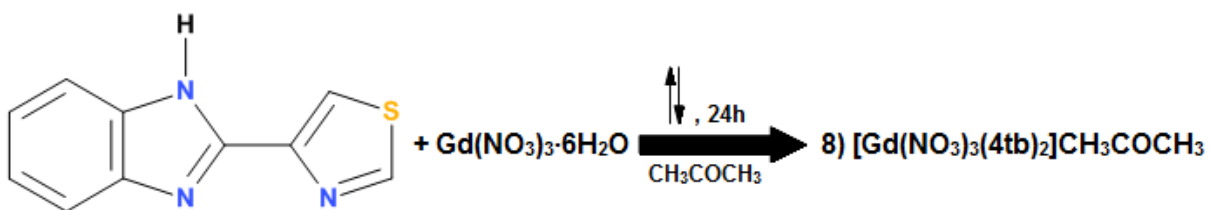
El análisis elemental concuerda con la fórmula mínima propuesta para el complejo (**7**).

Tabla 4.2.2.1. Análisis elemental para **7**

Compuesto	%C	%H	%N	Rendimiento
	(Calculado/Encontrado)	(Calculado/Encontrado)	(Calculado/Encontrado)	
7	40.96 / 40.90	3.06 / 3.00	15.92 / 16.02	0.7625 g (96%)

- **Complejo de gadolinio con 4tb ($C_{10}H_7N_3S$)**

Se colocan 0.4514 g (1 mmol) de la sal metálica en un matraz bola de 100 mL, se adicionan 5 mL de acetona; posteriormente se adicionan 25 mL de una disolución acetónica la cual contiene 0.6038 g (3 mmol) del ligante bencimidazólico, la mezcla de reacción resultante se coloca a reflujo durante 24h. Finalizado el tiempo de reacción, es aislado un precipitado de color blanco mediante la filtración al vacío y es lavado con 15 mL de acetona (3 veces), por último el complejo se dejó secar durante 1 día.



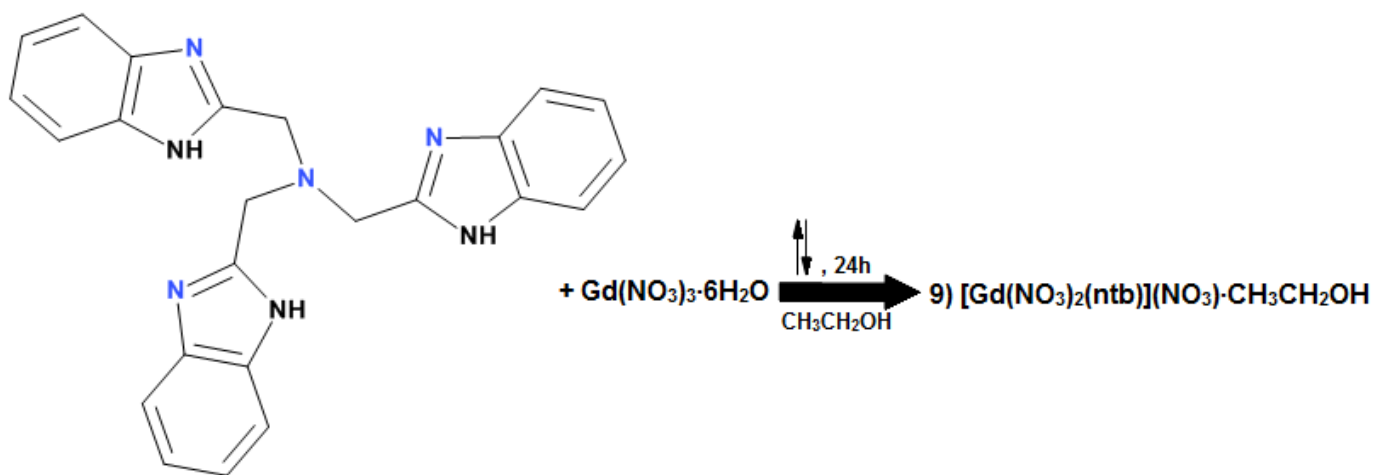
A continuación se muestra el análisis elemental para el complejo (**8**).

Tabla 4.2.2.2. Análisis elemental para **8**

Compuesto	%C	%H	%N	Rendimiento
	(Calculado/Encontrado)	(Calculado/Encontrado)	(Calculado/Encontrado)	
8	34.37 / 34.27	2.51 / 2.41	15.68 / 15.40	0.7600 g (95%)

- **Complejo de gadolinio con ntb ($C_{24}H_{21}N_7$)**

En un matraz bola de 100 mL, se adicionan 5 mL de etanol para disolver 0.4514 g (1 mmol) de la sal lantánida, posteriormente adicionamos 25 mL de una disolución etanólica, la cual contiene 1.2224 g (3 mmol) del ligante bencimidazólico; la mezcla de reacción resultante es calentada a reflujo durante 24h. Finalizado el tiempo de reacción, se filtra la mezcla con ayuda de vacío y el precipitado de color gris es lavado en 3 ocasiones con 15 mL de etanol cada vez, finalmente el complejo es secado durante 1 día al vacío.



Podemos observar que el análisis elemental concuerda con la fórmula propuesta para el complejo **(9)**.

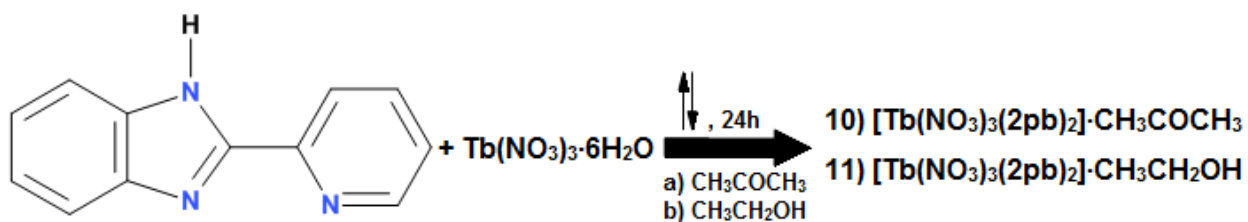
Tabla 4.2.2.3. Análisis elemental para **9**

Compuesto	%C	%H	%N	Rendimiento
	(Calculado/Encontrado)	(Calculado/Encontrado)	(Calculado/Encontrado)	
9	39.19 / 39.23	3.42 / 3.58	17.58 / 17.10	0.7968 g (100%)

4.2.3. Complejos sintetizados con Tb(III) y los ligantes bencimidazólicos

- **Complejos con terbio y 2pb ($C_{12}H_9N_3$)**

En un matraz bola de 100 mL se colocan 0.4530 g (1 mmol) de la sal de Tb(III), los cuales se disuelven en 10 mL de disolvente, se adicionan 20 mL de una disolución que contiene 0.5857 g (3 mmol) de ligante bencimidazólico, la mezcla de reacción resultante se calienta a reflujo con agitación intensa durante 24h. Finalizado el tiempo de reacción, se procede a filtrar al vacío y el precipitado aislado es lavado 3 veces con 15 mL de disolvente, por último el complejo se deja secar durante 1 día al vacío.



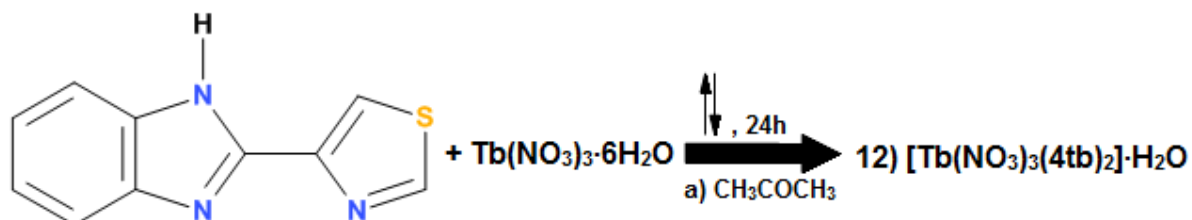
A continuación se presenta una tabla que resume los resultados de los análisis elementales y los rendimientos obtenidos para los complejos (10) y (11).

Tabla 4.2.3.1. Análisis elemental para 10 y 11

Compuesto	%C	%H	%N	Rendimiento
	(Calculado/Encontrado)	(Calculado/Encontrado)	(Calculado/Encontrado)	
10	40.87 / 40.44	3.05 / 2.88	15.89 / 15.77	0.7390 g (93%)
11	39.96 / 39.68	3.09 / 2.90	16.13 / 16.15	0.6643 g (85%)

- **Complejo con terbio y 4tb ($C_{10}H_7N_3S$)**

En un matraz bola de 100 mL se colocaron 0.4530 g (1 mmol) de la sal de terbio y fueron disueltos en 10 mL de acetona, a esta disolución se le adicionaron 20 mL de una disolución acetónica, la cual contenía 0.6038 g de 4tb. La mezcla de reacción resultante se calentó a reflujo con agitación intensa durante 24h. Terminado el tiempo de reacción se procedió a filtrar al vacío, obteniendo un precipitado de color blanco, el cual fue lavado con 15 mL de acetona durante 3 veces. El complejo fue secado con ayuda de vacío durante 24 h.



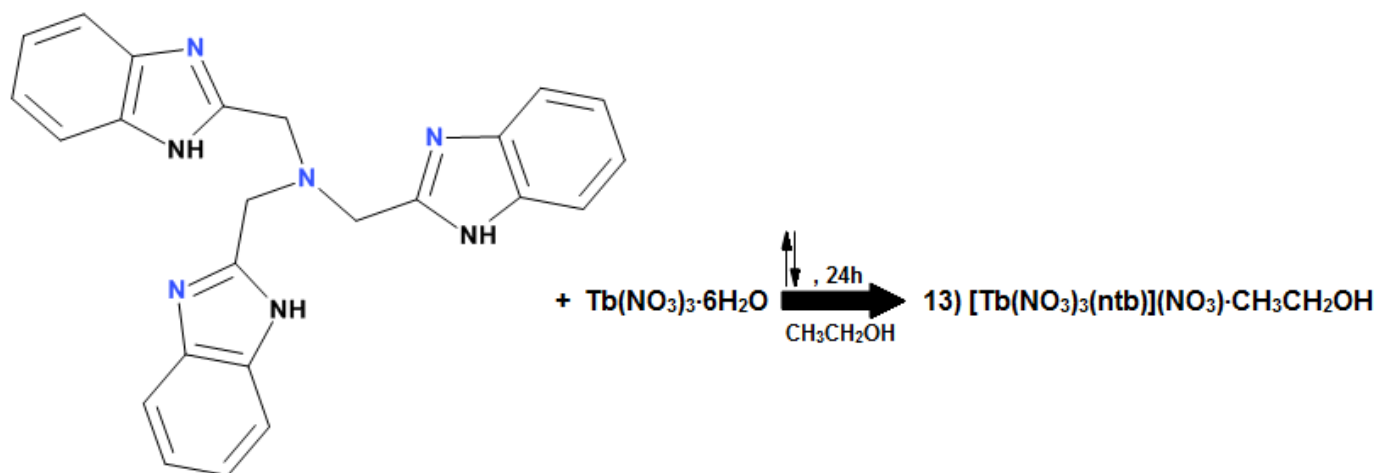
A continuación se muestra el análisis elemental que concuerda con la fórmula propuesta para el compuesto de coordinación.

Tabla 4.2.3.2. Análisis elemental para **12**

Compuesto	%C	%H	%N	%S	Rendimiento
	(Calculado/Encontrado)	(Calculado/Encontrado)	(Calculado/Encontrado)	(Calculado/Encontrado)	
12	31.38 / 31.33	2.10 / 1.96	16.47 / 16.41	8.38 / 7.71	0.6372 g (83%)

- **Complejo de terbio con ntb ($C_{24}H_{21}N_7$)**

En un matraz bola de 100 mL se disuelven 0.4530 g (1 mmol) de nitrato de Tb(III) en 5 mL de etanol, a esta disolución se le adicionaron 30 mL de una disolución etanólica la cual contenía 1.2224 g (3 mmol) del ligante tris-bencimidazólico. La mezcla de reacción resultante se colocó a reflujo durante 24h con agitación intensa. Se aisló un precipitado de color gris mediante la filtración al vacío y se lavó con etanol (3 x 15 mL). El complejo sintetizado se dejó secar al vacío durante 1 día.



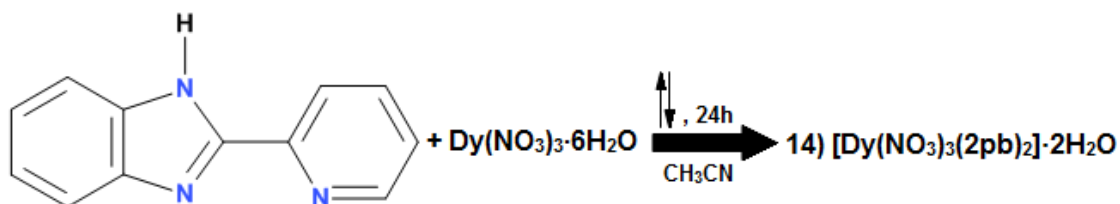
En la tabla siguiente se presentan los resultados de los análisis elementales, los cuales concuerdan con la fórmula mínima propuesta para el complejo sintetizado con Tb(III).

Tabla 4.2.3.3. Análisis elemental para **13**

Compuesto	%C	%H	%N	Rendimiento
	(Calculado/Encontrado)	(Calculado/Encontrado)	(Calculado/Encontrado)	
13	39.11 / 39.33	3.41 / 3.48	17.54 / 17.01	0.7554 g (95%)

- **Complejo con disprosio y 2pb ($C_{12}H_9N_3$)**

En un matraz bola de 100 mL se colocan 0.0586 g (3 mmol) del ligante bencimidazólico disueltos en 15 mL de acetonitrilo, a ésta se le adicionan 5 mL de una disolución metálica, la cual contiene 0.0457 g (1 mmol) de la sal de Dy(III). La mezcla resultante se calienta a reflujo con agitación intensa durante 2 h. Es aislado un precipitado de color blanco mediante la filtración al vacío y el lavado con acetonitrilo (3 x 15 mL), el complejo finalmente se dejó secar durante 1 día.



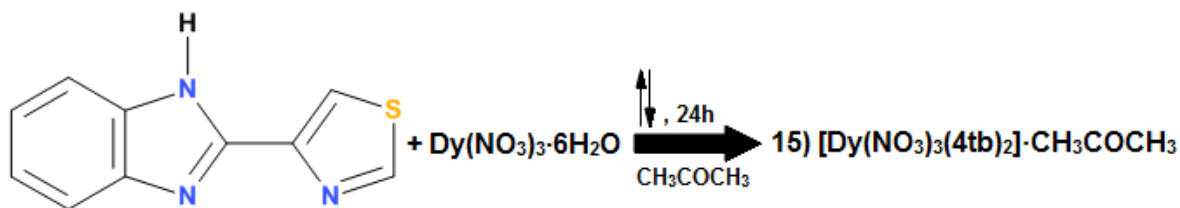
Se puede ver en la siguiente tabla que contiene los resultados para los análisis elementales de estos dos complejos que concuerdan con la fórmula mínima propuesta.

Tabla 4.2.3.4. Análisis elemental para **14**

Compuesto	%C	%H	%N	Rendimiento
	(Calculado/Encontrado)	(Calculado/Encontrado)	(Calculado/Encontrado)	
14	37.20 / 37.27	2.86 / 2.76	16.27 / 17.09	0.0774 g (100%)

- **Complejo de disprosio con 4tb ($C_{10}H_7N_3S$)**

Se colocan 0.4566 g del nitrato de Dy(III) en un matraz bola de 100 mL y son disueltos en 10 mL de acetona, se adicionan 20 mL de una disolución acetónica, la cual contiene 0.6038 g (3 mmol) del ligante bencimidazólico, 4tb. La mezcla de reacción resultante se calienta a reflujo con agitación intensa durante 24h. Una vez finalizado el tiempo de reacción, se filtra al vacío y el precipitado obtenido es lavado con 15 mL de acetona durante 3 ocasiones, finalmente el complejo es secado con ayuda del vacío durante 1 día.



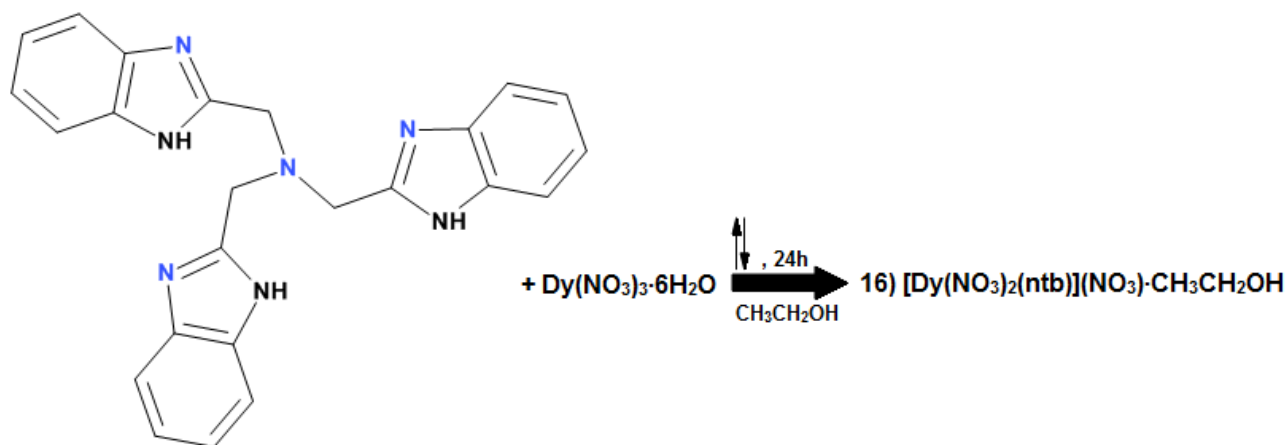
A continuación se muestra en la tabla los resultados del análisis elemental del complejo (15).

Tabla 4.2.3.5. Análisis elemental para el complejo 15

Compuesto	%C	%H	%N	%S	Rendimiento
	(Calculado/Encontrado)	(Calculado/Encontrado)	(Calculado/Encontrado)	(Calculado/Encontrado)	
15	34.14 / 34.38	2.49 / 2.40	15.58 / 15.59	7.93 / 7.59	0.7030 g (87%)

- **Complejo de disprosio con ntb ($C_{24}H_{21}N_7$)**

Se disuelven en 30 mL de etanol 1.2224 g (3 mmol) de ntb, a esta disolución se le adicionan 5 mL de una disolución etanólica, la cual contiene 0.4566 g (1 mmol) de la sal de Dy(III). La mezcla de reacción resultante se coloca a reflujo con agitación intensa durante 24h. Es aislado un precipitado de color gris, el cual fue filtrado al vacío y lavado con etanol (3 x 15 mL), finalmente el complejo se dejó un día secando al vacío.



En la tabla siguiente se presenta el análisis elemental para el complejo 16.

Tabla 4.2.3.6. Análisis elemental para 16

Compuesto	%C (Calculado/Encontrado)	%H (Calculado/Encontrado)	%N (Calculado/Encontrado)	Rendimiento
16	38.94 / 39.22	3.39 / 3.39	17.46 / 17.16	0.7676 g (96%)

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se sintetizaron 16 nuevos compuestos de coordinación, utilizando 3 ligantes bencimidazólicos (figura 5.1) y los lantánidos Eu, Gd, Tb y Dy, en estado de oxidación 3+. Se utilizaron varios disolventes como medio de reacción, con la finalidad de estudiar la influencia que éstos tienen en las propiedades luminiscentes de los materiales sintetizados. Se prepararon los ligantes *2pb* y *ntb* (de acuerdo a lo informado en la literatura^[20, 21]), el ligante *4tb* no fue necesario sintetizarlo. Se utilizan estos ligantes debido a que son luminiscentes, y se espera que los complejos sintetizados lo sean también. Por otro lado los ligantes *2pb* y *ntb* son reactivos difíciles de importar, por eso se llevó a cabo la síntesis de estas moléculas orgánicas en el desarrollo experimental de la tesis.

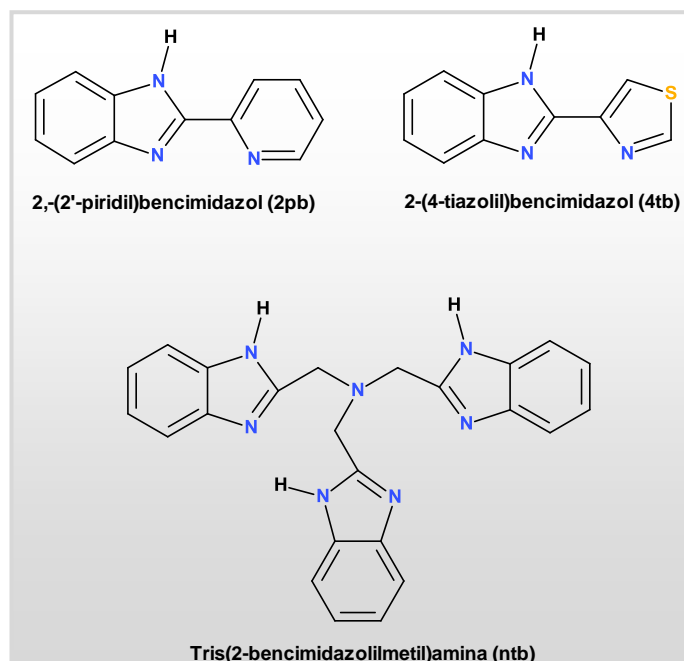


FIGURA 5.1. Estructuras de los ligantes bencimidazólicos.

Este quinto capítulo comenzará con la caracterización de los 3 ligantes orgánicos, y posteriormente se realizarán las comparaciones de los resultados analíticos y espectroscópicos obtenidos de los ligantes libres frente a cada uno de los complejos sintetizados. Por último se presentarán los resultados obtenidos al estudiar las propiedades luminiscentes de los compuestos de coordinación, siendo este estudio el principal motivo por el cual se llevó a cabo el diseño y la síntesis de los compuestos de coordinación (materiales ópticos).

5.1. Caracterización de los ligantes bencimidazólicos

➔ Ligante 2-(2'-piridil)-bencimidazol, 2pb

Este ligante bencimidazólico sintetizado bajo la radiación de microondas durante 15 min, con una potencia del 30%, tiene un comportamiento de ligante *monodentado* a través del nitrógeno imidazólico, o bien, puede actuar como un ligante *bidentado* utilizando este nitrógeno imidazólico y el nitrógeno piridínico, formando quelatos. El ligante libre presenta un *equilibrio tautomérico* (figura 5.1.1), por lo que N1 y N3 son equivalentes, este equilibrio no está presente después de que se lleva la coordinación con el centro metálico.

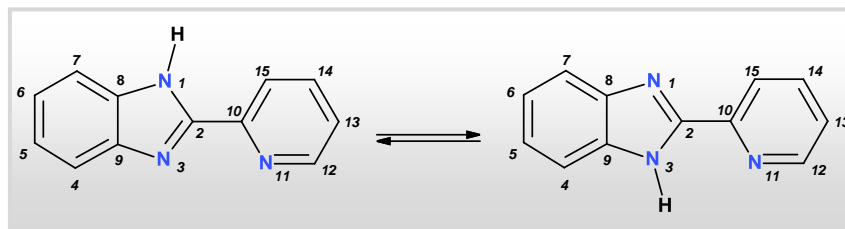


FIGURA 5.1.1. Equilibrio tautomérico del ligante 2pb.

Este ligante orgánico fue caracterizado mediante análisis elemental (presentado en el procedimiento experimental), espectroscopía de infrarrojo y resonancia magnética nuclear uni y bidimensional de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN.

➤ *Espectroscopía de FT-IR*

En el espectro de FT-IR obtenido para el 2pb, se observan las vibraciones características para este ligante en 3057 cm^{-1} ($\nu\text{ N-H}$), 1593 cm^{-1} ($\nu\text{ C=N} + \nu\text{ C=C}$), 1440 cm^{-1} ($\delta\text{ N-H}$) y en 741 cm^{-1} ($\delta\text{ C-H}$).^[22]

➤ *Resonancia magnética nuclear de ^1H*

Para llevar a cabo los experimentos de RMN se disolvieron 5 mg de la muestra en 1 mL de d_6 -DMSO a temperatura ambiente, los resultados se presentan en la tabla

5.1.2, y el espectro se muestra en la figura 5.1.2. Se presenta la estructura del ligante con su respectiva numeración, para facilitar la asignación de los protones.

Tabla 5.1.1. Datos del espectro de ^1H -RMN del 2pb

# H	H1	H5, H6	H4, H7	H12	H13	H14	H15
δ (ppm)	13.05	7.19	7.50	8.70	7.67	7.97	8.30
Integración	1.00	2.16	2.07	1.00	1.03	1.09	1.00
Multiplicidad	s (ancho)	m	m	d	d	t_d	d_t

NOTA: s (singulete), d (doblete), m (multiplete), d_t (doblete tripleteado), t_d (triplete dobleteado).

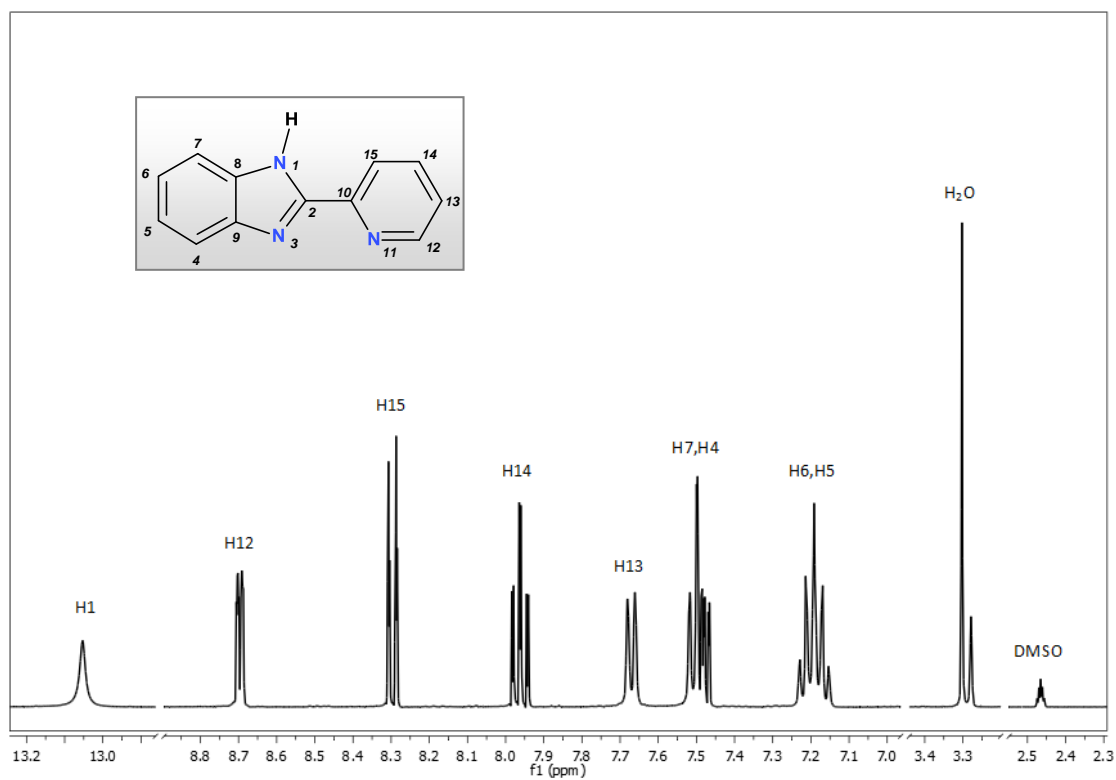


FIGURA 5.1.2. Espectro de ^1H del 2pb en d_6 -DMSO.

El ligante 2pb, forma un *punte de hidrógeno* entre el H1 y el N11, lo que ocasiona que H5 y H6 pierdan su equivalencia, y como resultado de este fenómeno, observamos un *multiplete*, el cual se genera por los triplete correspondientes a cada átomo. Lo mismo ocurre para las señales de H4 y H7.^[22]

➤ *Resonancia magnética nuclear de ¹³C*

El espectro de ¹³C-RMN del ligante bencimidazólico se encuentra en la figura 5.1.3, y en la tabla 5.1.3 se muestran los datos espectroscópicos obtenidos:

Tabla 5.1.2. Datos del espectro de ¹³C-RMN del 2pb

#C	C-2	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-12	C-13	C-14	C-15
δ (ppm)	151.9	112.7	124.1	122.8	120.6	145.6	135.8	150.0	150.2	121.8	138.0	122.2

En el espectro del ligante se observan todos los carbonos que constituyen a la molécula orgánica. Los carbonos 2, 8, 9 y 10, al ser carbonos cuaternarios muestran señales de intensidad pequeña en comparación con los demás.

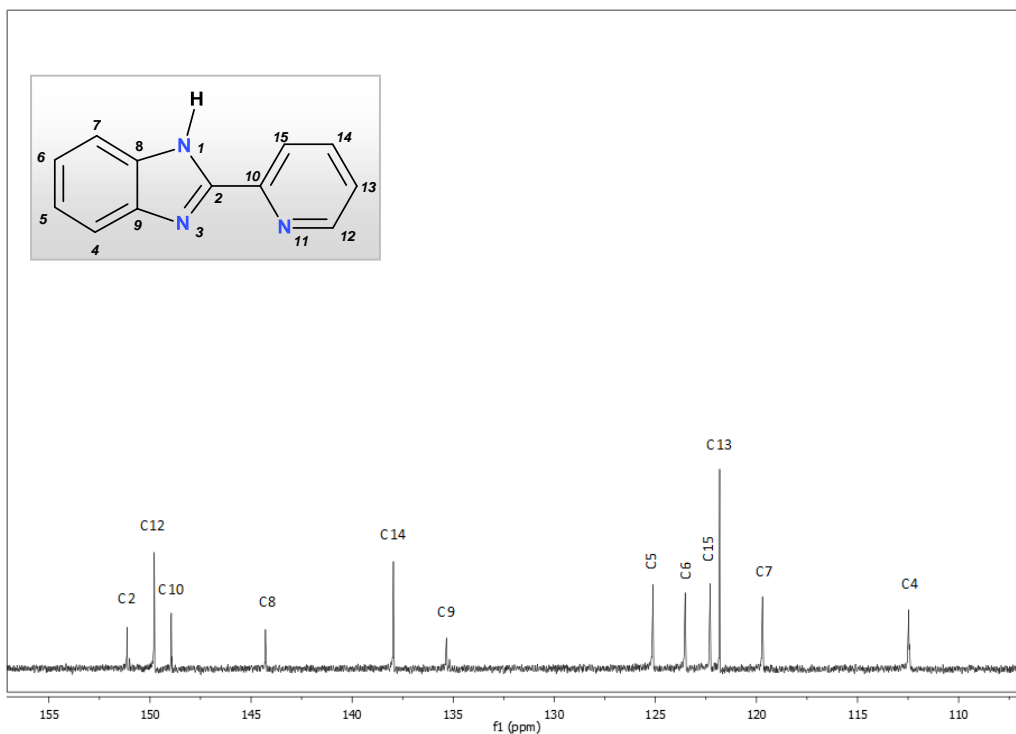


FIGURA 5.1.3. Espectro de ^{13}C -RMN del 2pb en d_6 -DMSO.

➤ Propiedades ópticas

➤ Espectro de absorción (técnica de reflectancia difusa)

El espectro electrónico de este ligante se adquirió en estado sólido a temperatura ambiente, el cual muestra una banda ancha centrada en 360 nm aproximadamente.

➤ Espectro de emisión

Se adquirió el espectro de emisión del ligante 2pb en estado sólido a temperatura ambiente, utilizando la longitud de onda máxima de absorción de este compuesto ($\lambda = 360$ nm), ver figura 5.1.4.

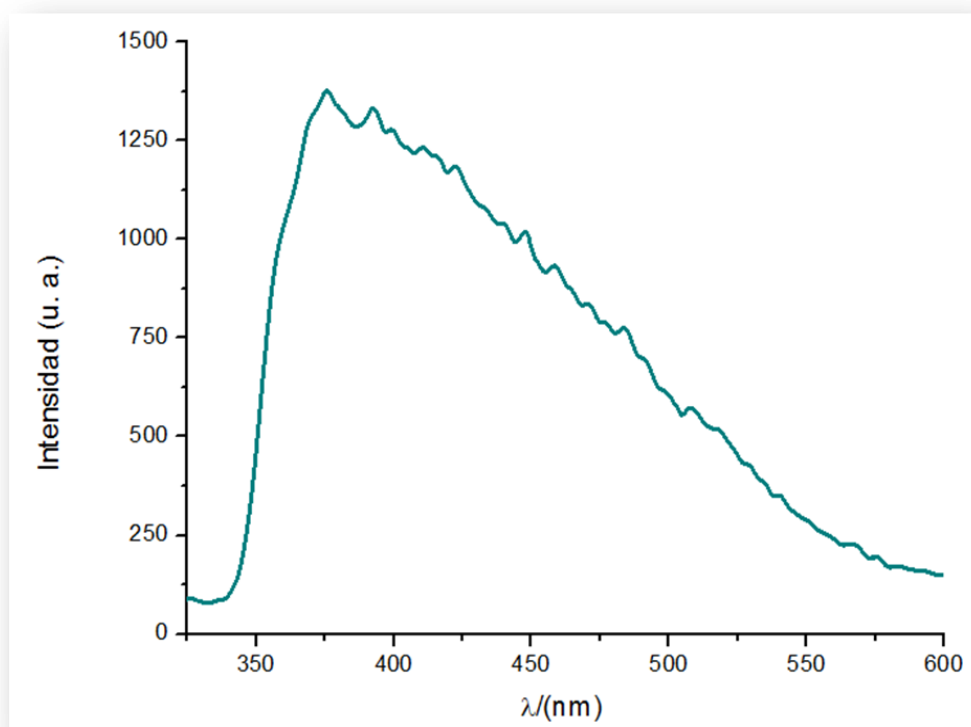


FIGURA 5.1.4. Espectro de emisión del ligante 2pb en estado sólido a temperatura ambiente.

➤ **Ligante 2-(4-tiazolil)bencimidazol, 4tb**

Este ligante bencimidazólico, es un agente ampliamente utilizado como antihelmíntico y fungicida, es utilizado también en el tratamiento de enfermedades

parasitarias. Presenta comportamiento monodentado a través del nitrógeno del anillo imidazólico, o bien, bidentado, mediante éste nitrógeno imidazólico y el nitrógeno del grupo tiazolil.^[23] El tiabendazol, cuando se comporta como un ligante bidentado formaquelatos.

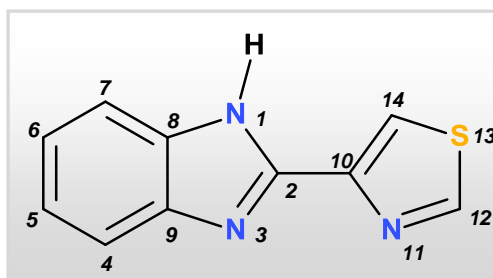


FIGURA 5.1.5. Estructura del 2-(4-tiazolil)bencimidazol (4tb).

Al igual que el ligante 2pb, presenta un equilibrio tautomérico entre los átomos N1 y N3, el cual se pierde a través de la coordinación con el centro metálico.

A continuación hablaremos de los resultados espectroscópicos obtenidos para esta molécula orgánica.

➤ *Espectroscopía de FT-IR*

En el espectro de infrarrojo se observaron las bandas vibracionales propias del tiabendazol en 3091 cm^{-1} ($\nu\text{ N-H}$), 1579 cm^{-1} ($\nu\text{ C=N} + \nu\text{ C=C}$), 1404 cm^{-1} ($\delta\text{ N-H}$) y en 737 cm^{-1} ($\delta\text{ C-H}$).

➤ *Resonancia magnética nuclear de ^1H para el 4tb*

Los experimentos de RMN de ^1H y ^{13}C , se llevaron a cabo disolviendo 5 mg del ligante en 1 mL de $\text{d}_6\text{-DMSO}$. En la tabla 5.1.5 se presentan los resultados obtenidos para este ligante bencimidazólico.^[23]

Tabla 5.1.3. Datos del espectro de ^1H -RMN del ligante 4tb en DMSO-d_6

#H	H1	H4,H7	H5,H6	H12	H14
δ (ppm)	12.92	7.54	7.17	9.29	8.40
Multiplicidad	s(ancho)	s(ancho)	m	d	d
Integración	1.00	1.83	1.98	1.06	0.99

En el espectro (figura 5.1.6) se observa que los hidrógenos 4 y 7 pierden su equivalencia, debido a la formación del puente de hidrógeno entre H1 y N11 del 4tb, por esta razón observamos un singulete ancho, en lugar de los dos dobletes esperados. De manera similar los hidrógenos 5 y 6 no presentan los tripletes correspondientes a cada núcleo, en su lugar observamos un multiplete, debido a la pérdida de equivalencia entre estos hidrógenos.^[22]

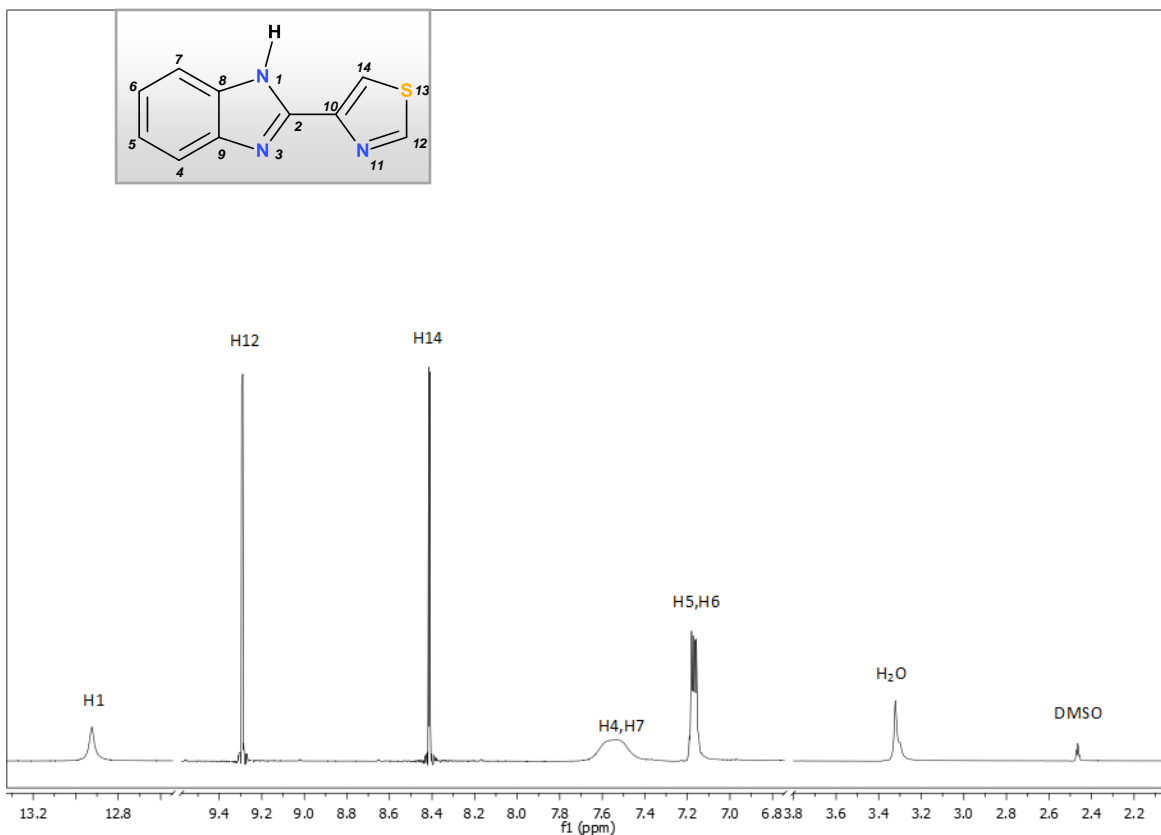


FIGURA 5.1.6. Espectro de ¹H-RMN del 4tb en d₆-DMSO a temperatura ambiente.

➤ *Resonancia magnética nuclear de ¹³C del 4tb*

Se obtuvo el espectro de RMN de ¹³C (figura 5.1.7), y se asignaron los 10 carbonos presentes en la molécula orgánica, donde los carbonos cuaternarios presentan picos de débil intensidad en comparación con los otros carbonos que conforman al 4tb. En la tabla 5.1.6 se muestran las asignaciones para cada uno de los carbonos del tiabendazol.^[22,23]

Tabla 5.1.4. Datos del espectro de ^{13}C de RMN para el 4tb

#C	C2	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C12	C14
δ (ppm)	147.5	119.2	122.3	122.9	119.8	144.2	134.7	147.4	156.0	112.3

En este espectro se hace evidente la formación del puente de hidrógeno en la molécula del 4tb, ya que observamos las señales correspondientes a cada uno de los C4 y C7 al igual que C5 y C6, indicando que la equivalencia del ambiente químico se pierde.

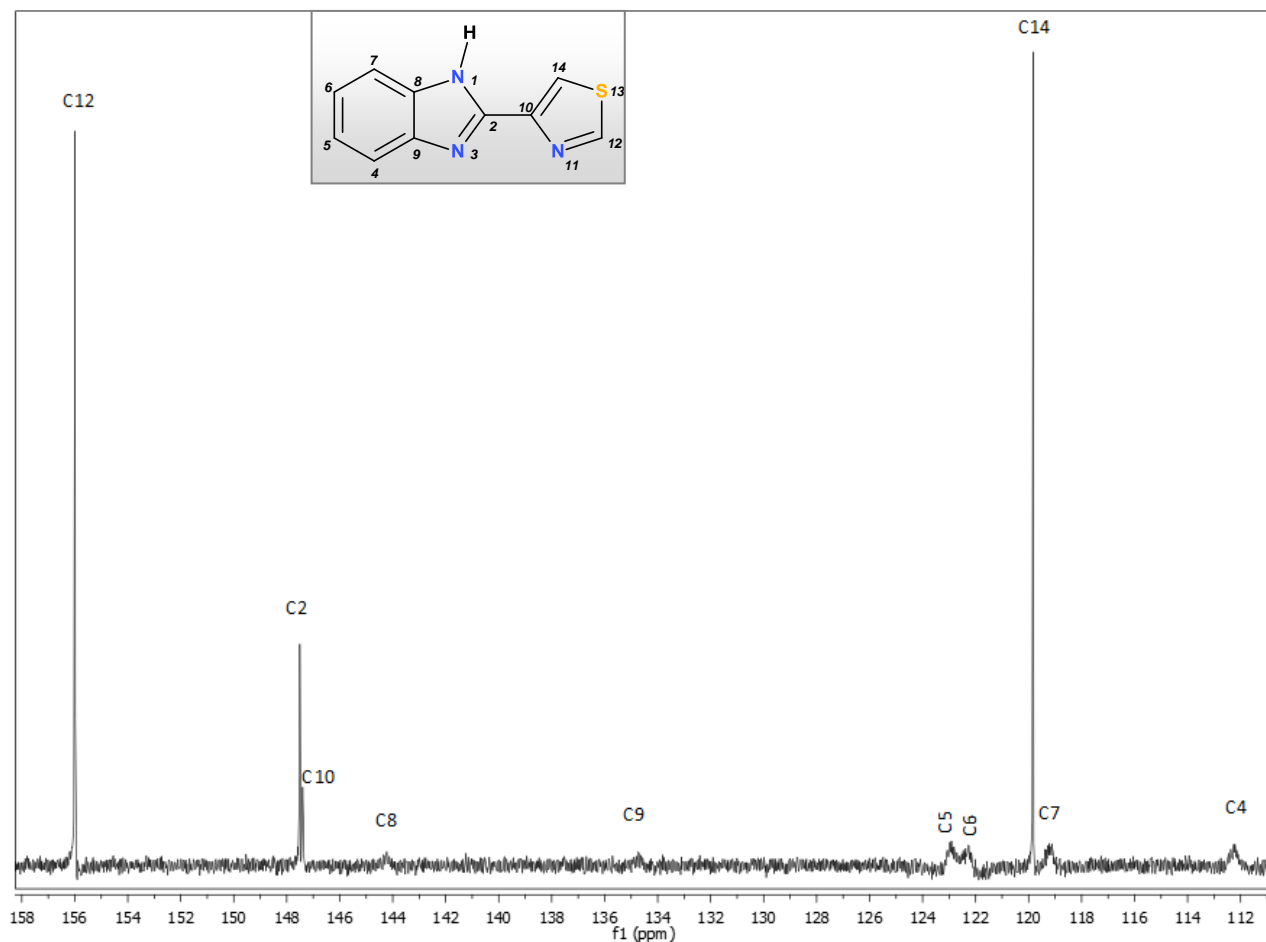


FIGURA 5.1.7. Espectro de ^{13}C -RMN en d_6 -DMSO a temperatura ambiente.

➤ Propiedades ópticas

- Espectro de absorción (técnica de reflectancia difusa)

Se adquirió el espectro electrónico del tiabendazol, el cual muestra una banda ancha centrada en 330 nm, la cual se asigna a las transiciones mismas del ligante.

- Espectro de emisión

Se obtuvo el espectro de emisión del tiabendazol en estado sólido a temperatura ambiente, excitando a una $\lambda = 330$ nm; el cual nos muestra que el ligante es un material luminiscente.

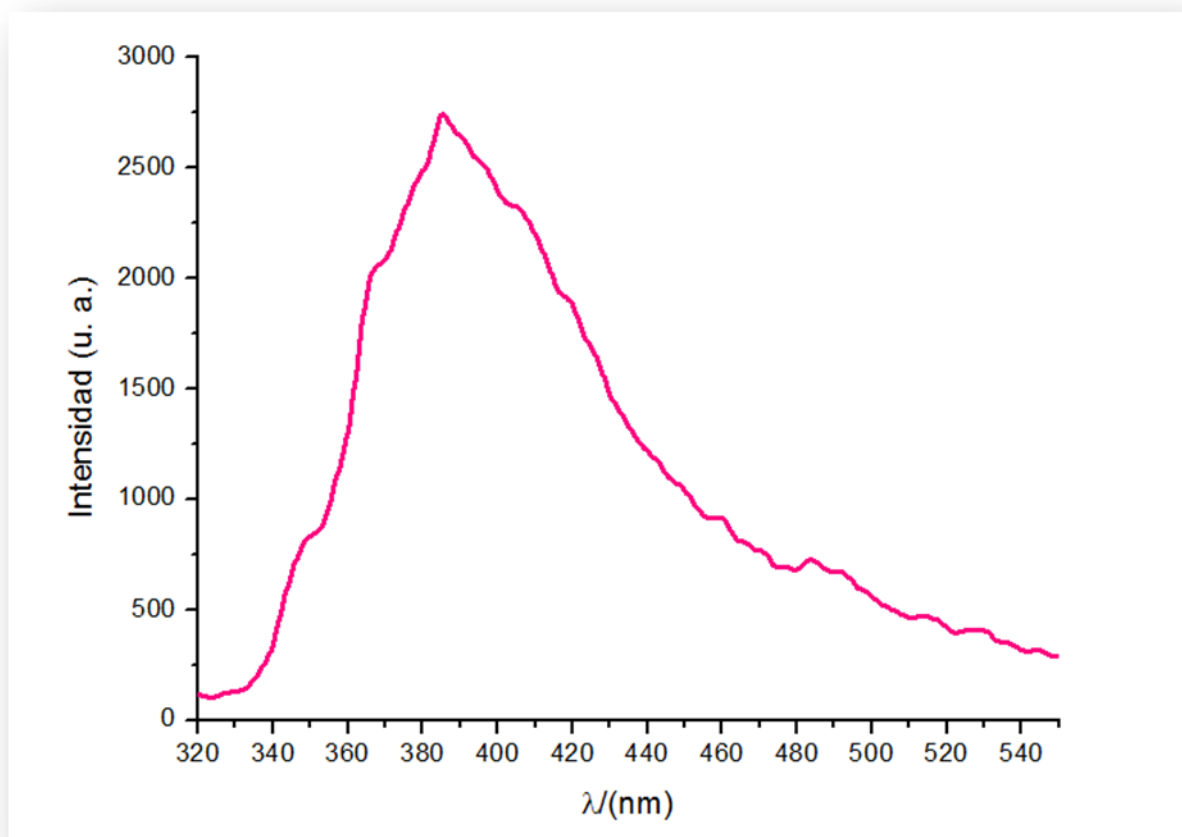


FIGURA 5.1.8. Espectro de emisión del 4tb en estado sólido.

➔ **Ligante tris(2- bencimidazolil-metil)amina, ntb**

Esta molécula bencimidazólica (figura 5.1.9) es un ligante trípede, coordinándose al metal a través de los 4 átomos de nitrógeno, protegiendo al centro metálico de las moléculas de disolventes orgánicos. En este caso es importante mencionar esta característica, ya que los disolventes que tienen grupos *OH*, generalmente presentan vibraciones de alta energía, que tienen la capacidad de apagar los

estados excitados del metal, impidiendo que se lleve a cabo la transferencia de energía (luz) entre el ligante y el metal. El ntb presenta un equilibrio tautomérico en el protón del anillo imidazólico, que se encuentra deslocalizado entre N1 y N3, este equilibrio es eliminado al llevarse a cabo la coordinación con el lantánido.

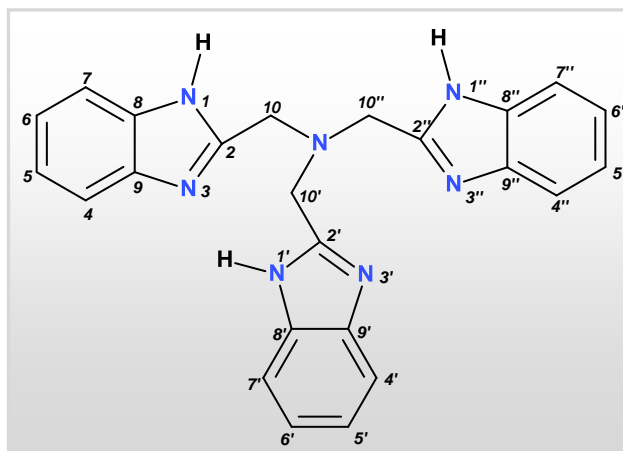


FIGURA 5.1.9. Estructura del ntb.

➤ Espectroscopía de FT-IR

En el espectro de infrarrojo del ligante tris-bencimidazólico se observan las principales vibraciones para esta molécula orgánica en 3110 cm^{-1} ($\nu\text{ N-H}$), 1592 cm^{-1} ($\nu\text{ C=N} + \nu\text{ C=C}$), 1434 cm^{-1} ($\delta\text{ N-H}$) y en 738 cm^{-1} ($\delta\text{ C-H}$).

➤ *Resonancia magnética nuclear de ¹H del ntb*

Para obtener el espectro de ¹H-RMN, se pesaron 5 mg del ligante y se disolvieron en 1 mL de d₆-DMSO a temperatura ambiente. En la siguiente tabla se presentan los resultados obtenidos.

Tabla 5.1.5. Datos del espectro de ¹H del ntb

#H	H1	H4	H5, H6	H7	H10
<i>δ (ppm)</i>	12.45	7.60	7.17	7.52	4.14
<i>Multiplicidad</i>	s (ancho)	d	m	d	s (fino)
<i>Integración</i>	1.00	1.00	2.11	0.93	2.03

El espectro de ¹H-RMN del ntb a temperatura ambiente demuestra la presencia del equilibrio tautomérico del protón imidazólico, lo cual hace equivalentes, en ambiente químico a los protones *H4-H7* y *H5-H6*. A continuación se muestra el espectro en la figura 5.1.10.^[22]

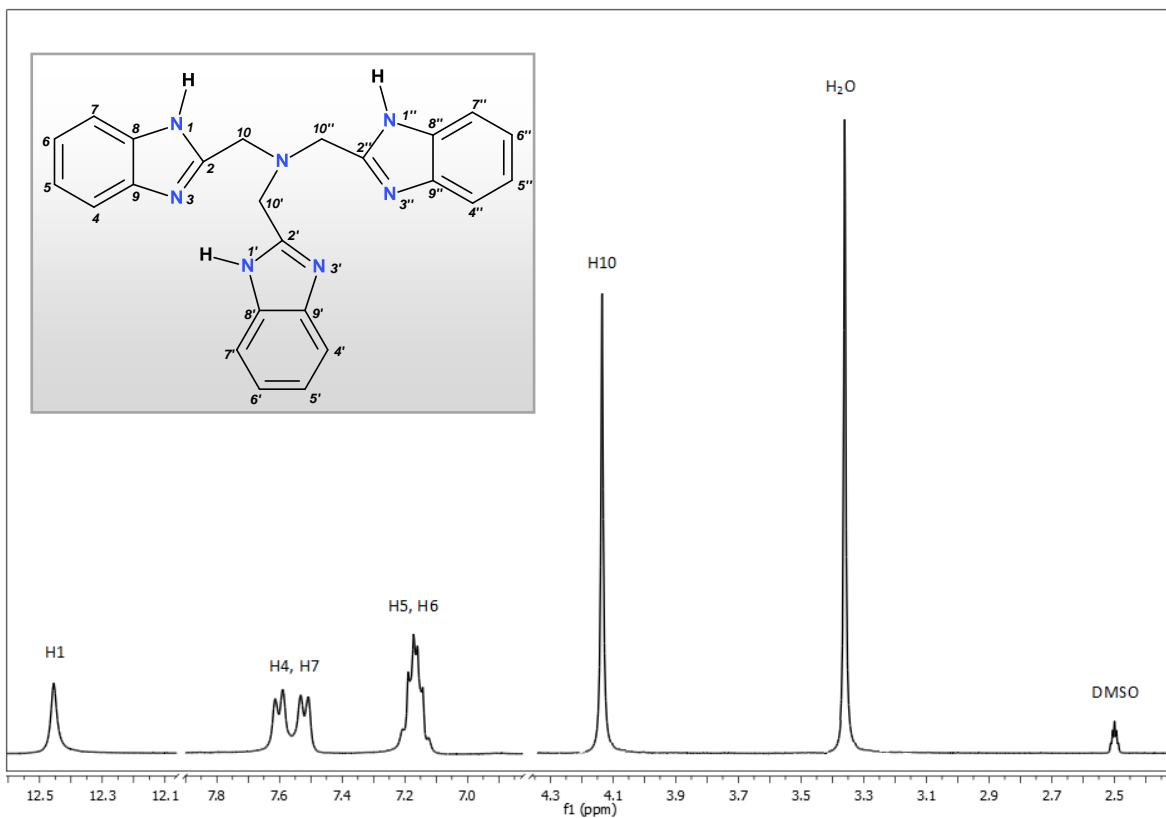


FIGURA 5.1.10. Espectro de ^1H -RMN del ntb en d_6 -DMSO a temperatura ambiente.

➤ *Resonancia magnética nuclear de ^{13}C del ntb*

Los datos espectroscópicos obtenidos para este ligante se presentan en la tabla 5.1.6, donde se especifican los desplazamientos químicos de cada uno de los carbonos presentes en la molécula de ntb.

Tabla 5.1.6. Datos del espectro de ^{13}C -RMN del ntb

#C	C2	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
δ (ppm)	152.8	111.9	122.6	121.8	119.2	143.8	134.8	52.1

A continuación se presenta el espectro de ^{13}C del ligante tris-bencimidazólico en la figura 5.1.11, donde podemos observar a campo alto los metilenos presentes en la molécula orgánica. Observamos sólo 8 señales en el espectro, debido a que la molécula es simétrica.

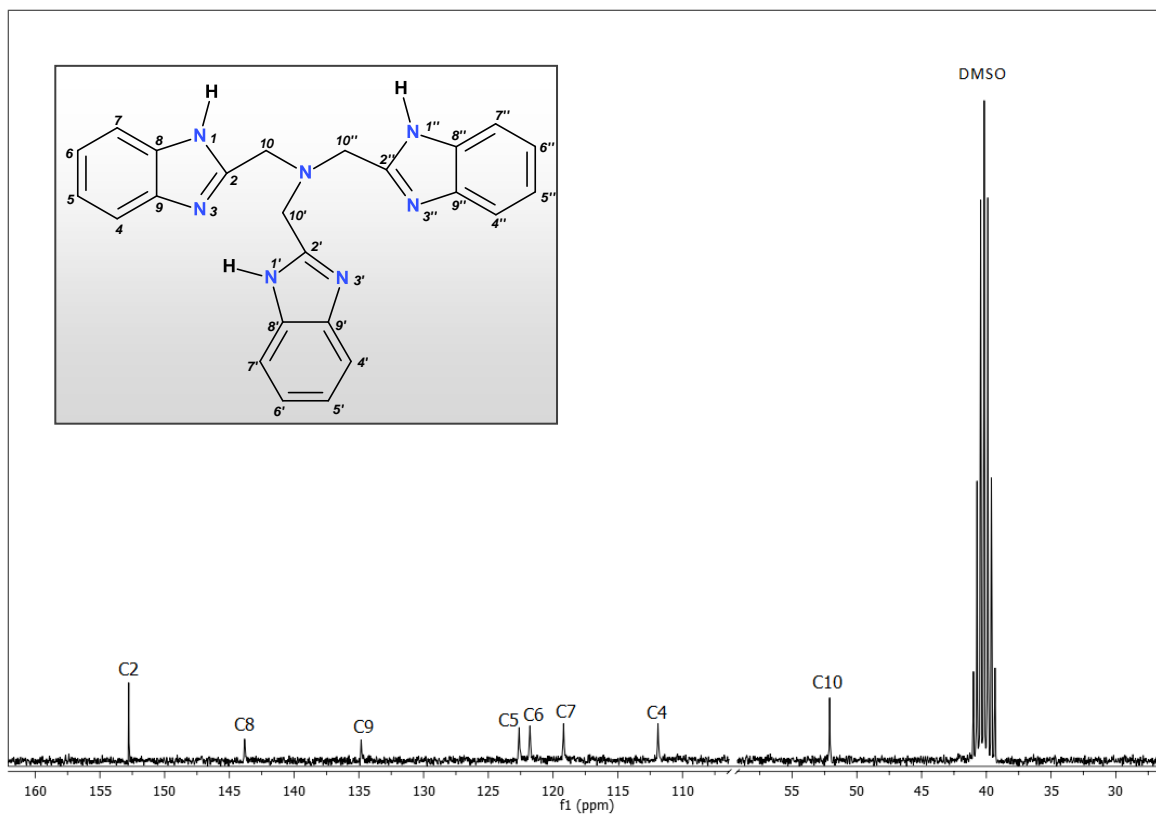


FIGURA 5.1.11. Espectro de ^{13}C -RMN del ligante ntb en d_6 -DMSO a temperatura ambiente.

➤ Propiedades ópticas

- Espectro de absorción (técnica de reflectancia difusa)

Se obtuvo el espectro electrónico del ntb en estado sólido, el cual muestra una banda centrada en 290 nm.

Una vez registrada la longitud de onda de máxima absorción, se procedió a adquirir el espectro de emisión para este ligante trípode.

- Espectro de emisión

El espectro de emisión del ntb se obtuvo en estado sólido a temperatura ambiente, excitando a una $\lambda = 290$ nm , ver figura 5.1.12.

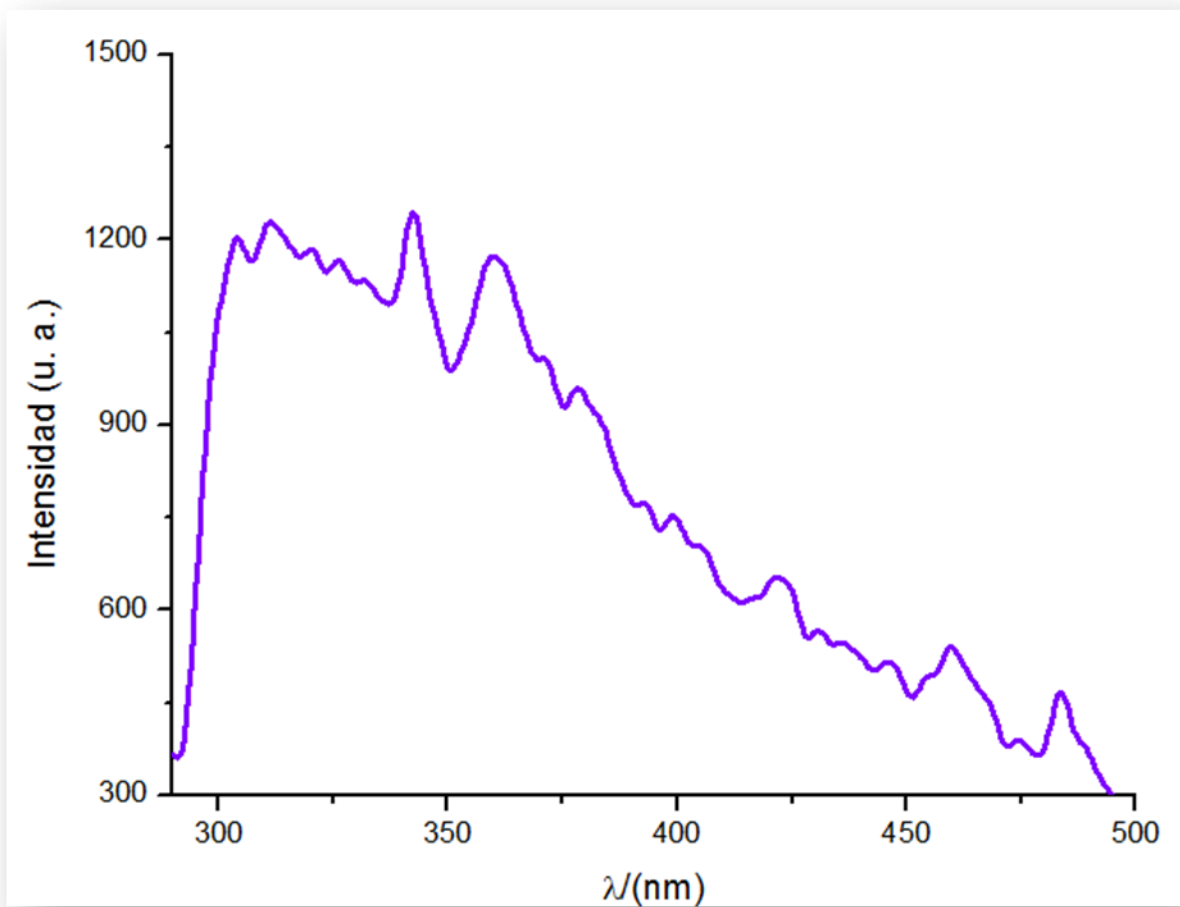


FIGURA 5.1.12. Espectro de emisión del ntb en estado sólido a temperatura ambiente.

5.2. COMPUESTOS CON EUROPIO

A continuación presentaremos los resultados obtenidos para cada uno de los compuestos de coordinación aislados en forma de tablas y los espectros de FT-IR, RMN de ^1H y ^{13}C , de emisión y excitación, serán mostrados sólo los más representativos.

5.2.1. Compuestos de coordinación con Eu(III) y 2pb

Se aislaron 3 complejos mediante la variación del disolvente, para ello se utilizó CH_3CN , CH_3COCH_3 y $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, en cada reacción se disolvieron por separado 3 mmol de ligante y 1 mmol de la sal metálica, ambas disoluciones fueron mezcladas y trasvasadas a un matraz bola, observándose la aparición inmediata de un precipitado de color blanco en las tres reacciones, la mezcla de reacción fue calentada a reflujo durante 24h. Los resultados de los análisis elementales (presentados en el capítulo 4) nos indican que se coordinaron 2 moléculas de ligante con el centro metálico.

La caracterización de estos complejos se llevó a cabo mediante análisis elemental, espectroscopía de FT-IR, resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C .

Se estudiaron las propiedades luminiscentes de estos complejos en estado sólido a temperatura ambiente y se midió el momento magnético efectivo usando la técnica de EVANS para los complejos aislados con el ligante 2pb, para el resto de los compuestos utilizamos el método de Gouy. Los 3 complejos sintetizados mostraron una alta solubilidad en DMSO, DMF y moderada en CH₃OH. Por esta razón se realizaron los experimentos de RMN en d₆-DMSO.

➤ *Espectroscopía de FT-IR*

Se presenta una tabla que resume las principales vibraciones comparándolas con las vibraciones del ligante libre.

Tabla 5.2.1.1. Vibraciones representativas de manera comparativa

Vibración (cm⁻¹)	ν N-H	ν C=N + ν C=C	δ N-H	δ C-H
2pb	3057	1593	1440	741
1) [Eu(NO₃)₃(2pb)₂]CH₃CN	3237	1602	1468	750
2) [Eu(NO₃)₃(2pb)₂]CH₃COCH₃	3232	1600	1463	747
3) [Eu(NO₃)₃(2pb)₂]CH₃CH₂OH	3260	1601	1454	747

Observamos una tendencia marcada de desplazamiento de las vibraciones a mayor número de onda, es decir, a mayor energía. Esto es contrario a lo que se esperaría observar después de la coordinación del centro metálico. Pero el que no veamos un desplazamiento a menor energía se explica de la siguiente forma:

El ligante 2pb, presenta un equilibrio tautomérico en el protón imidazólico, lo que conlleva a que el doble enlace entre el carbono y el nitrógeno que no tiene un protón unido se encuentre deslocalizado. Al ocurrir la coordinación, dicho equilibrio se pierde, dado que el europio se enlaza por el nitrógeno no protonado, y por ende el carácter de doble enlace entre el nitrógeno imidazólico y el carbono aumenta, la constante de fuerza también; desplazando las vibraciones hacia mayor energía.^[22]

Mediante esta técnica fue posible identificar a los nitratos unidos al ion metálico en forma covalente, los cuales actúan de manera bidentada, ya que observamos las vibraciones características de este grupo funcional. Los materiales sintetizados sólo poseen un tipo de nitrato, debido a que no se observaron las bandas representativas de los nitratos iónicos en 1380 , 820 y 720 cm^{-1} , demostrando que los 3 nitratos se encuentran formando parte de la esfera de coordinación.^[23]

➤ *Resonancia magnética nuclear de ¹H*

Para obtener el espectro de ¹H-RMN a temperatura ambiente, se disolvieron 5 mg del complejo en 0.75 mL de d₆-DMSO.

En la tabla 5.2.1.2 se presentan los resultados espectroscópicos de manera comparativa con el ligante libre para los complejos

Tabla 5.2.1.2. Desplazamientos químicos de los complejos 1, 2 y 3 frente al ligante 2pb

Compuesto	# H	H1	H5, H6	H4, H7	H12	H13	H14	H15
2pb	<i>δ</i> (ppm)	13.05	7.19	7.50	8.69	7.68	7.96	8.29
	<i>Integración</i>	0.77	2.20	2.03	1.00	1.00	0.96	1.00
	<i>Multiplicidad</i>	s(fino)	m	m	d	d	t _d	d _t
[Eu(NO₃)₃(2pb)₂]CH₃CN	<i>δ</i> (ppm)	13.23	7.37	7.67	8.88	7.84	8.15	8.47
	<i>Integración</i>	0.81	2.15	2.05	1.00	0.95	1.06	0.92
	<i>Multiplicidad</i>	s(ancho)	m	m	d	d	d _t	d
[Eu(NO₃)₃(2pb)₂]CH₃COCH₃	<i>δ</i> (ppm)	13.21	7.35	7.65	8.85	7.81	8.11	8.44
	<i>Integración</i>	1.00	2.33	2.36	1.12	1.09	1.13	1.08
	<i>Multiplicidad</i>	s(ancho)	t(ancho)	t(ancho)	s(ancho)	d(ancho)	t(ancho)	d(ancho)
[Eu(NO₃)₃(2pb)₂]CH₃CH₂OH	<i>δ</i> (ppm)	13.06	7.20	7.50	8.71	7.67	7.98	8.31
	<i>Integración</i>	1.00	2.29	2.20	1.13	1.10	1.16	1.10
	<i>Multiplicidad</i>	s(fino)	d(ancho)	d(ancho)	s(ancho)	s(ancho)	m(ancho)	t(ancho)

NOTA: s (singulete), m (multiplete), d (doblete), t (triplete), t_d (triplete dobleteado), d_t (doblete tripleteado).

De la tabla anterior, se observan diferencias entre los desplazamientos químicos del ligante complejado y el ligante libre, corroborando que la coordinación de la molécula bencimidazólica se ha llevado a cabo. La resolución del espectro se pierde en todas las señales, debido a la presencia del centro metálico paramagnético.

Los espectros se obtuvieron de dos maneras diferentes:

- a) Para los compuestos 1 y 2: Se utilizó un tubo coaxial (ver figura 5.2.1.1), en donde fue colocada la disolución paramagnética en el tubo interno y en el externo fue colocado solamente el disolvente deuterado (DMSO). Otro dato importante es que los espectros se tomaron de manera inmediata a la preparación de la muestra.
- b) Para el complejo 3: Se preparó la muestra y se dejó varios días en espera de ser tomado el espectro, utilizando un tubo de RMN normal.

A estas condiciones de preparación de muestras y registro de los espectros se atribuyen las diferencias tan importantes que observamos en los desplazamientos químicos del compuesto 1 y 2.

A continuación se presentará una tabla de los desplazamientos químicos propios del disolvente de solvatación en cada uno de los compuestos aislados.^[25]

Tabla 5.2.1.3. Desplazamientos químicos de los disolventes de solvatación en los complejos 1, 2 y 3

Compuesto	δ (ppm)	δ (ppm)
	Experimental	Teórico
1) $[Eu(NO_3)_3(2pb)_2]CH_3CN$	CH ₃ , s (2.13)	CH ₃ , s (2.07)
2) $[Eu(NO_3)_3(2pb)_2]CH_3COCH_3$	CH ₃ , s (2.19)	CH ₃ , s (2.09)
3) $[Eu(NO_3)_3(2pb)_2]CH_3CH_2OH$	CH ₃ , t (1.02); CH ₂ , c (3.41); OH, s (4.32)	CH ₃ , t (1.06); CH ₂ , c (3.44); OH, s (4.63)

NOTA: s(singulete), t(triplete), c(cuadruplete).

En la tabla anterior se aprecian pequeños cambios en los desplazamientos químicos de las señales características de los disolventes, éstas se deben al cambio de equipo, en la referencia 23, se utilizó un instrumento Bruker DPX-300 (300 MHz), y nosotros los registramos en un instrumento VARIAN VNMRS (400 MHz). Con base en este análisis se propone que las moléculas de disolvente no se encuentran formando parte de la esfera de coordinación del ion lantánido.

➤ *Resonancia magnética nuclear de ¹³C*

En la siguiente tabla se muestran los desplazamientos químicos, para cada uno de los carbonos presentes en la molécula orgánica en el espectro de ¹³C-RMN del complejo 3 en d₆-DMSO, el cual muestra picos con intensidades muy bajas en comparación con el ligante libre.

Tabla 5.2.1.4. Desplazamientos químicos en ppm del espectro de ^{13}C -RMN del complejo 3 comparados con el ligante libre.

Compuesto	C-2	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-12	C-13	C-14	C-15
2pb	151.2	112.6	125.2	123.6	119.8	144.4	135.4	149.02	149.9	121.9	138.0	122.4
3	151.1	112.4	125.1	123.5	119.7	144.2	135.3	148.9	149.8	121.8	138.0	122.3

Observamos diferencia entre los desplazamientos químicos del complejo y el ligante libre, lo cual nos demuestra que el lantánido ha recibido las moléculas de ligante en su esfera de coordinación. En el espectro se observan dos señales correspondientes al metilo y al metileno de la molécula de etanol en 19.0 ppm y en 56.4 ppm respectivamente^[25], lo cual corrobora el hecho de que el disolvente se encuentra fuera de la esfera de coordinación interna.

➤ *Propiedades ópticas*

- Espectros de absorción (técnica de reflectancia difusa)

Los espectros electrónicos de los 3 complejos, muestran una banda centrada en 370 nm, esta señal la asociamos con las transiciones propias del ligante. No esperamos encontrar transiciones *f-f*, debido a que son débiles comparadas con

las del cromóforo. En la siguiente figura se muestra el espectro electrónico para el compuesto 3.

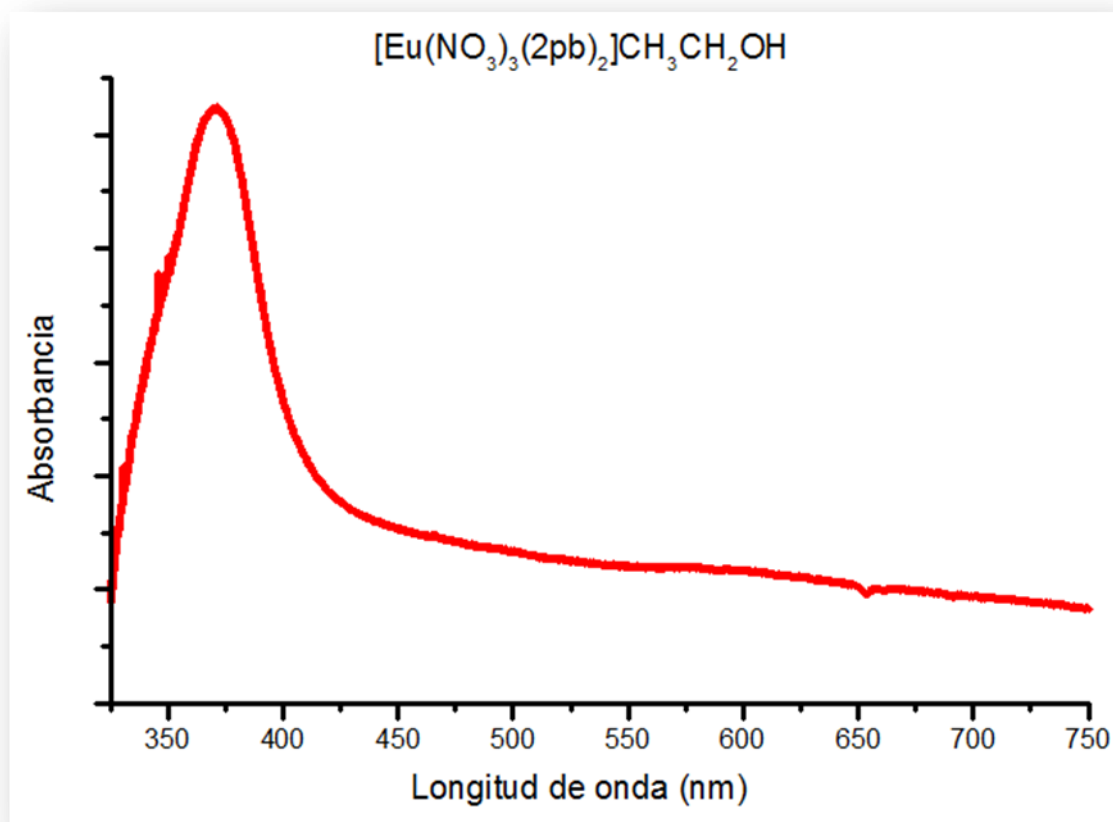


FIGURA 5.2.1.1. Espectros de absorción de UV-Vis por el método de reflectancia difusa para el compuesto $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(2\text{pb})_2]\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, (3).

Una vez obtenidos los máximos de los espectros de absorción, se procedió a excitar a los materiales en esa longitud de onda ($\lambda = 360 \text{ nm}$) para registrar los espectros de emisión.

- Espectros de emisión

Se obtuvieron los espectros de emisión de los complejos 1, 2 y 3 en estado sólido a temperatura ambiente. Se calculó mediante un análisis de decaimiento exponencial de primer orden los tiempos de vida media.

Se intentó estudiar las propiedades luminiscentes de los materiales en disolución, pero al ser solubles en disolventes polares y coordinantes, el disolvente apagaba la luminiscencia de éstos, y por lo tanto no se obtuvo un espectro de emisión bajo estas condiciones. Los disolventes utilizados fueron DMSO, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ y CH_3OH . Por esta razón sólo se estudió la luminiscencia de los compuestos en estado sólido, siendo este estado de la materia el que presenta una amplia gama de aplicaciones en la ciencia de materiales.

En los espectros de emisión en estado sólido se observan las bandas características para el Eu(III) , a continuación discutiremos el espectro del complejo (1), ya que en los 3 compuestos aislados se obtuvo el mismo tipo de espectro de emisión.

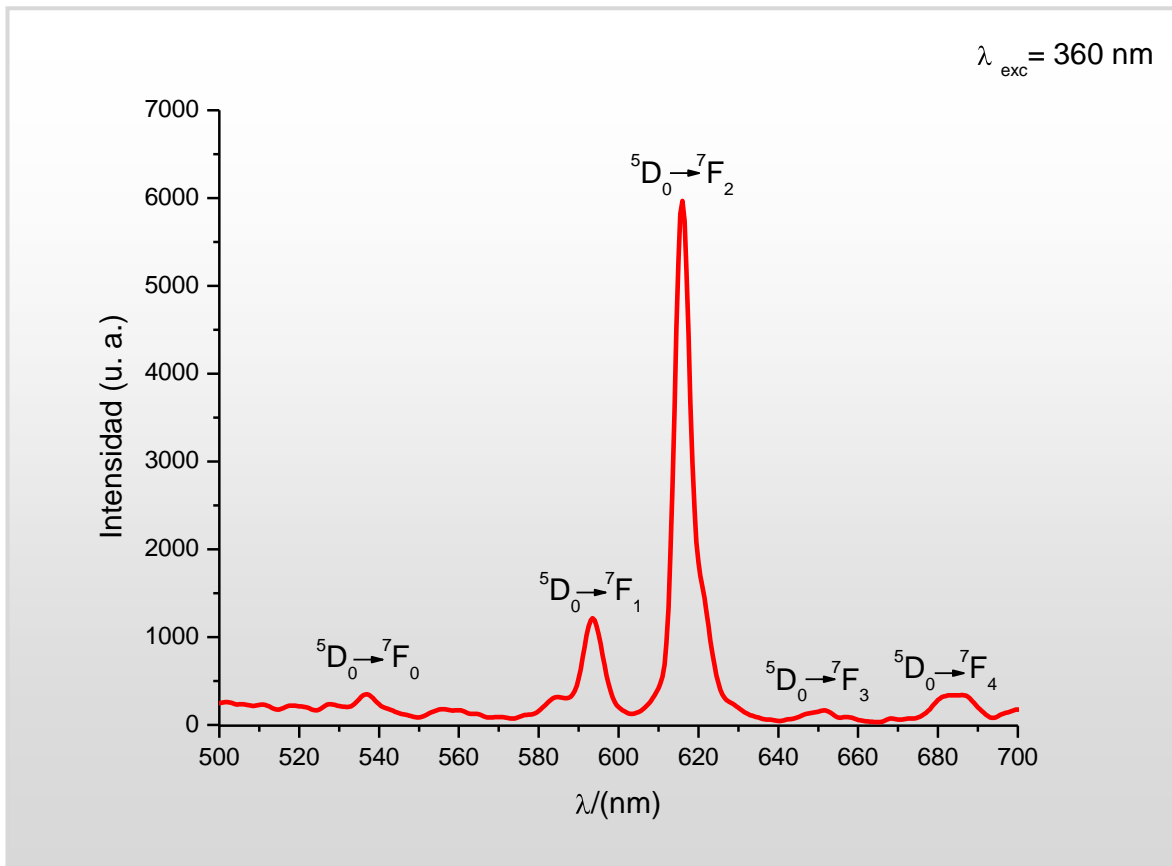


FIGURA 5.2.1.2. Espectro de emisión $[Eu(NO_3)_3(2pb)_2]CH_3CN$.

Este espectro se obtuvo a una longitud de onda de excitación de 360 nm, se aprecian 5 bandas características (537, 594, 616, 652 y 684 nm), las cuales pueden ser asignadas a las transiciones $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ y $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$, respectivamente, donde la banda asignada a $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ es la más intensa del espectro. La observación de estas bandas claramente nos indica que el Eu(III) se encuentra en un sitio de baja simetría, y se observan estas transiciones debido a la mezcla de estados electrónicos de paridad opuesta a través de términos impares en el campo cristalino provisto por el ambiente alrededor del ion Ln(III).^[26]

La luminiscencia roja característica de las bandas de emisión ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ del Eu(III) se observó en los complejos en estado sólido, en la siguiente figura mostramos la fotografía tomada en el porta muestras donde se llevaron a cabo los estudios de emisión, en los tres compuestos observamos luminiscencia similar a una longitud de onda de excitación de 365 nm.



FIGURA 5.2.1.3. Luminiscencia de los compuestos 1, 2 y 3.

En la siguiente tabla presentamos los valores en nm de las transiciones electrónicas del Eu(III) en los complejos 1, 2 y 3.

Tabla 5.2.1.5. Datos de los espectros de emisión

<i>nm</i>	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$
1	536	593	616	651	684
2	537	594	615	652	683
3	537	594	616	652	684

NOTA: La transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ es la más intensa.

En ninguno de los tres espectros se observa la luminiscencia del ligante 2pb, lo cual nos indica que es buen candidato para llevar a cabo la transferencia de energía (luz) al ion lantánido.

Los tiempos de vida media se calcularon mediante el ajuste de los datos espectroscópicos a un decaimiento exponencial de primer orden. En la tabla 5.2.1.6 se muestran los valores calculados en ms.

Tabla 5.2.1.6. Tiempos de vida media de los complejos 1, 2 y 3

Compuesto	τ (ms)
1	1.29
2	1.30
3	1.21

Los valores son similares entre los compuestos 1 y 2, el valor menor fue para el complejo 3, esto se explica por la presencia de la molécula de etanol en el compuesto. Se ha mencionado anteriormente que la vibración –OH proveniente de las moléculas de agua o de disolvente orgánicos, como el etanol, es de alta energía y es capaz de apagar los estados excitados de los lantánidos, impidiendo que se lleve a cabo la transferencia de energía entre el ligante y el metal.

Se obtuvo el espectro de excitación (utilizando $\lambda = 615$ nm y el espectrofotómetro en el modo de excitación) de cada uno de los 3 complejos, mediante el monitoreo de la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, la cual es la más intensa en los 3 casos, a continuación se presenta el espectro de excitación del complejo 1. Como resultado se obtiene el espectro de emisión del ligante 2pb, lo cual demuestra que en estado sólido el compuesto de coordinación existe.

Se aprecian las transiciones intraconfiguracionales del Eu(III) en 398 nm y 467 nm, las cuales se atribuyen a ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ y ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ respectivamente.^[17]

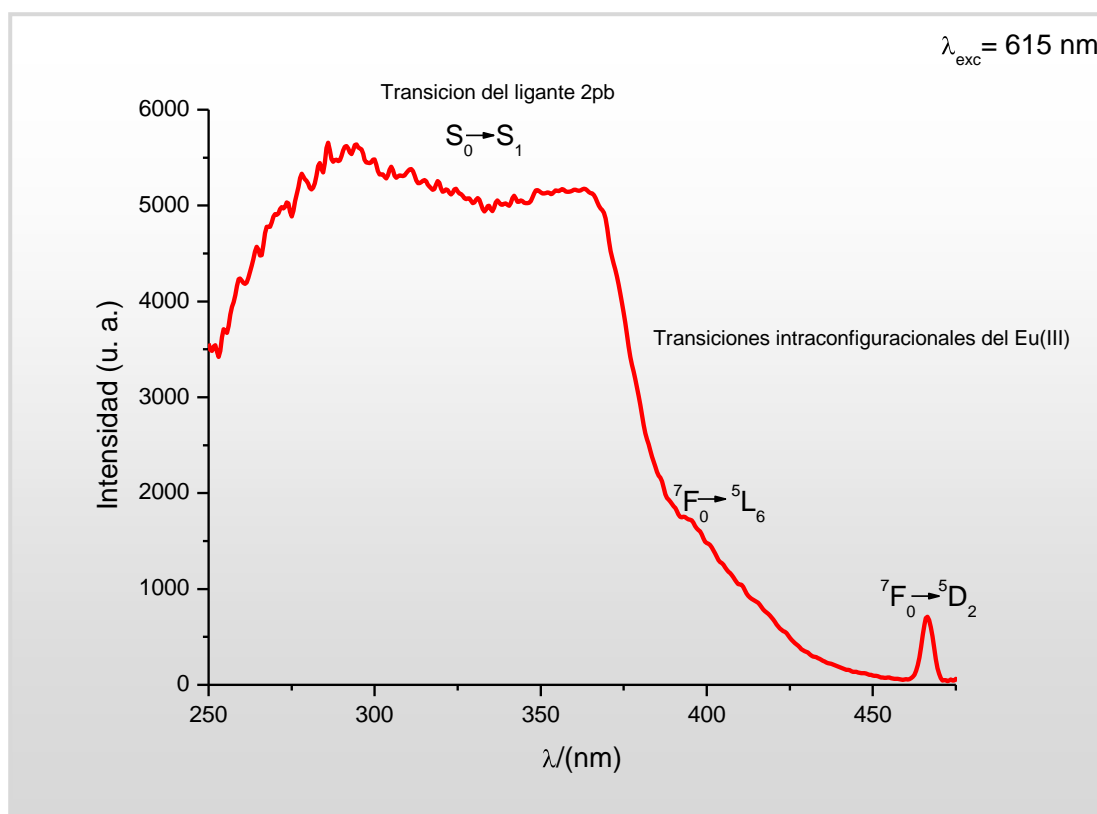


FIGURA 5.2.1.4. Espectro de excitación en estado sólido a temperatura ambiente del complejo 1.

El espectro de emisión fue optimizado colocando la lámpara en el modo de fosforescencia, lo cual permite que sólo aquellas moléculas, que presenten un largo tiempo de vida media, puedan ser captadas por el equipo, es decir, usando el espectrofotómetro en esta modalidad, eliminamos la emisión del ligante, la cual no se observa en los 3 casos, pero se llevó a cabo el experimento para realizar una comparación.

No se aprecia la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ en el espectro, pero las otras 4 transiciones se observan. El espectro mejora en cuanto al suavizado y definición. A continuación se muestra el espectro optimizado para el complejo 1.

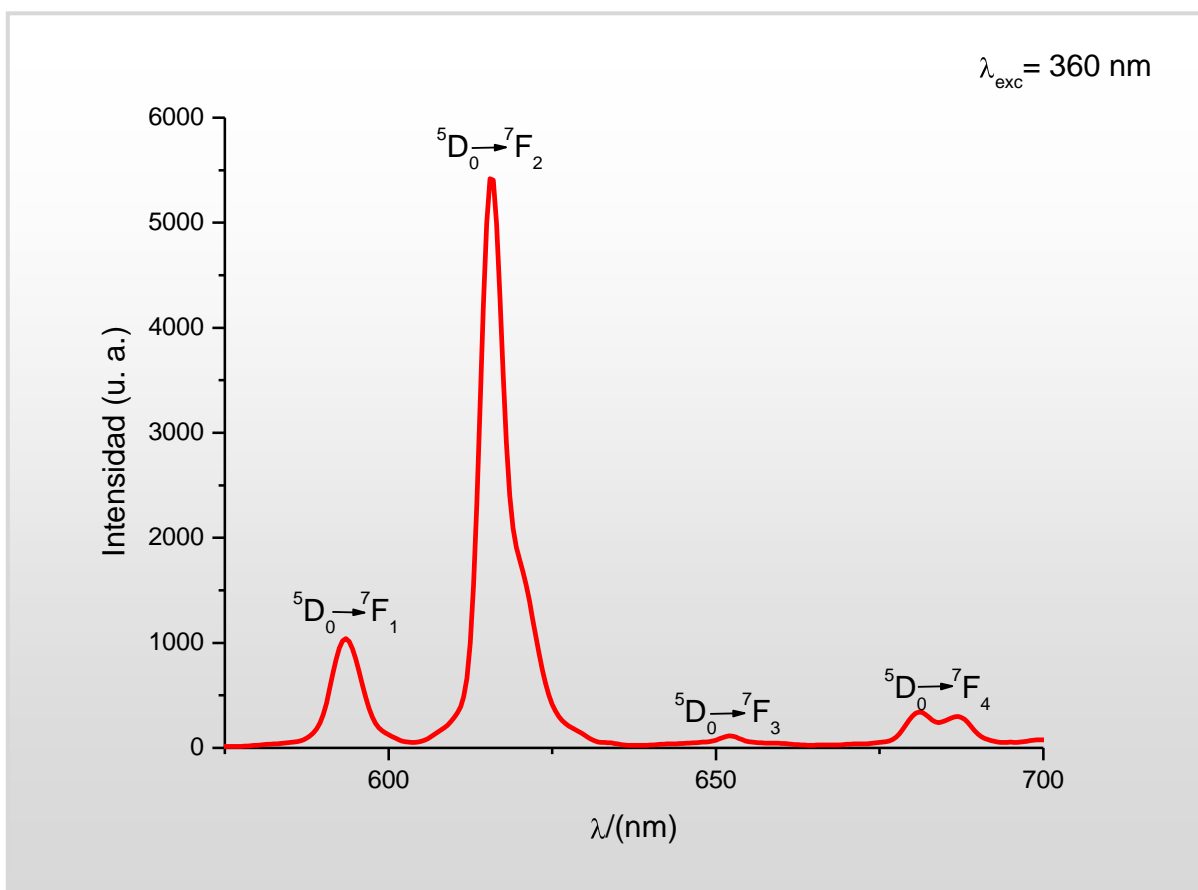


FIGURA 5.2.1.5. Espectro de emisión en modo fosforescente del complejo 1.

➤ *Momento magnético efectivo*

Se determinó el momento magnético efectivo por el método de EVANS, debido a que los compuestos aislados muestran electricidad estática haciendo casi imposible empacar la muestra en los tubos de cuarzo, procedimiento necesario para llevar la medición utilizando el método de Gouy.

El método de EVANS se basa en la diferencia entre los desplazamientos químicos del disolvente causado por la presencia de especies paramagnéticas. Es posible conocer el momento magnético efectivo de la especie paramagnética y determinar la cantidad de electrones desapareados que se tiene en la muestra.^[27]

En la figura 5.2.1.6 se muestra el espectro de RMN de ¹H del complejo 3, donde nos enfocaremos en la ventana espectral que muestra únicamente las señales del DMSO-d₆. Para obtener este espectro fue necesario utilizar un tubo coaxial; en el tubo interno fue colocada la disolución que contenía al complejo, en el tubo soporte se colocó solamente al disolvente. El espectro muestra una diferencia considerable entre los desplazamientos químicos del DMSO y la disolución del complejo. La fórmula utilizada para el cálculo de X_M es la siguiente:

$$X_M = (477)(\Delta\nu / Q\nu_1 C) \quad (1)$$

$\Delta\nu$: diferencia en Hz de desplazamiento químico

ν_1 : frecuencia en Hz del equipo (400 MHz)

C : concentración (M)

Q : Tipo de magneto (2, superconductor)

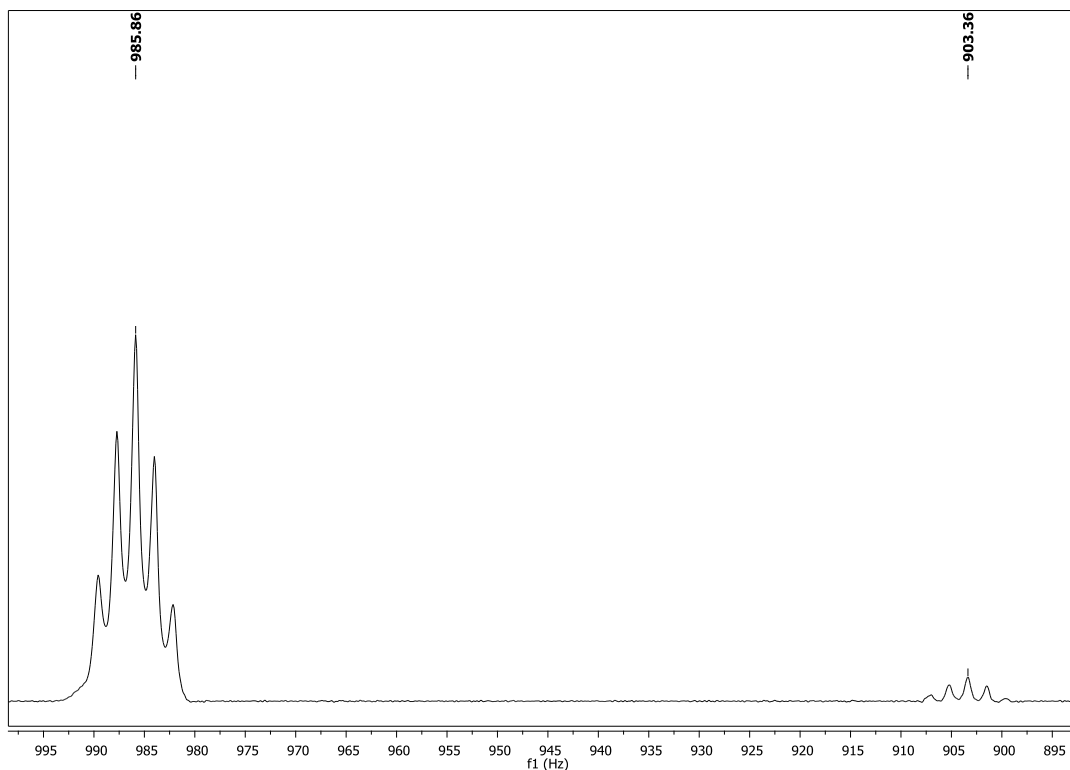


FIGURA 5.2.1.6. Espectro de RMN de ^1H para la determinación del momento magnético efectivo del complejo 3.

La siguiente tabla resume los resultados obtenidos para los tres compuestos de coordinación.

Tabla 5.2.1.7. Datos para el cálculo de X_M

Compuesto	$C / (M)$	$\Delta\nu / (Hz)$	X_M	$T / (K)$
1	7.98×10^{-3}	64.05	4.90×10^{-3}	299
2	6.78×10^{-3}	53.18	4.68×10^{-3}	299
3	9.99×10^{-3}	82.53	4.93×10^{-3}	293

Hasta el momento hemos calculado la susceptibilidad magnética molar, pero a este valor le tenemos que hacer las correcciones diamagnéticas, para ello utilizamos las tablas de la referencia 25, y se calculó el momento magnético efectivo utilizando:

$$\mu_{ef} = (2.84) (X_M \cdot T)^{1/2} \quad (2)$$

En la tabla siguiente se muestran los valores de los μ_{ef} en MB para los tres complejos. Estos valores concuerdan con lo informado en la literatura, indicando que se tienen 6 electrones desapareados en el sistema, por lo tanto el estado de oxidación del metal no fue afectado.^[28]

Tabla 5.2.1.8. Valores de los momentos magnéticos efectivos de los compuestos 1, 2 y 3

Compuesto	1	2	3
μ_{ef} (M. B.)	3.55	3.48	3.53

5.2.2. Compuestos de coordinación con Eu(III) y 4tb

Se sintetizaron dos complejos, disolviendo por separado la sal metálica y el ligante en la relación estequiométrica 1:3 metal-ligante, utilizando acetona y etanol como

medio de reacción. Al mezclar ambas disoluciones se observó la inmediata aparición de un precipitado de color blancuzco en ambas disoluciones, al finalizar el tiempo de 24 h, se aisló un precipitado de color blanco cuya fórmula mínima corresponde con $[Eu(NO_3)_3(4tb)_2]CH_3COCH_3$, por otro lado en la reacción en etanol se obtuvo un precipitado de color amarillo pálido correspondiente a $[Eu(NO_3)_3(4tb)_2]CH_3CH_2OH \cdot H_2O$.

➤ Espectroscopía de FT-IR

Se obtuvieron los espectros de infrarrojo de los compuestos y el ligante libre, en la tabla 5.2.2.1 se muestran las principales vibraciones de una manera comparativa.^[22, 24]

Tabla 5.2.2.1. Vibraciones características de los compuestos 4 y 5

Vibración (cm^{-1})	ν N-H	ν C=N + ν C=C	δ N-H	δ C-H
4tb	3091	1579	1404	737
4) $[Eu(NO_3)_3(4tb)_2]CH_3COCH_3$	3157	1593	1457	745
5) $[Eu(NO_3)_3(4tb)_2]CH_3CH_2OH \cdot H_2O$	3230	1592	1443	744

Se observa el desplazamiento a mayor energía de las vibraciones principales del ligante, indicando que el tiabendazol tiene un comportamiento bidentado frente al Eu(III).

Se observan en el espectro las frecuencias características de los nitratos coordinados en 1296 cm^{-1} (ν_4), 1032 cm^{-1} (ν_2) y 815 cm^{-1} (ν_3), no es posible identificar la vibración ν_1 , debido a que se solapa con la vibración de $\delta N-H$ (1457 cm^{-1}) del ligante 4tb. Adicionalmente, no se encontraron bandas en 1380 , 820 y 720 cm^{-1} en el espectro de los complejos, lo cual nos indica la ausencia de grupos nitratos de tipo iónico en sus estructuras.^[23]

➤ *Resonancia magnética nuclear de 1H*

Se tomaron los espectros de RMN a temperatura ambiente y en d_6 -DMSO, en la tabla 5.2.2.3 se muestran los desplazamientos químicos, la multiplicidad así como los valores de integración de los dos complejos de manera comparativa con el ligante libre.

Se observan pequeños cambios en los desplazamientos químicos de los complejos en comparación con el ligante libre. Estos resultados nos demuestran que el ligante 4tb forma un enlace de coordinación con el europio, donde el enlace tiene tanto un componente covalente como electrostático, ya que las diferencias entre los valores de los desplazamientos químicos son relativamente pequeñas en

comparación con lo que se observa en los metales de transición, los cuales sabemos que tienen una química diferente a los lantánidos.

Tabla 5.2.2.3. Datos del espectro de ^1H -RMN de los compuestos 4 y 5 en d_6 -DMSO

Compuesto	#H	H1	H4,H7	H5,H6	H12	H14
4tb	δ (ppm)	12.92	7.54	7.17	9.29	8.40
	<i>Multiplicidad</i>	s(ancho)	s(ancho)	m	D	D
	<i>Integración</i>	1.00	1.83	1.98	1.06	0.99
$[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(4\text{tb})_2]\text{CH}_3\text{COCH}_3$	δ (ppm)	12.93	7.58	7.19	9.31	8.42
	<i>Multiplicidad</i>	s(ancho)	s(ancho)	s(ancho)	s(fino)	s(fino)
	<i>Integración</i>	1.00	2.06	2.17	1.04	1.00
$[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(4\text{tb})_2]\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	δ (ppm)	12.93	7.55	7.19	9.32	8.43
	<i>Multiplicidad</i>	s(ancho)	s(ancho)	s(ancho)	s(ancho)	s(ancho)
	<i>Integración</i>	1.00	1.98	2.05	0.84	0.77

NOTA: s (singulete), d (doblete), m (multiplete).

➤ *Resonancia magnética nuclear de ^{13}C*

Los espectros de RMN fueron tomados a temperatura ambiente utilizando $\text{d}_6\text{-DMSO}$ como disolvente. Los resultados comparativos con el ligante libre se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 5.2.2.4. Datos del espectro de ^{13}C en $\text{d}_6\text{-DMSO}$ de los complejos 4 y 5

Compuesto	C2	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C12	C14
4tb	147.5	119.2	122.3	122.9	119.8	144.2	134.7	147.4	156.0	112.3
4	147.5	119.2	122.2	123.0	119.8	144.2	134.7	147.4	156.0	112.2
5	147.5	119.2	122.8	122.4	119.8	----	----	147.4	156.0	112.3

Las diferencias de los desplazamientos químicos entre el ligante libre y los complejos son pequeñas. Cabe mencionar que los electrones que se encuentran en los orbitales f están más cercanos al núcleo, que aquellos que se encuentran en los orbitales $5s$ y $5p$, y estos electrones f se encuentran escudados por los electrones más externos, de esta manera no participan directamente en el enlace, haciendo independientes del ambiente a sus propiedades magnéticas y espectroscópicas.^[2] Las señales de los disolventes en el espectro de ^{13}C -RMN nos indican que éstos se encuentran como moléculas de solvatación.

➤ *Propiedades ópticas*

- Espectros de absorción (técnica de reflectancia difusa)

Se obtuvieron los espectros electrónicos de los dos compuestos sintetizados con Eu(III) y 4tb en estado sólido. Donde en ambos casos se observa una banda ancha centrada en 330 nm, la cual se atribuye a las transiciones propias del ligante. Para el compuesto $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(4\text{tb})_2]\text{CH}_3\text{COCH}_3$ se observa además un hombro en 390 nm aproximadamente. En la siguiente figura se muestra el espectro electrónico del complejo 4.

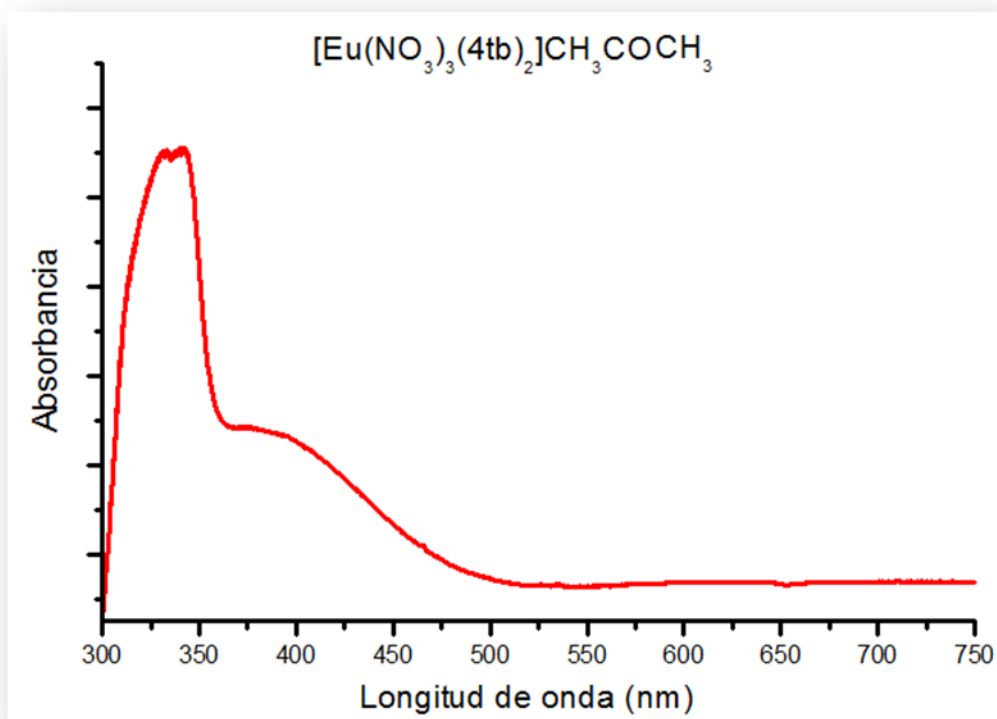


FIGURA 5.2.2.1. Espectro de absorción de UV-Vis para el compuesto 4.

Por lo cual el espectro de emisión del complejo 4 se registró utilizando una λ máxima de absorción de 330 nm.

- Espectros de emisión

De los complejos sintetizados con Europio y el ligante 4tb, el compuesto **$[Eu(NO_3)_3(4tb)_2]CH_3COCH_3$** mostró propiedades luminiscentes, se obtuvo el espectro de emisión en estado sólido a temperatura ambiente, bajo la excitación de 330 nm, utilizando la lámpara en modo fosforescente.

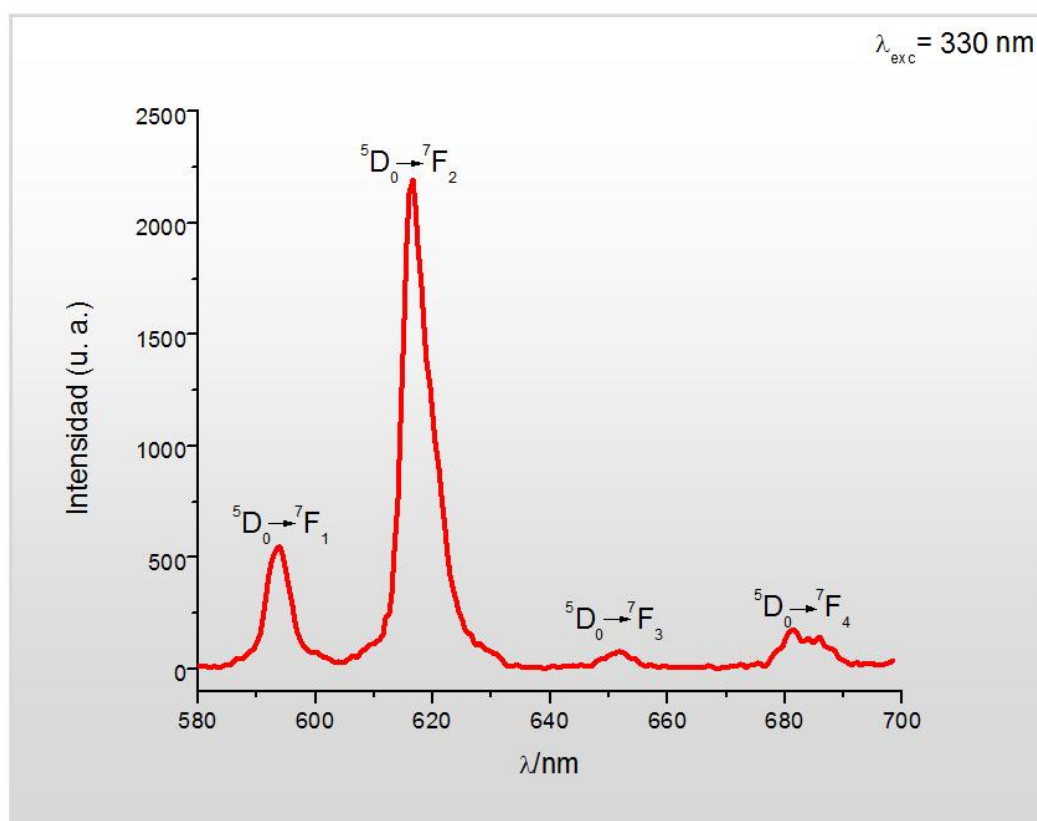


FIGURA 5.2.2.2. Espectro de emisión del complejo 4.

Para el complejo $[Eu(NO_3)_3(4tb)_2]CH_3COCH_3$, 4 bandas características en 594, 615, 652 y 683 cm^{-1} se observan en el espectro de emisión. Los cuales son atribuidos a las transiciones $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ y $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$, respectivamente. No se observa la emisión del ligante 4tb, el cual presenta una banda ancha centrada en 386 nm, bajo la excitación de 315 nm. De esta manera podemos deducir que el ligante 4tb es un candidato eficiente para absorber la energía y transferirla al ion europeo, basándonos en la ausencia de la emisión del ligante en el espectro de emisión del complejo 4. Es observable que la intensidad de la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ es más intensa que la $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, indicando que el ion no se encuentra en un sitio de coordinación centro-simétrico.^[17]

El espectro de excitación del complejo mostrado en la figura 5.2.2.3, muestra una banda ancha en 305 nm aproximadamente, asignada a la transición $S_0 \rightarrow S_1$ del ligante y algunas bandas estrechas en 396 y 467 nm, atribuibles a las transiciones intraconfiguracionales del Europio. La presencia de una banda ancha en el espectro de excitación es un indicativo de que hay transferencia de energía entre el ligante y el ion^[17]. Este espectro se adquirió en estado sólido a temperatura ambiente, mediante el monitoreo de la transición más intensa en el espectro de emisión del complejo 4, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, centrada en 615 nm.

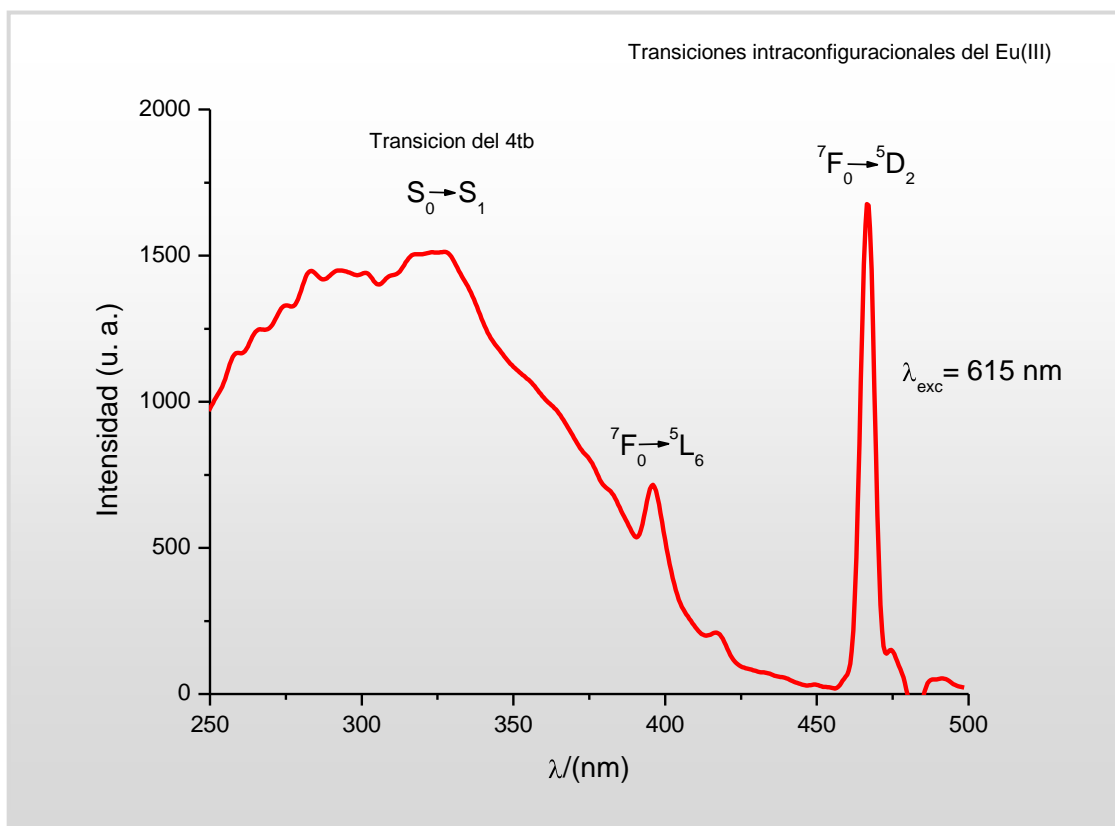


FIGURA 5.2.2.3. Espectro de excitación del compuesto 4.

Para finalizar el estudio de propiedades luminiscentes de este complejo, se llevó a cabo la medición del tiempo de vida media (ésta se realiza en el espectrofotómetro colocando la lámpara en el modo fosforescente, se varían los tiempos de adquisición y se obtiene una lectura de la intensidad de la fluorescencia. Es necesario utilizar la λ máxima de emisión y la λ máxima de absorción del compuesto), mediante el ajuste a una curva de decaimiento exponencial de primer orden. El resultado fue de 1.82 ms.

En la siguiente figura se muestra la fotografía del compuesto 4 bajo la excitación de la luz UV (365 nm).



FIGURA 5.2.2.4. Luminiscencia del complejo 4 bajo la lámpara UV.

Por otro lado el compuesto 5, cuya fórmula propuesta es: **$[Eu(NO_3)_3(4tb)_2]CH_3CH_2OH \cdot H_2O$** , no mostró propiedades luminiscentes, debido a que tenemos etanol y agua en la estructura, que apagan los estados excitados del ion lantánido, impidiendo de esta forma que se lleve a cabo la transferencia de energía del ligante orgánico al centro metálico.

➤ *Momento magnético efectivo*

La medición del momento magnético efectivo, se llevó a cabo mediante el método de Gouy (utilizando la fórmula 2), donde no se tuvo problema alguno con el empacamiento de la muestra. Se obtuvo el valor de **3.41 MB**, para el compuesto 4, el cual concuerda con lo encontrado en la literatura, para un ion Eu(III). Para el compuesto 5 se obtuvo un valor de **3.63 MB**.^[28]

5.2.3 Compuesto de coordinación con Eu(III) y ntb

Disolviendo por separado la sal metálica de europio y al ligante tripodal en etanol, se mezclaron ambas disoluciones y después de 24 horas de reacción bajo reflujo con agitación intensa, se aisló un precipitado de color gris, cuya fórmula propuesta es: **$[Eu(NO_3)_2(ntb)](NO_3) \cdot CH_3CH_2OH$** .

Espectroscopía de FT-IR

Se obtuvo el espectro de infrarrojo del compuesto **6**, donde se observan desplazadas a mayor energía las principales vibraciones correspondientes al ligante, esto debido a que se ha llevado a cabo la coordinación. En la tabla 5.2.3.1

se presentan los valores de los modos vibracionales del ligante libre y del complejo 6.

Tabla 5.2.3.1. Vibraciones características del complejo 6

Vibración (cm^{-1})	ν N-H	ν C=N + ν C=C	δ N-H	δ C-H
ntb	3177	1592	1434	741
4) $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{ntb})](\text{NO}_3) \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$	3277	1623	1455	756

Mediante esta técnica fue posible identificar la naturaleza covalente de los nitratos presentes en la molécula, observándose las vibraciones características de éstos en 1494, 1311, 1040 y 815 cm^{-1} . La diferencia entre ν_1 y ν_4 es de 183 cm^{-1} , lo cual claramente nos indica que los grupos nitrato en el complejo sólido se comportan como ligantes bidentados frente al Europio. Adicionalmente se observan las bandas vibracionales propias de los nitratos iónicos en 1389, 852 y 716 cm^{-1} .^[23, 29]

➤ *Resonancia magnética nuclear de ^1H*

Se obtuvo el espectro de RMN de ^1H de **6** a temperatura ambiente utilizando d_6 -DMSO.

El espectro del complejo presenta menor resolución que para el ligante libre, esto se debe a la presencia de la especie paramagnética. Se observan diferencias importantes en los desplazamientos químicos del complejo con respecto al ligante libre, lo cual nos corrobora que el ligante trisbencimidazólico se ha coordinado con el centro metálico. En la tabla 5.2.3.2 se resumen los datos espectroscópicos

Tabla 5.2.3.2. Datos espectroscópicos del complejo 6 frente al ntb libre

Compuesto	#H	H1	H4,H7	H5,H6	H10
ntb	δ (ppm)	12.46	7.56	7.17	4.14
	<i>Multiplicidad</i>	s(fino)	d _d	m	s(fino)
	<i>Integración</i>	1.00	2.34	2.15	2.23
[Eu(NO₃)₂(ntb)](NO₃)·CH₃COCH₃	δ (ppm)	12.43	7.54	7.15	4.12
	<i>Multiplicidad</i>	s(ancho)	s(ancho)	s(fino)	s(fino)
	<i>Integración</i>	1.00	2.14	2.33	2.25

NOTA: s (singulete), d_d (doblete doleteado), m (multiplete).

➤ *Resonancia magnética nuclear de ¹³C*

Se tomó el espectro de RMN de ¹³C del complejo 6 a temperatura ambiente en d₆-DMSO, y se observan los picos para todos los carbonos que conforman la

estructura del ligante orgánico. En la siguiente tabla se presentan los resultados en forma comparativa con el ligante libre.

Tabla 5.2.3.3. Datos espectroscópicos del espectro de ^{13}C -RMN para complejo **6**

Compuesto	C-2	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10
Ntb	152.8	111.9	122.6	121.8	119.2	143.8	134.8	52.1
6	152.6	111.8	122.3	121.6	119.0	143.7	134.5	51.8

Son apreciables las diferencias entre los desplazamientos químicos del ligante libre frente al complejo **6**, lo cual nos demuestra que el ligante tripodal, se ha coordinado con el centro metálico.

Propiedades ópticas

Espectros de absorción (técnica de reflectancia difusa)

Se adquirió el espectro electrónico en estado sólido del compuesto $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{ntb})](\text{NO}_3)\cdot\text{CH}_3\text{COCH}_3$, en el cual observamos una banda ancha centrada en 350 nm, la cual es asignada a las transiciones mismas del ligante bencimidazólico.

Una vez obtenida la λ máxima de absorción del complejo 6, procedimos a obtener el espectro de emisión.

A continuación se presenta el espectro electrónico en estado sólido para este compuesto:

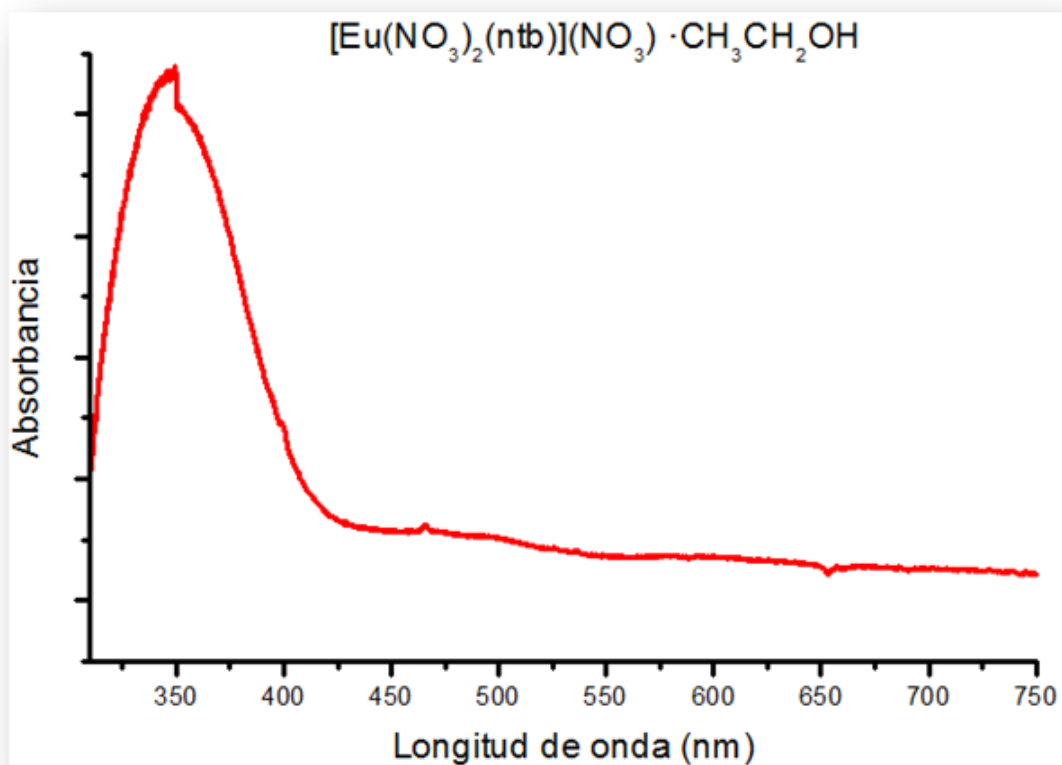


FIGURA 5.2.3.1. Espectro de absorción de UV-Vis por el método de reflectancia difusa.

Espectros de emisión

El espectro de emisión del compuesto 6 fue registrado en estado sólido a temperatura ambiente bajo la excitación de 340 nm. En él se observan 4 bandas en 593, 618, 651 y 685 nm características del ion Europio, se observa un hombro sobre la señal ubicada en 593 nm, la cual se atribuye a la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$.^[17]

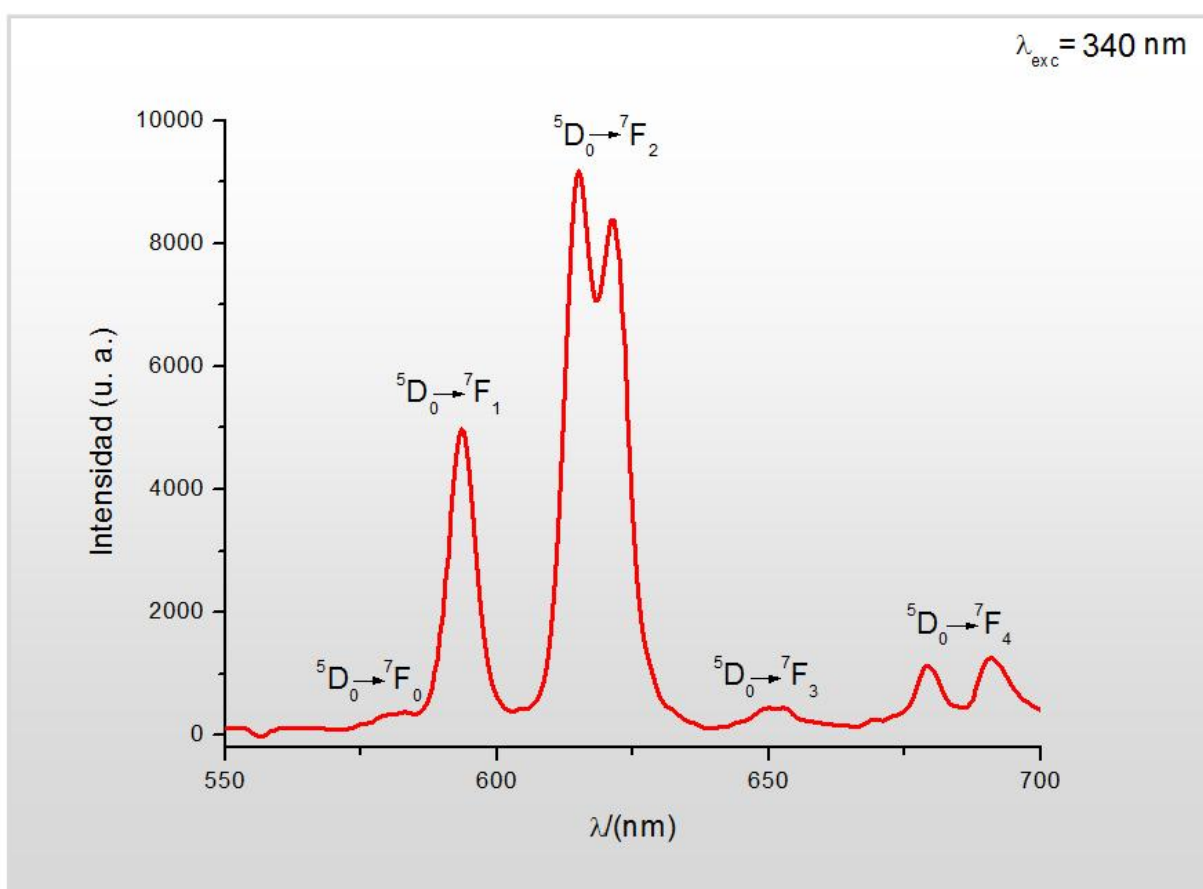


FIGURA 5.2.3.2. Espectro de emisión del complejo 6.

El espectro de excitación obtenido mediante la excitación a 615 nm, muestra una banda ancha centrada en 343 nm, la presencia de esta banda nos indica que el proceso de transferencia de energía se está llevando a cabo de manera satisfactoria entre el ligante y el Europio, aunado al hecho de que en el espectro de emisión, no se observa la luminiscencia del ligante ntb. Adicionalmente se observan bandas estrechas, las cuales se atribuyen a las transiciones intraconfiguracionales del ion.^[17]

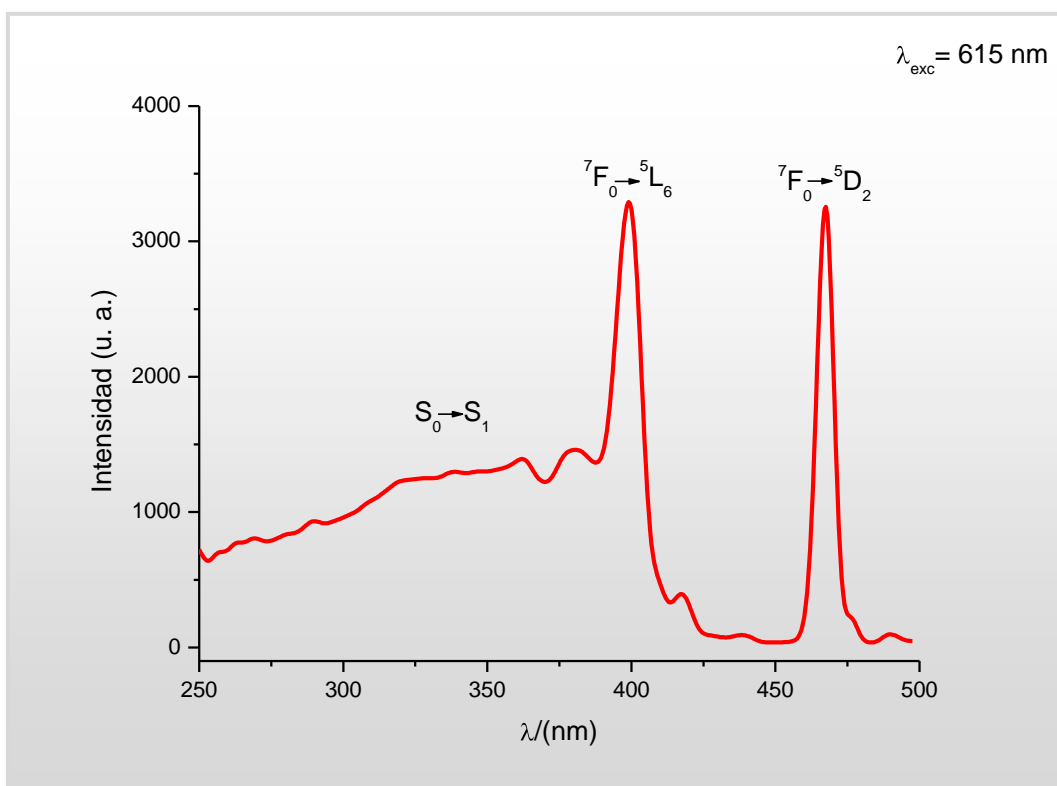


FIGURA 5.2.3.3. Espectro de excitación del compuesto 6.

El tiempo de vida media se calculó de manera análoga a los otros compuestos de coordinación, obteniendo como resultado de este tratamiento el valor de 1.25 ms.

Medición del momento magnético efectivo.

Este valor fue calculado mediante el método de Gouy (utilizando la fórmula 2, página 67) obteniendo un valor de **3.56 MB**, lo cual concuerda con lo reportado en la literatura para un ion Eu(III).^[28]

5.3.COMPUUESTOS CON GADOLINIO

5.3.1.Compuesto de Gd(III) con 2pb

Se aisló un compuesto de coordinación de color blanco, cuya fórmula mínima propuesta es: **$[Gd(NO_3)_3(2pb)_2]CH_3COCH_3$** , este complejo se caracterizó mediante análisis elemental, espectroscopía de IR, RMN de 1H y ^{13}C .

Espectroscopía de FT-IR

El espectro de infrarrojo del complejo 7 mostró desplazamientos de las principales vibraciones del ligante hacia mayor energía, lo cual nos demuestra que la coordinación del ligante con el centro metálico se ha llevado a cabo. En la tabla 5.3.1.1 se muestran los resultados obtenidos mediante esta espectroscopía.

Fue posible identificar que los grupos nitratos presentes en la estructura del complejo están coordinados, ya que se encontraron las vibraciones características de este grupo en 1491 (ν_1), 1300 (ν_4), 1043 (ν_2) y 814 (ν_3) cm^{-1} . La diferencia entre ν_1 - ν_4 es cercana a 180 cm^{-1} , lo cual nos indica el comportamiento bidentado de los ligantes frente al gadolinio^[23, 29]. En el espectro no se observaron las bandas vibracionales que corresponden a nitratos iónicos.

Tabla 5.3.1.1. Principales vibraciones del complejo 7 frente al ligante libre

Vibración (cm^{-1})	ν N-H	ν C=N + ν C=C	δ N-H	δ C-H
2pb	3057	1593	1440	741
5) $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3(2\text{pb})_2]\text{CH}_3\text{COCH}_3$	3232	1600	1461	747

Resonancia magnética nuclear de ^1H

Se tomaron 5 mg del complejo 7 y se disolvieron en 0.75 mL de $\text{d}_6\text{-DMSO}$ para obtener el espectro de ^1H , los resultados obtenidos mediante esta técnica se muestran en la tabla 5.3.1.2.

Todas las señales pierden definición, en el espectro del complejo 7, se observan singuletes anchos; se aprecian cambios en los desplazamientos químicos, indicando que se ha llevado a cabo la coordinación del ligante con el centro metálico. Se mostrará una parte de la ventana espectral, de manera que sea más fácil identificar las señales y observar de manera más clara el comportamiento que tiene el material mediante esta técnica.

Es importante mencionar que las diferencias entre los valores de los desplazamientos químicos del complejo frente al ligante libre son pequeños en comparación con los metales del bloque d, debido a que la química de los lantánidos es muy diferente. Recordemos que los electrones f se encuentran escudados o apantallados por los electrones que se encuentran en los orbitales $5s$ y $5p$, por lo tanto la participación que tienen los electrones f en el enlace es mínima, haciendo que las propiedades espectroscópicas de estos materiales o compuestos sean independientes del ambiente químico al cual están sujetos. Mediante esta técnica, se puede observar la presencia del metal, debido al ensanchamiento de las señales.

Tabla 5.3.1.2. Datos espectroscópicos del complejo 7

Compuesto	# H	H1	H5, H6	H4, H7	H12	H13	H14	H15
2pb	δ (ppm)	13.05	7.19	7.50	8.69	7.68	7.96	8.29
	Integración	0.77	2.20	2.03	1.00	1.00	0.96	1.00
	Multiplicidad	s(fino)	m	m	d	d	t _d	d _t
7	δ (ppm)	13.09	7.23	7.53	8.73	7.70	8.00	8.33
	Integración	0.97	2.09	3.57	1.00	3.57	1.09	1.01
	Multiplicidad	s(ancho)	s(ancho)	d(ancho)	s(ancho)	d(ancho)	s(ancho)	s(ancho)

NOTA: s (singulete), d (doblete), m (multiplete), d_t (doblete tripleteado), t_d (triplete dobleteado).

Por otro lado, en 2.08 ppm observamos la señal proveniente de la molécula de acetona presente en la estructura del complejo 7, este valor nos indica que no se encuentra coordinada al centro metálico.^[25]

Es importante enfatizar que las señales provenientes de los protones H4-H7 y H13 se solapan formando un doblete ancho.

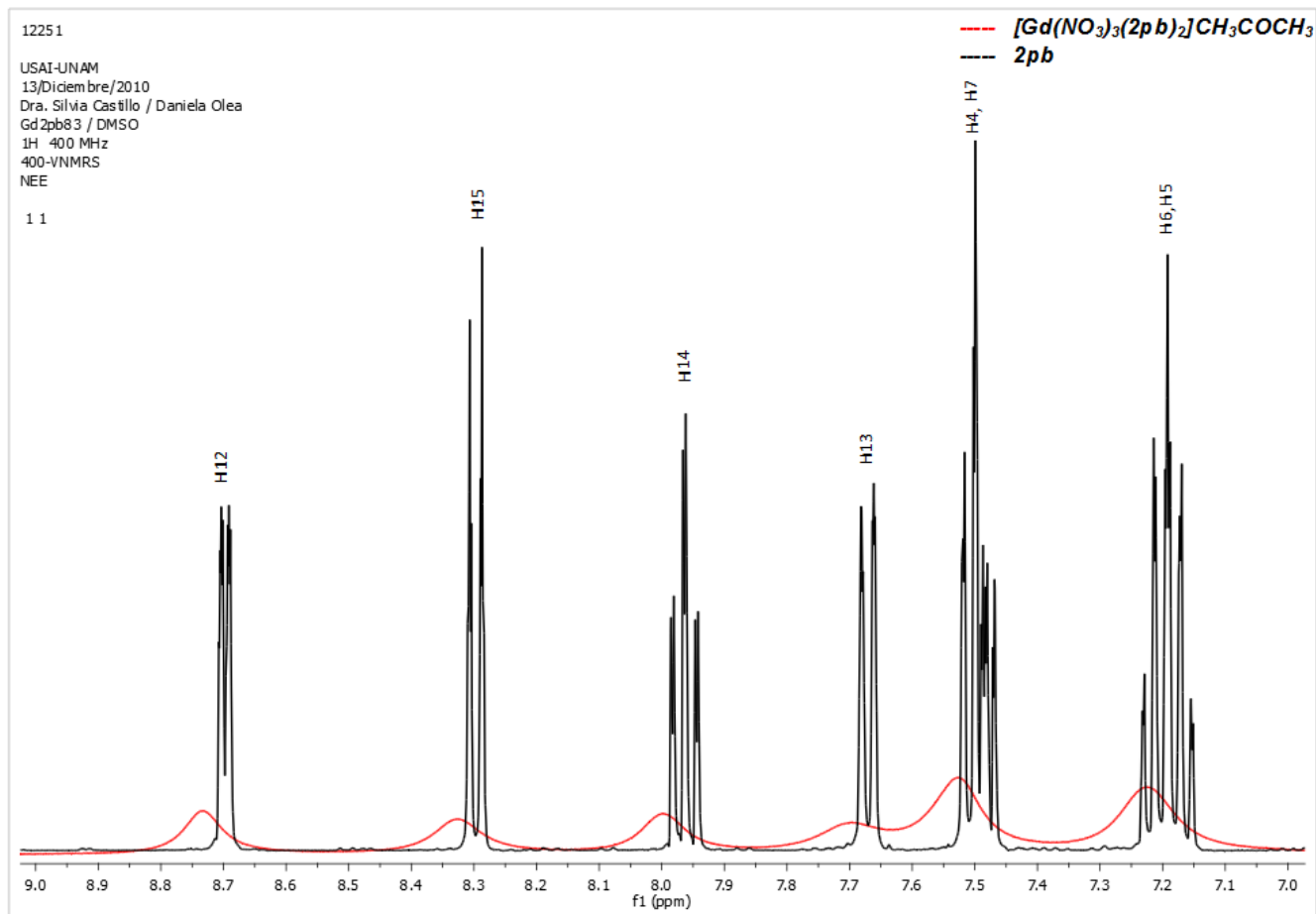


FIGURA 5.3.1.1. Espectro de RMN de ¹H del complejo **7** en d₆-DMSO a temperatura ambiente.

Resonancia magnética nuclear de ¹³C

El espectro de ¹³C del complejo **7** muestra las 9 señales de los carbonos que conforman a la molécula orgánica, estas señales se encuentran disminuidas en intensidad, debido a la presencia de la especie paramagnética. Adicionalmente se observan 2 picos provenientes de la molécula de acetona en 207.0 y 31.1 ppm,

con esto corroboramos que la acetona se encuentra como molécula de solvatación o cristalización.^[25]

Tabla 5.3.1.3. Datos espectroscópicos del complejo **7** utilizando d₆-DMSO

Compuesto	C-2	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-12	C-13	C-14	C-15
2pb	151.2	112.6	125.2	123.6	119.8	144.4	135.4	149.0	149.9	121.9	138.0	122.4
7	151.2	112.5	125.2	123.6	119.8	144.3	135.4	149.0	149.8	121.9	138.0	122.4

Propiedades luminiscentes

No se obtuvo un espectro de emisión para este complejo, debido a que el nivel excitado más bajo en energía de este metal es excepcionalmente elevado, por lo tanto, no se puede llevar a cabo el acoplamiento entre los niveles energéticos singulete y triplete del ligante y el correspondiente estado excitado del gadolinio, el cual es necesario para llevar a cabo una óptima transferencia de energía del ligante al centro metálico. Este fenómeno se observó en todos los complejos sintetizados con Gd(III), por lo cual ya no serán explicados más adelante.

Momento magnético efectivo

El μ_{ef} fue calculado por el método de EVANS, el valor obtenido es de 7.61 MB, este resultado concuerda con lo encontrado en la literatura para un gadolinio en estado de oxidación 3+.

Se presenta el espectro de RMN de ^1H , en donde se observa claramente la diferencia entre los desplazamientos químicos del DMSO puro y de la señal de DMSO en la disolución del complejo generada por la presencia del ion lantánido.

La susceptibilidad magnética se calculó mediante la *fórmula 1* (página 65), se hicieron las correcciones diamagnéticas basándonos en las tablas de la referencia 28, y se procedió a utilizar la *fórmula 2* (página 67) para obtener el valor del momento magnético efectivo del complejo 7.

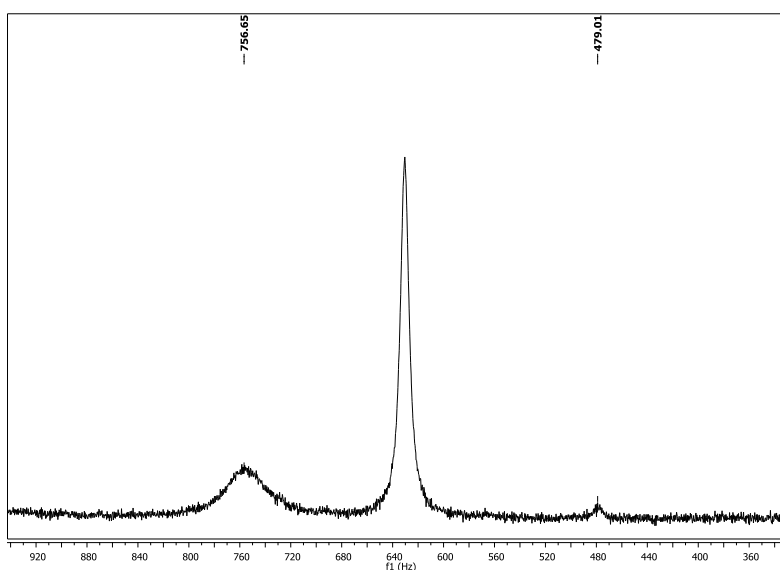


FIGURA 5.3.1.2. Espectro de ^1H para determinar la susceptibilidad magnética del complejo 7.

Tabla 5.3.1.4. Datos para calcular la susceptibilidad magnética del complejo 7

Compuesto	C / (M)	$\Delta\nu$ / (Hz)	χ_M	T / (K)	$\chi_{M(\text{corregida})}$	μ_{ef}
7	8.42×10^{-3}	276.59	0.01960	293	0.01995	6.87

El valor calculado del momento magnético efectivo es de 6.87 MB, el cual se encuentra por debajo del valor teórico de 7.94 M. B., lo podemos atribuir a la pobre resolución del espectro de ^1H , tan sólo observamos singuletes anchos para la señal del DMSO, cuando se esperaba obtener el multiplete con forma de mano.

5.3.2. Compuesto de Gd(III) con 4tb

Se sintetizó un compuesto de coordinación cuya fórmula mínima propuesta corresponde a $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3(4\text{tb})_2]\text{CH}_3\text{COCH}_3$, es un polvo de color blanco, obtenido mediante la reacción a reflujo de 24h del nitrato de gadolinio y el ligante 4tb en estequiometría 1:3 (metal:ligante), utilizando acetona como medio de reacción.

Espectroscopía de FT-IR

Se obtuvo el espectro de infrarrojo del complejo 8, el cual mostró desplazamientos a mayor energía en las principales vibraciones del ligante, indicando que se ha

llevado a cabo la coordinación. En la tabla 5.3.2.1 se presentan los valores de estas vibraciones comparadas con las del ligante libre.

Tabla 5.3.2.1. Vibraciones características del complejo 8 frente al ligante 4tb

Vibración (cm^{-1})	ν N-H	ν C=N + ν C=C	δ N-H	δ C-H
4tb	3091	1579	1404	737
6) $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3(4\text{tb})_2]\text{CH}_3\text{COCH}_3$	3157	1593	1457	746

En el espectro se aprecian las señales debidas a las vibraciones de los nitratos coordinados en 1497 (ν_1), 1298 (ν_4), 1032 (ν_2) y 815 (ν_3) cm^{-1} . La diferencia entre los valores de ν_1 y ν_4 es mayor a 180 cm^{-1} , indicando que los nitratos tienen un comportamiento bidentado frente al ion metálico. No se observan las vibraciones características de los nitratos iónicos. Es importante mencionar que observamos una banda intensa y fina en 1698 cm^{-1} , la cual nos demuestra la presencia de la molécula de acetona en la estructura del complejo 8.

Mediante el uso de esta técnica espectroscópica conocemos el comportamiento bidentado del ligante bencimidazólico (4tb) y de los nitratos covalentes frente al gadolinio, al igual que la presencia de acetona en el complejo. Estas conclusiones serán complementadas con la información proporcionada por RMN de ^1H y ^{13}C .

Resonancia magnética nuclear de ^1H

Se obtuvo el espectro de ^1H -RMN para el complejo $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3(4\text{tb})_2]\text{CH}_3\text{COCH}_3$, utilizando d_6 -DMSO a temperatura ambiente.

En la siguiente tabla se presentan los resultados obtenidos mediante esta técnica espectroscópica.

Tabla 5.3.2.2. Datos espectroscópicos de ^1H -RMN para el complejo 8

Compuesto	#H	H1	H4,H7	H5,H6	H12	H14
4tb	δ (ppm)	12.92	7.54	7.17	9.29	8.40
	Multiplicidad	s(ancho)	s(ancho)	m	d	d
	Integración	1.00	1.83	1.98	1.06	0.99
8	δ (ppm)	12.96	7.54	7.21	9.35	8.45
	Multiplicidad	s(ancho)	s(ancho)*	s(ancho)	s(ancho)	s(ancho)
	Integración	1.00	2.02	2.07	0.93	0.99

NOTA: s (singulete), *(singulete con hombro)

El espectro tiene menor resolución que el del ligante libre y las señales fueron anchas debido a la presencia del ion lantánido, se llevó a cabo la asignación de

éstas con base a lo encontrado en la literatura y con ayuda de la integración. La asignación de las señales de los hidrógenos se hizo con base en lo encontrado en la literatura.^[24]

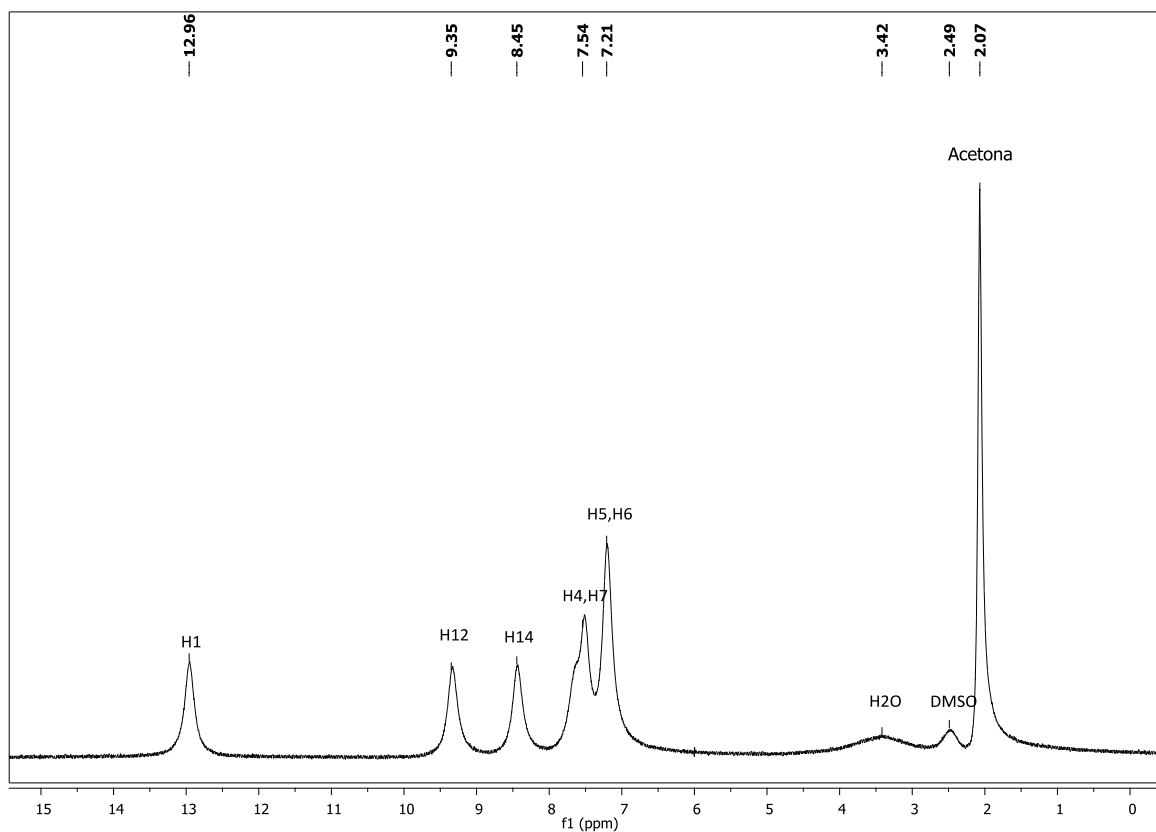


FIGURA 5.3.2.1. Espectro de ¹H del complejo 8.

Resonancia magnética nuclear de ^{13}C

El espectro de ^{13}C -RMN en d_6 -DMSO a temperatura ambiente muestra 9 señales, el pico del C10, no se puede distinguir en el espectro, lo cual se atribuye a que se encuentra cercano al átomo de coordinación. En la siguiente tabla se presentan los resultados obtenidos en los desplazamientos químicos del complejo respecto al ligante libre.

Tabla 5.3.2.3. Desplazamientos químicos del complejo 8

Compuesto	C2	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C12	C14
4tb	147.5	119.2	122.3	122.9	119.8	144.2	134.7	147.4	156.0	112.3
8	147.5	119.2	122.2	123.0	119.8	144.2	134.8	-----	156.0	112.2

Observamos un comportamiento análogo a los otros compuestos presentados, las diferencias entre los desplazamientos químicos no son significativas, debido a la naturaleza del enlace, el hecho de que no observemos la señal para el C10 es un indicativo de que se ha llevado a cabo la coordinación del ligante con el centro metálico. En la figura 5.3.2.2 se muestra el espectro para este complejo.

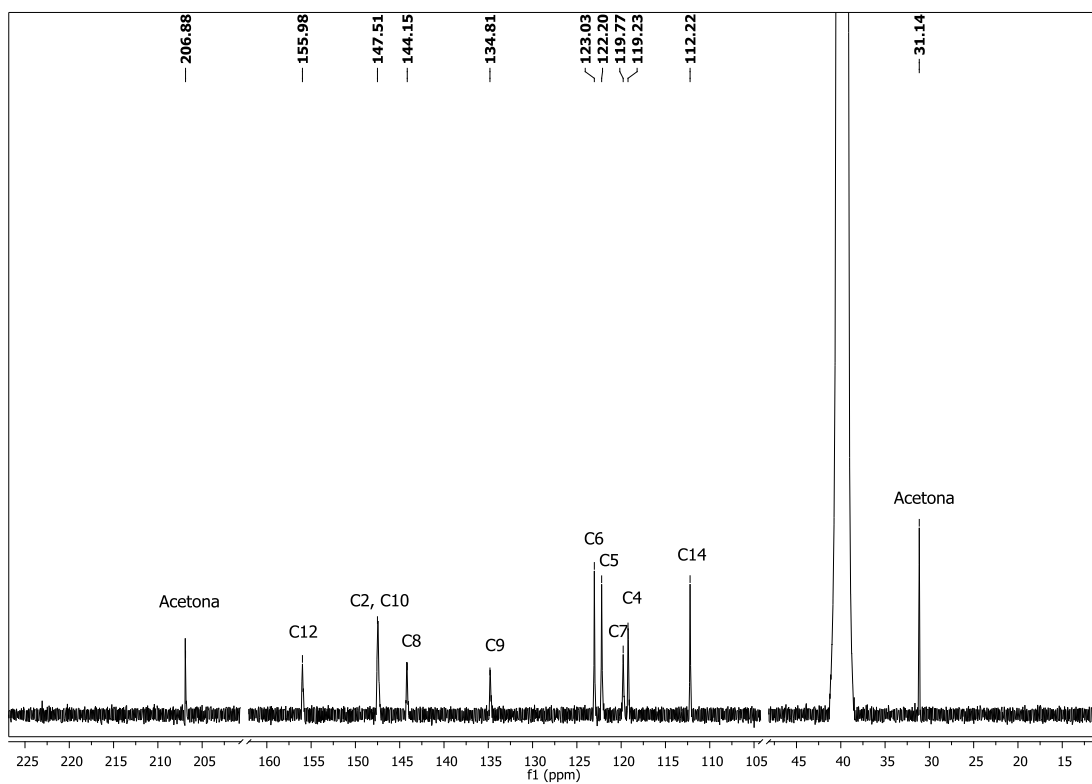


FIGURA 5.3.2.2. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto 8.

Momento magnético efectivo

Se midió el momento magnético efectivo el cual se encuentra cercano al valor esperado (7.94 MB) para un átomo de configuración $4f^7$, donde se tienen 7 electrones desapareados, utilizando el método de Gouy.^[28]

5.3.3. Compuesto de Gd(III) con ntb

Mediante la reacción de 24h a reflujo entre la sal de Gd(III) y el ligante ntb se asiló un precipitado de color gris claro con buen rendimiento, cuya fórmula mínima corresponde a **$[Gd(NO_3)_2(ntb)]NO_3 \cdot CH_3CH_2OH$** .

Espectroscopía de FT-IR

El espectro del complejo 9 fue comparado con el espectro del ligante libre observando desplazamientos a mayor energía de las vibraciones características de la molécula orgánica, lo cual nos demuestra que se ha llevado a cabo la coordinación del ligante con el centro metálico.

En la tabla 5.3.3.1 se presentan los resultados obtenidos.

Tabla 5.3.3.1. Vibraciones características del complejo 9

Vibración (cm^{-1})	ν N-H	ν C=N + ν C=C	δ N-H	δ C-H
ntb	3177	1592	1434	741
9) $[Gd(NO_3)_2(ntb)]NO_3 \cdot CH_3CH_2OH$	3280	1623	1455	756

Se aprecian las señales de los grupos nitrato, donde fue posible identificar dos especies, los nitratos coordinados y los iónicos, en la siguiente figura se muestra el espectro obtenido.^[23, 29]

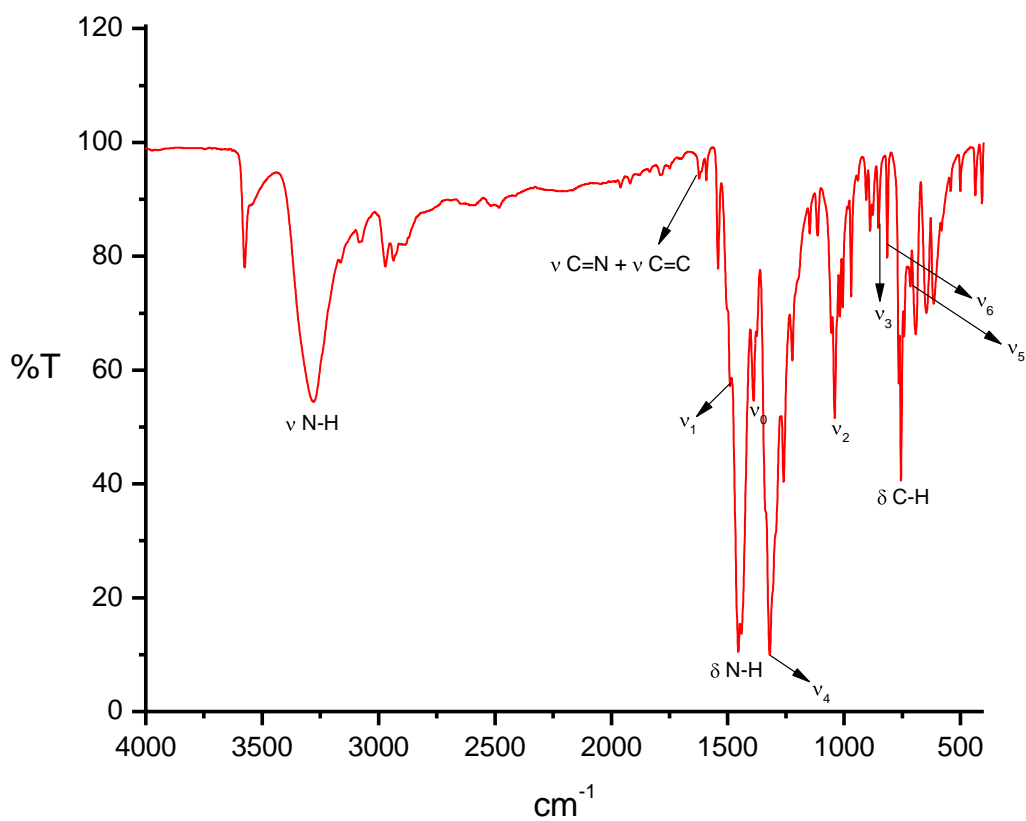


FIGURA 5.3.3.1. Espectro de IR del complejo 9.

La tabla 5.3.3.2 mostramos las vibraciones principales de los nitratos presentes en la estructura del complejo 9.

Tabla 5.3.3.3. Vibraciones características de los grupos nitrato

ν (cm ⁻¹)	NO ₃ ⁻ coordinados					NO ₃ ⁻ iónicos		
	ν_1	ν_4	ν_2	ν_3	$\nu_1 - \nu_4$	ν_0	ν_6	ν_5
[Gd(NO₃)₂(ntb)]NO₃·CH₃CH₂OH	1490	1320	1040	815	170	1386	853	716

La separación entre las bandas vibracionales más fuertes $|\nu_1 - \nu_4|$ se encuentra cercana a los 175 cm⁻¹, lo cual nos indica que los nitratos covalentes se comportan como ligantes bidentados frente al ion Gd(III).^[23, 29]

Resonancia magnética nuclear de ¹H

El espectro de protón para el compuesto 9 mostró señales muy anchas, por lo tanto no fue posible realizar la asignación de los protones presentes en la molécula orgánica.

5.4.COMPUUESTOS CON TERBIO

Se aislaron 4 compuestos de coordinación con este centro metálico y los diferentes ligantes bencimidazólicos, los cuales fueron caracterizados mediante técnicas analíticas y espectroscópicas.

5.4.1. *Compuestos con Tb(III) y 2pb*

Se sintetizaron dos compuestos de coordinación mediante la variación del disolvente. Se disolvieron por separado la sal metálica y el ligante utilizando acetona para el compuesto $[Tb(NO_3)_3(2pb)_2] \cdot CH_3COCH_3$ y etanol para el compuesto $[Tb(NO_3)_3(2pb)_2] \cdot CH_3CH_2OH$. Ambos complejos son polvos de color blanco.

Espectroscopía de FT-IR

En la tabla 5.4.1 se presentan las bandas vibracionales características del ligante 2pb libre y en los complejos.

Tabla 5.4.1.1. Vibraciones principales de los compuestos 10 y 11

Vibración (cm^{-1})	ν N-H	ν C=N + ν C=C	δ N-H	δ C-H
2pb	3057	1593	1440	741
10)[Tb(NO₃)₃(2pb)₂]·CH₃COCH₃	3232	1601	1462	757
11)[Tb(NO₃)₃(2pb)₂]·CH₃CH₂OH	3232	1601	1454	748

En el espectro de IR se pueden observar los modos vibracionales propios de los nitratos coordinados en 1491, 1295, 1039 y 815 cm^{-1} , los cuales claramente nos indican que los grupos NO_3^- se coordinan al centro metálico de manera bidentada, debido a que la diferencia entre $|\nu_1 - \nu_4|$ se encuentra cercana al intervalo de 175-180 cm^{-1} . La ausencia de vibraciones en 1380, 820 y 720 cm^{-1} en los espectros de los complejos, son un indicativo de que no hay nitratos libres en la molécula. [23, 29]

En el espectro del complejo 11, se observa una banda ancha en 3471 cm^{-1} , debida a la presencia de la molécula de etanol en el compuesto de coordinación, este resultado concuerda con el análisis elemental.

Resonancia magnética nuclear de ^1H

La presencia del metal afecta la definición de las señales del espectro del complejo, ensanchándolas e incluso solapándolas, como ocurre con los protones

H4-H7 y H13, éstos forman un doblete ancho, el cual integra para tres protones. Por otro lado, se observan cambios en los desplazamientos químicos del complejo frente al ligante libre, indicándonos la coordinación de los ligantes al centro metálico.

Las 3 señales de la molécula de etanol se observan en 0.99, 3.47 y 4.35 ppm, éstas nos indican que la molécula de disolvente no se encuentra formando parte de la esfera de coordinación del Terbio.^[25]

A continuación presentaremos los resultados espectroscópicos obtenidos en la tabla 5.4.1.2.

Tabla 5.4.1.2. Datos espectroscópicos para los complejos 10 y 11 en d₆-DMSO

<i>Compuesto</i>	<i># H</i>	<i>H1</i>	<i>H5, H6</i>	<i>H4, H7</i>	<i>H12</i>	<i>H13</i>	<i>H14</i>	<i>H15</i>
2pb	<i>δ (ppm)</i>	13.05	7.19	7.50	8.69	7.68	7.96	8.29
	<i>Integración</i>	0.77	2.20	2.03	1.00	1.00	0.96	1.00
	<i>Multiplicidad</i>	s(fino)	m	m	d	d	t _d	d _t
10	<i>δ (ppm)</i>	13.09	7.21	7.52	8.72	7.67	7.97	8.30
	<i>Integración</i>	1.00	2.07	2.08	1.05	1.06	1.08	1.06
	<i>Multiplicidad</i>	s(ancho)	t(ancho)	t(ancho)	s(ancho)	d(ancho)	t(ancho)	d(ancho)
11	<i>δ (ppm)</i>	13.12	7.16	7.58	8.71	7.48	7.92	8.30
	<i>Integración</i>	0.69	2.00	---	1.00	---	0.98	0.99
	<i>Multiplicidad</i>	s(ancho)	s(ancho)	d(ancho)	s(ancho)	d(ancho)	s(ancho)	s(ancho)

➤ *Resonancia magnética nuclear de ^{13}C*

En el espectro de ^{13}C -RMN del complejo 11 se observan los picos propios del ligante, los desplazamientos químicos presentan diferencias entre el ligante libre y el complejado debido a la coordinación.

La señal para el C9 no se observa, debido a que este átomo se encuentra cercano al sitio de coordinación del ligante. Son apreciables los dos picos del etanol en 18.9 y 56.5 ppm, estos valores nos indican que no se encuentran formando parte de la esfera de coordinación.^[25] En la siguiente tabla se resumen los resultados espectroscópicos obtenidos para estos compuestos de coordinación.

Tabla 5.4.1.3. Desplazamientos químicos de los complejos 10 y 11 en d_6 -DMSO

Compuesto	C-2	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-12	C-13	C-14	C-15
2pb	151.2	112.6	125.2	123.6	119.8	144.4	135.4	149.0	149.9	121.9	138.0	122.4
11	151.1	112.4	125.1	123.4	119.6	144.3	---	148.9	149.8	121.8	137.9	122.3

➤ *Propiedades luminiscentes*

Estos dos últimos compuestos no mostraron propiedades luminiscentes bajo la luz UV ($\lambda = 365$ nm), lo cual se atribuye a que no hay un óptimo acoplamiento entre los orbitales del ligante 2pb y el terbio.

➤ *Momento magnético efectivo*

Los momentos magnéticos efectivos fueron calculados por el método de EVANS, a continuación se muestra el espectro de protón obtenido para el complejo **11**.

En el espectro de protón del complejo 11 observamos dos señales para el DMSO, en 759.97 Hz corresponde al disolvente puro y la señal en 1322.99 Hz corresponde al DMSO en la disolución del complejo, con base en esta diferencia de desplazamientos químicos, fue calculada la susceptibilidad magnética del material, para finalmente calcular el momento magnético efectivo.

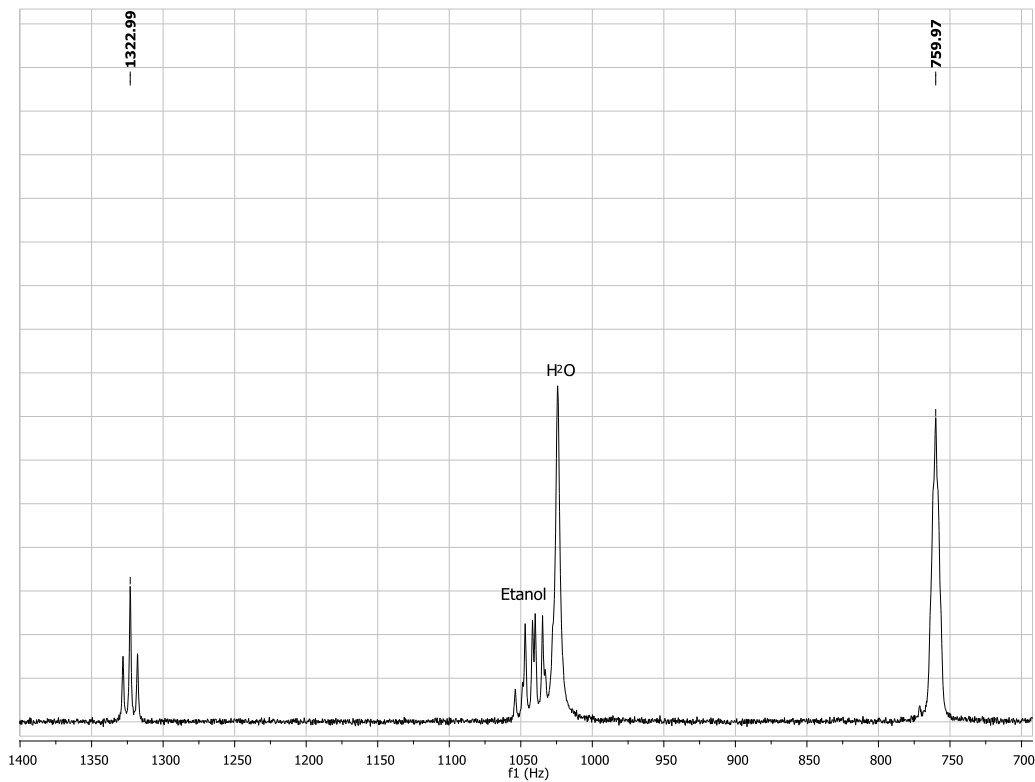


FIGURA 5.4.1.1. Espectro de ^1H -RMN utilizado para determinar la susceptibilidad magnética del compuesto 11.

Los resultados se muestran en la tabla siguiente:

Tabla 5.4.1.4. Datos para el cálculo de susceptibilidad magnética

Compuesto	$C / (M)$	$\Delta\nu / (\text{Hz})$	χ_M	$T / (K)$
10	8.40×10^{-3}	527.69	0.03745	299
11	8.53×10^{-3}	563.02	0.03936	293

Utilizando las tablas de la referencia 25, se calcularon las correcciones diamagnéticas, necesarias para calcular la susceptibilidad magnética corregida y finalmente calcular el μ_{ef} del complejo 11. En la tabla 5.4.1.5 se presentan los resultados obtenidos.

Tabla 5.4.1.5. Momentos magnéticos efectivos de los compuestos 10 y 11

Compuesto	10	11
μ_{ef} (MB)	9.55	9.69

Los valores presentados anteriormente concuerdan con lo informado en la literatura para una especie $4f^8$.^[28]

5.4.2. Compuesto con Tb(III) y 4tb

Se aisló un compuesto de coordinación mediante la relación estequiométrica 1:3 (M-L), utilizando acetona como medio de reacción, cuya fórmula mínima propuesta es: $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3(4\text{tb})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, el cual es un polvo de color blanco.

➤ *Espectroscopía de FT-IR*

En el espectro del compuesto 12 se observan las bandas vibracionales características del ligante libre, las cuales se encuentran desplazadas hacia mayor energía debido a que se ha eliminado el equilibrio tautomérico del anillo imidazólico del tiabendazol a través de la coordinación con el centro metálico. En la tabla 5.4.2.1 se muestran las principales vibraciones del complejo frente al ligante libre.

Tabla 5.4.2.1. Vibraciones características del complejo 12

Vibración (cm^{-1})	ν N-H	ν C=N + ν C=C	δ N-H	δ C-H
4tb	3091	1579	1404	737
12) [Tb(NO₃)₃(4tb)₂]-H₂O	3144	1592	1456	747

Mediante esta técnica fue posible identificar los modos vibracionales de los grupos nitrato presentes en la estructura del complejo 12 en 1491 (ν_1), 1298 (ν_4), 1038 (ν_2) y 819 (ν_3) cm^{-1} . Adicionalmente la diferencia entre $|\nu_1 - \nu_4|$ nos indica que los nitratos se comportan de manera bidentada frente al terbio.

La presencia de una banda ancha en aproximadamente 3400 cm^{-1} nos corrobora la presencia de la molécula de agua en el complejo 12.^[23]

➤ *Resonancia magnética nuclear de 1H*

El espectro de RMN de protón en d_6 -DMSO del compuesto de coordinación con Tb(III) tiene baja resolución en todas las señales, esto debido a la presencia del centro metálico. Para todas las señales se mostró un singulete, a excepción de los protones 4 y 7, donde se aprecia un doblete ancho y esto significa que el ambiente químico de estos átomos cambió al llevarse a cabo la coordinación del ligante con el centro metálico, ya que en el ligante libre, observamos un singulete, ya que el equilibrio tautomérico de protón imidazólico, hace equivalentes a H4 y H7. Pero este comportamiento tautomérico del ligante bencimidazólico se elimina mediante la coordinación.

Tabla 5.4.2.2. Diferencias entre los δ del complejo 12 frente al ligante 4tb libre

Compuesto	#H	H1	H4,H7	H5,H6	H12	H14
4tb	δ (ppm)	12.92	7.54	7.17	9.29	8.40
	<i>Multiplicidad</i>	s(ancho)	s(ancho)	m	D	d
	<i>Integración</i>	1.00	1.83	1.98	1.06	0.99
12	δ (ppm)	12.94	7.57	7.18	9.32	8.42
	<i>Multiplicidad</i>	s(ancho)	d(ancho)	s(ancho)	s(ancho)	s(ancho)
	<i>Integración</i>	1.00	2.26	2.17	1.11	1.13

➤ *Propiedades ópticas*

- Espectro de absorción (técnica de reflectancia difusa)

Se adquirió el espectro electrónico para el compuesto $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3(4\text{tb})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, el cual muestra una banda ancha centrada aproximadamente en 340 nm, la cual se atribuye a las transiciones mismas del tiabendazol.

Para registrar los espectros de emisión de este complejo se utilizó una $\lambda = 330$ nm, la cual corresponde al máximo de absorción en estado sólido.

- Espectros de emisión

El espectro de emisión en estado sólido a temperatura ambiente se obtuvo mediante la excitación a 330 nm. Se muestra en la figura 5.4.2.1 que el complejo presenta los picos de emisión propios del Tb(III) en 490, 545, 585 y 623 nm. La transferencia de energía no es eficiente debido a que es observable la banda ancha en aproximadamente 400 cm^{-1} propia del ligante. ^[19,23,26]

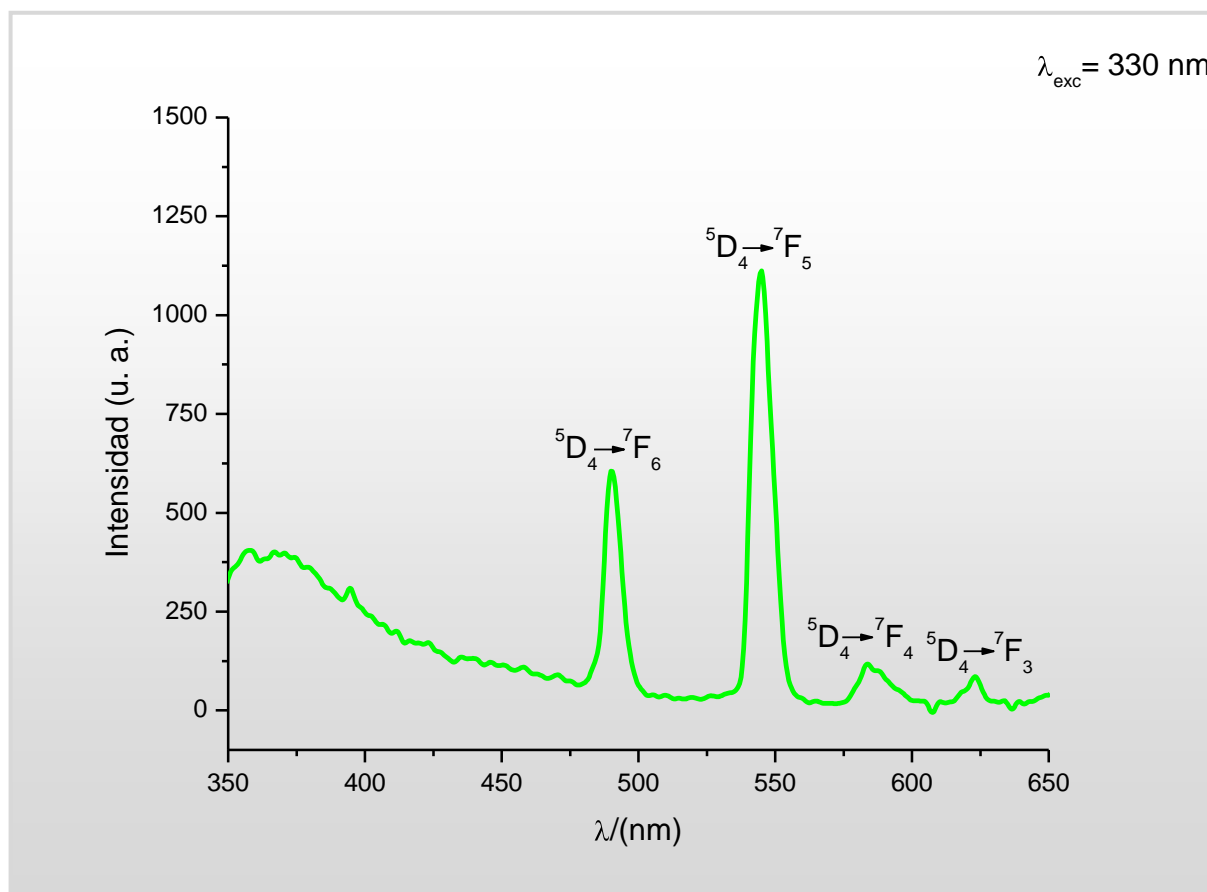


FIGURA 5.4.2.1. Espectro de emisión del complejo 12.

Para eliminar la emisión del ligante, se utilizó la lámpara en modo fosforescente, de este modo, sólo son captadas las moléculas con tiempo de vida media prolongado.

El espectro optimizado muestra las transiciones electrónicas propias del ion Terbio, las cuales se indican en el gráfico.

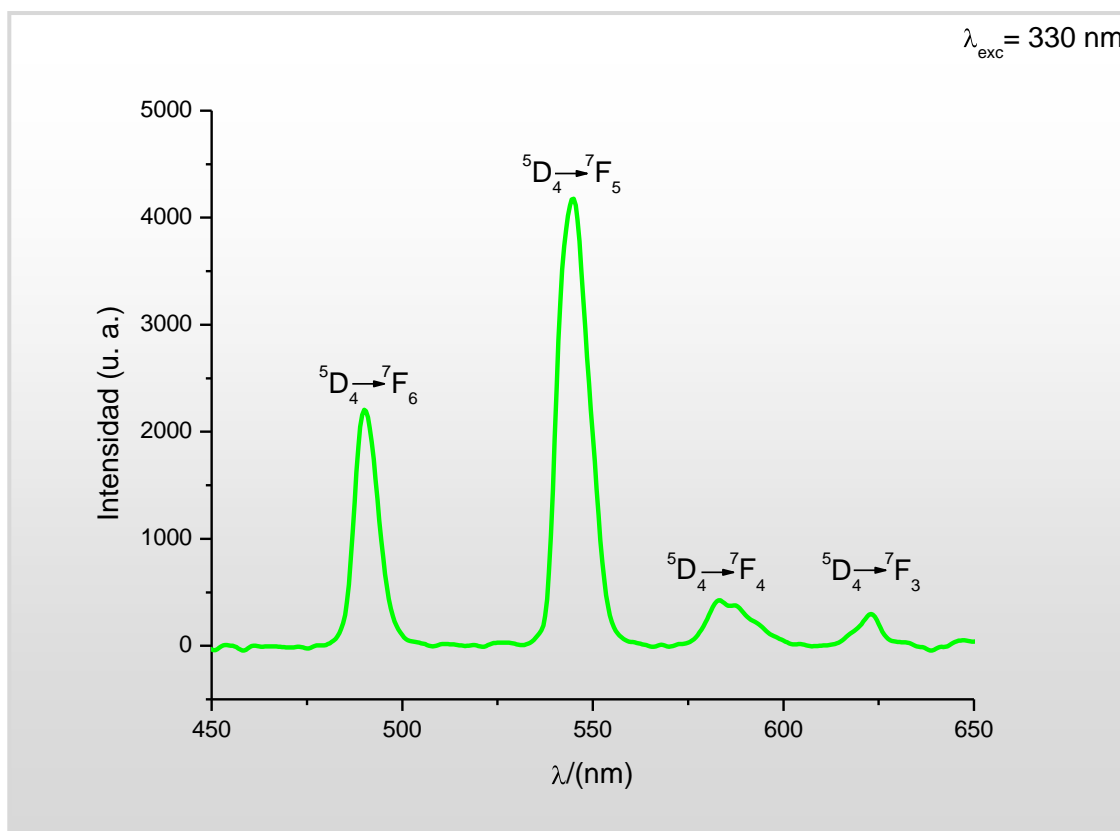


FIGURA 5.4.2.2. Espectro optimizado del compuesto 12.

El espectro de excitación fue obtenido mediante el monitoreo del pico de emisión con mayor intensidad (545 nm y el espectrofotómetro en el modo de excitación), donde se observa una banda ancha centrada en aproximadamente 300 cm^{-1} , indicativo de que hay transferencia de energía entre el ligante y el Terbio.

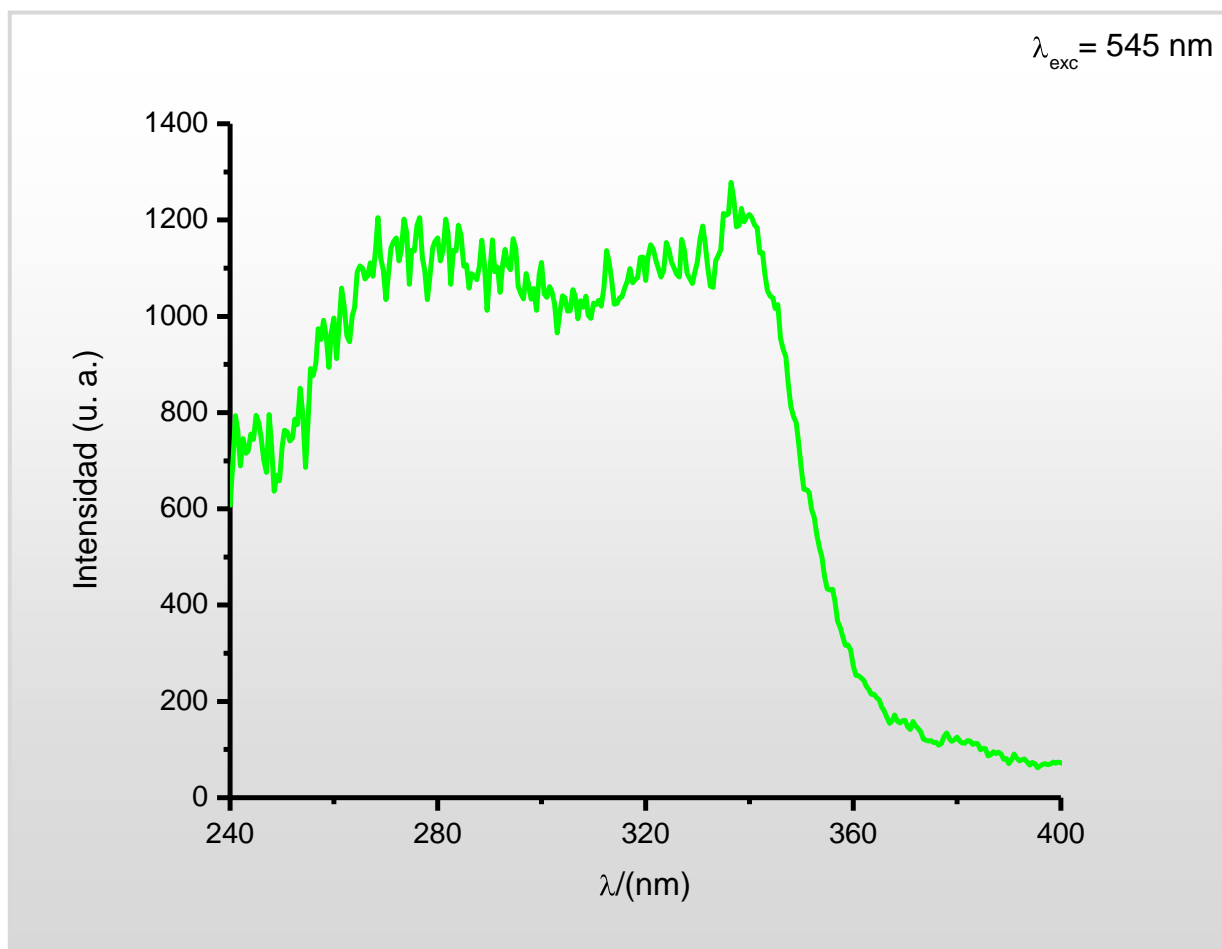


FIGURA 5.4.2.3. Espectro de excitación del complejo 12.

El tiempo de vida media fue calculado mediante el ajuste a la curva de decaimiento exponencial de primer orden, el cual nos conduce a un valor de 1.49 ms para el compuesto $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3(4\text{tb})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. A continuación se muestra la fotografía del compuesto 12 tomada en el portamuestras excitando a una longitud de onda de 365 nm.



FIGURA 5.4.2.4. Luminiscencia del compuesto 12.

➤ *Momento magnético efectivo*

Mediante el método de EVANS fue calculado el valor de **9.70 MB** para el complejo 12, éste se encuentra cercano al valor esperado para un sistema $4f^8$. Con esta medición corroboramos que el estado de oxidación del Tb es 3+.^[28]

5.4.3. Compuesto con Tb(III) y ntb

Fue sintetizado un compuesto de coordinación mediante la reacción en etanol de la sal metálica y el ligante tripodal, cuya fórmula mínima propuesta es: **$[Tb(NO_3)_2(ntb)](NO_3) \cdot CH_3CH_2OH$** , el cual es un polvo de color gris, obtenido en buen rendimiento.

➤ *Espectroscopía de IR*

El espectro de infrarrojo del compuesto 13 muestra un corrimiento hacia mayor energía en las vibraciones principales del ligante, ocasionado por la eliminación del equilibrio tautomérico de los anillos imidazólicos del ntb, como consecuencia de la coordinación del ligante con el centro metálico. En la tabla 5.4.3.1 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 5.4.3.1. Vibraciones características del complejo 13

Vibración (cm^{-1})	ν N-H	ν C=N + ν C=C	δ N-H	δ C-H
ntb	3177	1592	1434	741
13) $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_2(\text{ntb})](\text{NO}_3) \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	3287	1623	1455	755

Se identificaron los grupos nitratos en la estructura del compuesto 12 mediante esta técnica, ya que se encontraron bandas vibracionales en 1491, 1320, 1041 y 814 cm^{-1} correspondientes a los nitratos covalentes, los cuales actúan de manera bidentada frente al centro metálico. Adicionalmente, se observaron vibraciones en 1389, 853 y 715 cm^{-1} , indicándonos la presencia de nitratos iónicos.^[23, 29]

➤ *Resonancia magnética nuclear de ^1H*

El espectro de protón del complejo 13 muestra diferencias en los desplazamientos químicos del ligante libre con respecto al ligante coordinado, los cuales son pequeños debido a que la participación de los electrones “f” del Tb(III) no es directa, por lo tanto las propiedades espectroscópicas se hacen independientes del ambiente de coordinación. En la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 5.4.3.2. Datos espectroscópicos de ^1H del compuesto 13 en $\text{d}_6\text{-DMSO}$

Compuesto	#H	H1	H4,H7	H5,H6	H10
<i>ntb</i>	δ (ppm)	12.46	7.56	7.17	4.14
	<i>Multiplicidad</i>	s(fino)	d_d	M	s(fino)
	<i>Integración</i>	1.00	2.34	2.15	2.23
13	δ (ppm)	12.47	7.51	7.11	4.17
	<i>Multiplicidad</i>	s(ancho)	d	s(ancho)	s(fino)
	<i>Integración</i>	1.00	2.44	2.43	2.24

NOTA: s (singulete), d (doblete).

El espectro pierde definición y todas las señales se hacen anchas por la presencia de la especie paramagnética.

Son observables las señales propias del etanol en 1.00, 3.45 y 4.35 ppm en el espectro del complejo. Estos valores nos sugieren que la molécula de etanol no se encuentra coordinada al terbio.^[25]

➤ *Resonancia magnética nuclear de ¹³C*

El espectro de ¹³C del compuesto [Tb(NO₃)₂(ntb)](NO₃)·CH₃CH₂OH, muestra las 8 señales de los carbonos que conforman la estructura del ligante tripodal, las cuales se ensancharon por la presencia del metal. Las diferencias entre los desplazamientos químicos del ligante libre y coordinado son pequeñas debido a la naturaleza predominantemente iónica del enlace entre el terbio y el ligante trípode. En la tabla 5.4.3.3 se muestran los resultados obtenidos para este compuesto.

Tabla 5.4.3.3. Datos espectroscópicos de ¹³C-RMN del compuesto 13 en d₆-DMSO

Compuesto	C-2	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10
Ntb	152.8	111.9	122.6	121.8	119.2	143.8	134.8	52.1
13	152.6	111.7	122.4	121.6	119.0	143.6	134.7	51.9

➤ *Propiedades ópticas*

- Espectro de absorción (técnica de reflectancia difusa)

Se adquirió el espectro electrónico de este compuesto y muestra una banda ancha que empieza desde 410 a 800 aproximadamente, por lo cual fue difícil asignar una λ máxima de absorción para este material.

Por lo tanto para adquirir el espectro de emisión excitamos a una $\lambda = 320$ nm, que fue donde se obtuvo el mejor espectro. Basándonos en las condiciones experimentales de su análogo con Eu(III), donde excitamos a una $\lambda = 340$ nm.

- Espectro de emisión

Al registrar el espectro de emisión utilizando la lámpara en modo fluorescente, se obtuvo un espectro de emisión con bandas anchas, el cual dificulta la asignación de las transiciones electrónicas propias del Terbio.

Por otro lado, cambiando la lámpara a modo fosforescente, obtuvimos un espectro de emisión con señales definidas en 490, 543, 584 y 622 nm, las cuales son características del ion, ver figura 5.4.3.1.

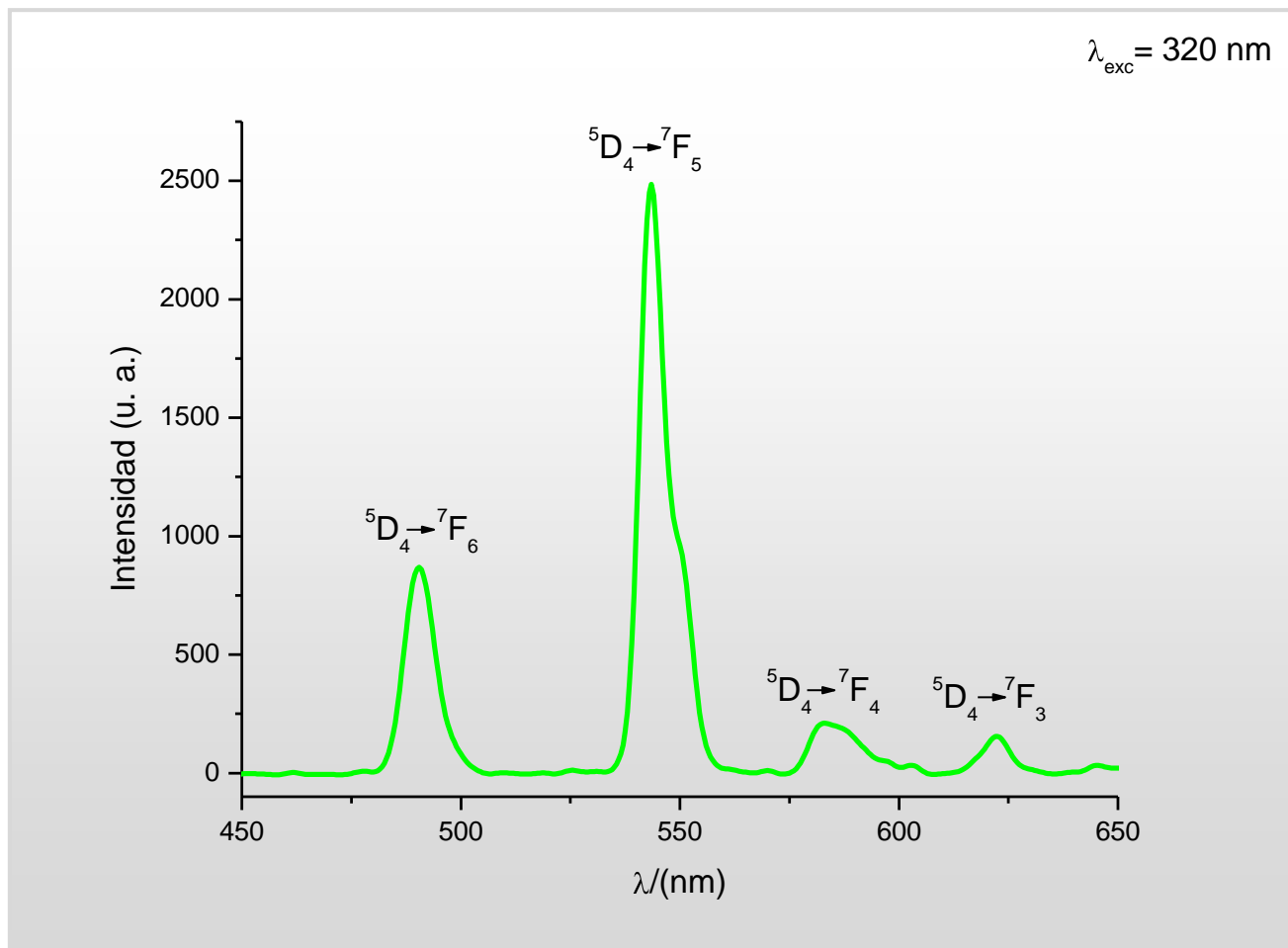


FIGURA 5.4.3.1. Espectro de emisión del compuesto 13 en estado sólido a temperatura ambiente.

No fue posible obtener el espectro excitación mediante el monitoreo de la señal más intensa, la cual fue asignada a ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ (540 nm), este resultado nos indica que las propiedades luminiscentes se deben al propio ion y no a la transferencia de energía del ligante.

El tiempo de vida media de $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_2(\text{ntb})](\text{NO}_3) \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ es de 0.39 ms, el cual es mucho menor al del compuesto sintetizado con 4tb. Este valor es

semejante al presentado por el ion terbio hexahidratado, lo que corrobora que no hay transferencia de energía de los ligantes al centro metálico.^[3]

La luminiscencia verde característica de las bandas de emisión ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ del Tb(III), fue observada en el compuesto de coordinación 13, en la siguiente figura se presenta la fotografía del complejo tomada en el portamuestras bajo la excitación de 365 nm.



FIGURA 5.4.3.2. Luminiscencia característica del ion Tb(III).

➤ *Momento magnético efectivo*

Se calculó el valor de **9.43 MB**, utilizando el método de Gouy, este valor es similar a lo informado en la literatura para un ion Tb(III).

5.5. COMPUESTOS CON DISPROSIO

5.5.2. Compuesto de coordinación de Dy(III) con 2pb

Fue aislado un complejo de color blanco, cuya fórmula mínima es $[Dy(NO_3)_3(2pb)_2] \cdot 2H_2O$, disolviendo por separado el nitrato de Dy(III) y al ligante en la relación estequiométrica 1:3 (M-L), ambas disoluciones al ser mezcladas formaron una disolución transparente que se calentó a reflujo con agitación intensa durante 24 h, finalizado el tiempo de reacción se obtuvo un polvo blanco en buen rendimiento.

➤ Espectroscopía de FT-IR

El espectro de infrarrojo muestra las bandas vibracionales del ligante desplazadas hacia mayor energía, lo cual nos corrobora que se ha llevado a cabo la coordinación del ligante al centro metálico, eliminando el equilibrio tautomérico del protón presente en el anillo imidazólico del 2pb.

Las bandas encontradas en 1491 (ν_1), 1316 (ν_4), 1036 (ν_2) y 815 cm^{-1} (ν_3), nos corroboran la presencia de nitratos covalentes, para los cuales se propone que tienen un comportamiento de ligante bidentado frente al disprosio, debido a que la

diferencia entre ν_1 y ν_4 es de 175 cm^{-1} . En la siguiente tabla se muestran las diferencias encontradas entre las principales bandas vibracionales del ligante libre y coordinado.^[22, 23, 29]

Tabla 5.5.1.1. Vibraciones características del complejo 14 frente al ligante libre

Vibración (cm^{-1})	$\nu \text{ N-H}$	$\nu \text{ C=N} + \nu \text{ C=C}$	$\delta \text{ N-H}$	$\delta \text{ C-H}$
2pb	3057	1593	1440	741
14)[Dy(NO₃)₃(2pb)₂·2H₂O	3234	1601	1441	748

➤ *Resonancia magnética nuclear de ^1H*

Se disolvieron 5 mg del complejo 14 en 0.75 mL de d_6 -DMSO para obtener el espectro de protón a temperatura ambiente.

El espectro tiene baja resolución en todas las señales correspondientes a los protones que conforman la molécula de 2pb, debido a la presencia del metal en el complejo 14. Se observan cambios en los desplazamientos químicos, lo cual nos indica que se ha llevado a cabo la coordinación de la molécula orgánica con el centro metálico. Para visualizar de una mejor manera estos desplazamientos, en la figura 5.5.1.1 se muestra el espectro para el complejo, seguido de la tabla que resume todos los resultados obtenidos mediante esta técnica.

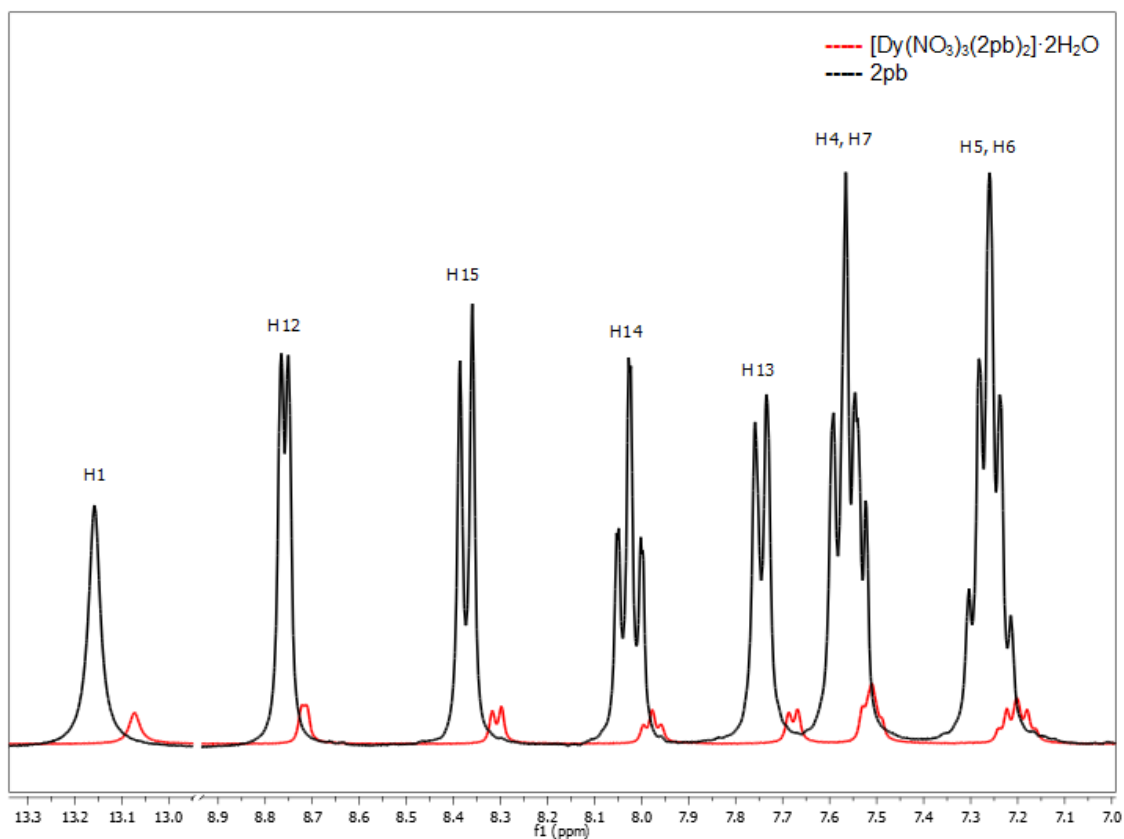


FIGURA 5.5.1.1. Espectro de RMN de ^1H del compuesto 14 en $\text{d}_6\text{-DMSO}$ a temperatura ambiente.

5.5.1.2. Datos espectroscópicos de protón para el complejo 14

Compuesto	# H	H1	H5, H6	H4, H7	H12	H13	H14	H15
2pb	δ (ppm)	13.05	7.19	7.50	8.69	7.68	7.96	8.29
	Integración	0.77	2.20	2.03	1.00	1.00	0.96	1.00
	Multiplicidad	s(fino)	m	m	d	d	t_d	d_t
14	δ (ppm)	13.07	7.20	7.51	8.71	7.68	7.98	8.30
	Integración	1.00	2.21	2.22	1.06	1.13	1.11	1.04
	Multiplicidad	s(ancho)	t(ancho)	q(ancho)	d(ancho)	d(ancho)	t(ancho)	d(ancho)

NOTA:s (singlete), t (triplete), q (quintuplete), d (doblete).

➤ *Propiedades ópticas*

El compuesto $[Dy(NO_3)_3(2pb)_2] \cdot 2H_2O$ no mostró propiedades luminiscentes, lo cual se atribuye a que no hay acoplamiento óptimo entre los estados excitados del ligante y el metal, Adicional a esta observación, el ligante cromofórico 2pb, no es un buen candidato para llevar a cabo la transferencia de energía al ion disprosio.

➤ *Momento magnético efectivo*

Fue calculado el valor de **10.72 MB**, mediante la técnica de EVANS, este valor se encuentra cercano al valor esperado para un sistema $4f^9$ del ion Dy(III).^[28]

5.5.3. Compuesto con Dy(III) y 4tb

Se aisló un compuesto de color blanco mediante la reacción a reflujo durante 24 h en acetona, del ligante y el nitrato de Dy(III), con base a los resultados obtenidos por las diferentes técnicas de caracterización se propone la siguiente fórmula mínima para el compuesto **15**: $[Dy(NO_3)_3(4tb)_2] \cdot CH_3COCH_3$.

➤ *Espectroscopía de FT-IR*

El espectro obtenido para el complejo 15 muestra las bandas vibracionales del tiabendazol coordinado, desplazadas a mayor energía, consecuencia de la eliminación del equilibrio tautomérico de protón presente en el anillo imidazólico del ligante debido a que se ha llevado a cabo la coordinación con el centro metálico.^[24]

Se observan bandas en 1494, 1300, 1038 y 840 cm^{-1} , las cuales pueden ser asignadas a los modos vibracionales característicos de los grupos nitrato, que actúan como un ligante bidentado frente al ion disprosio.^[29] Adicionalmente, se observa una banda intensa en 1698 cm^{-1} , la cual nos corrobora la presencia de la molécula de acetona en la estructura del complejo **15**.

A continuación se presentan los valores para las bandas vibracionales representativas del ligante libre de manera comparativa con el ligante coordinado.

Tabla 5.5.2.1. Bandas representativas de manera comparativa

<i>Vibración (cm^{-1})</i>	ν N-H	ν C=N + ν C=C	δ N-H	δ C-H
4tb	3091	1579	1404	737
15) $[\text{Dy}(\text{NO}_3)_3(4\text{tb})_2] \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$	3158	1594	1433	745

➤ *Resonancia magnética nuclear de 1H*

El espectro de protón se obtuvo utilizando d_6 -DMSO a temperatura ambiente, el cual muestra diferencias en los desplazamientos químicos del ligante libre con respecto al coordinado, este comportamiento, nos corrobora que se ha llevado a cabo la coordinación de los ligantes con el centro metálico. El espectro del complejo 15 pierde definición, pues las señales se han ensanchado por la presencia del ion disprosio, eliminando la multiplicidad esperada para las señales de los protones.

En la siguiente figura se muestra el espectro del compuesto de coordinación y enseguida se presenta la tabla que resume los datos espectroscópicos obtenidos con esta técnica.

Tabla 5.5.2.2. Datos espectroscópicos de protón del compuesto 15

<i>Compuesto</i>	<i>#H</i>	<i>H1</i>	<i>H4,H7</i>	<i>H5,H6</i>	<i>H12</i>	<i>H14</i>
4tb	<i>δ (ppm)</i>	12.92	7.54	7.17	9.29	8.40
	<i>Multiplicidad</i>	s(ancho)	s(ancho)	m	d	d
	<i>Integración</i>	1.00	1.83	1.98	1.06	0.99
15	<i>δ (ppm)</i>	12.94	7.50	7.09	9.23	8.37
	<i>Multiplicidad</i>	s(ancho)	d(ancho)	s(ancho)	s(fino)	s(fino)
	<i>Integración</i>	1.00	2.16	2.25	1.00	0.95

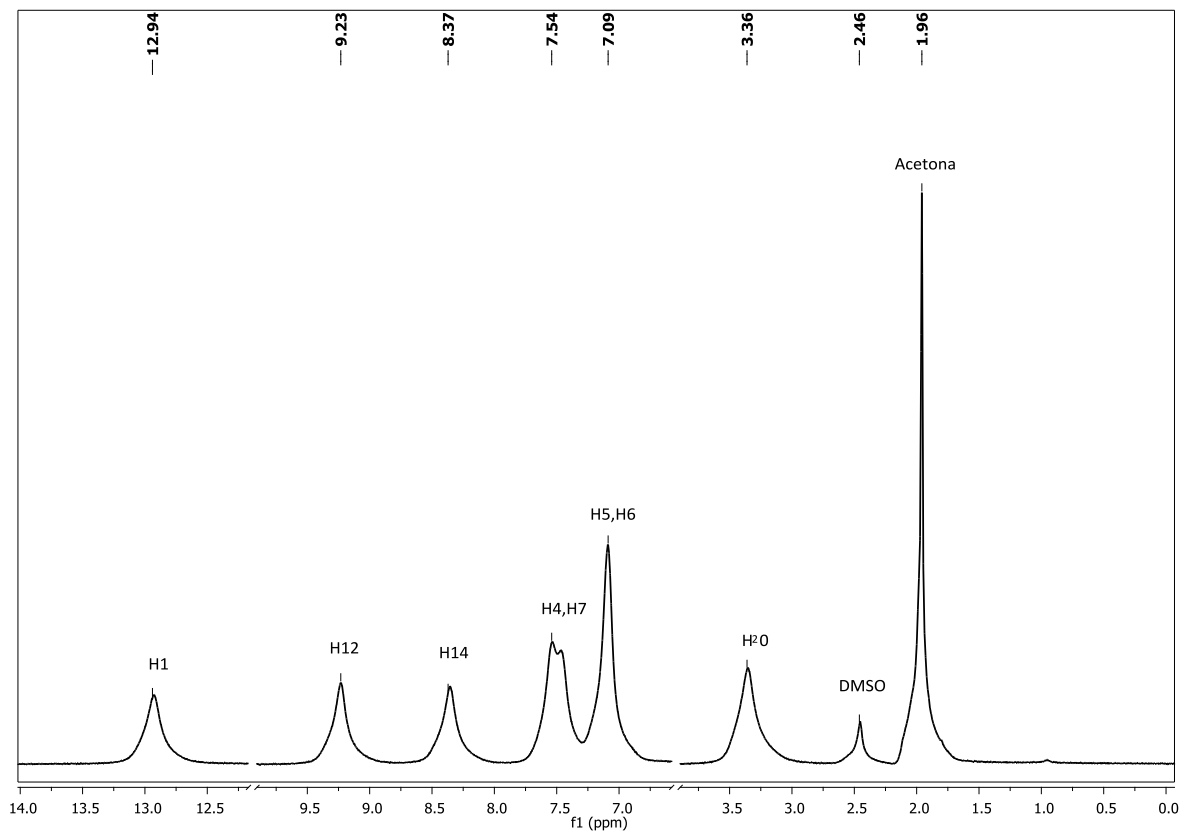


FIGURA 5.5.2.1. Espectro de ^1H del compuesto $[\text{Dy}(\text{NO}_3)_3(4\text{tb})_2]\cdot\text{CH}_3\text{COCH}_3$.

Resonancia magnética nuclear de ^{13}C

Se observan cambios en los desplazamientos químicos del ligante coordinado con respecto al ligante libre, lo cual indica que se ha llevado a cabo la coordinación del ligante al centro metálico y que el compuesto existe en disolución. Las señales en el espectro del complejo se ensancharon como consecuencia de la presencia del ion Disproseo.

Adicionalmente se observan en 30.9 y 206.8 ppm dos señales correspondientes a la acetona, la cual se propone que no forma parte de la esfera de coordinación.^[25]

En la siguiente tabla se resumen las diferencias antes mencionadas.

Tabla. 5.5.2.3. Datos del espectro de RMN de ¹³C del compuesto 15 en d₆-DMSO

Compuesto	C2	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C12	C14
4tb	147.5	119.2	122.3	122.9	119.8	144.2	134.7	147.4	156.0	112.3
15	147.2	118.9	122.2	122.9	119.7	143.9	134.3	-----	155.6	111.9

Propiedades ópticas

Espectro de absorción (técnica de reflectancia difusa)

Se adquirió el espectro electrónico del compuesto [Dy(NO₃)₃(4tb)₂]-CH₃COCH₃, donde se observa una banda ancha centrada en 330 nm aproximadamente, la cual se atribuye a las transiciones propias del ligante.

Una vez obtenido el máximo de absorción, se procedió a adquirir el espectro de emisión del complejo utilizando una $\lambda = 325$ nm, que fue donde se obtuvo un espectro con bandas más intensas.

Espectro de emisión

El espectro de emisión del complejo 15 en estado sólido a temperatura ambiente, utilizando la lámpara en modo fluorescente del complejo 15, muestra dos bandas características, las cuales se atribuyen a las transiciones en ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ (480 nm) y ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ (575 nm). También se observa la emisión propia del ligante 4tb, indicativo de que la transferencia de energía entre el ligante y el metal no es tan eficiente como en los sistemas que poseen Europio.^[23]

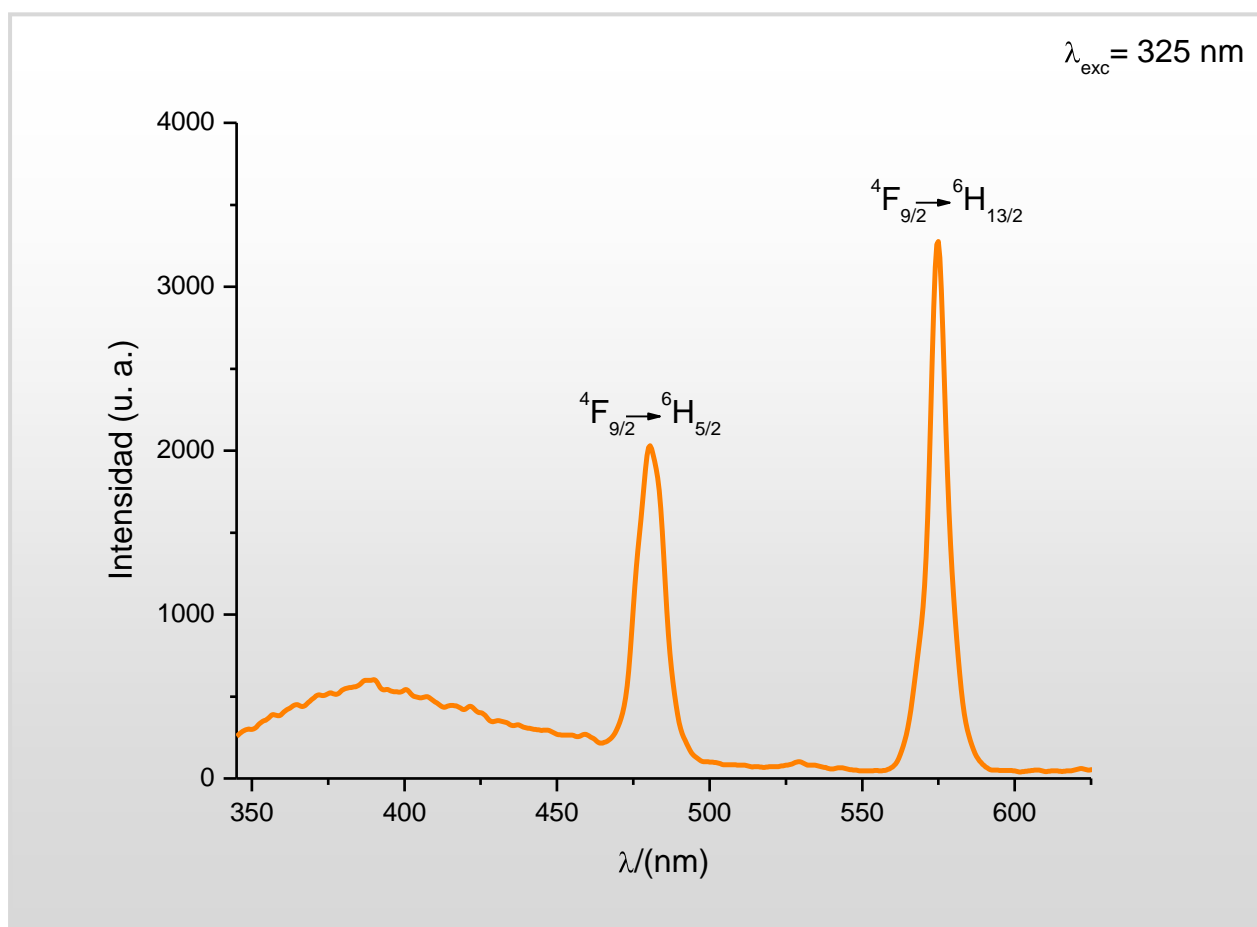


FIGURA 5.5.2.1. Espectro de emisión del compuesto 15.

Se intentó optimizar el espectro de emisión, ocupando la lámpara en modo fosforescente, en donde se observa la emisión característica del ion al igual que la emisión propia del ligante 4tb. Lo cual corrobora una vez más lo ineficiente que es el tiabendazol para transferir energía en forma de luz al Dy(III).

Se registró el espectro de excitación excitando a $\lambda_{exc} = 575$ nm, donde se observa una banda ancha centrada en 300 nm, demostrando que aunque de manera ineficiente, se lleva a cabo el proceso de transferencia de energía del ligante al metal.

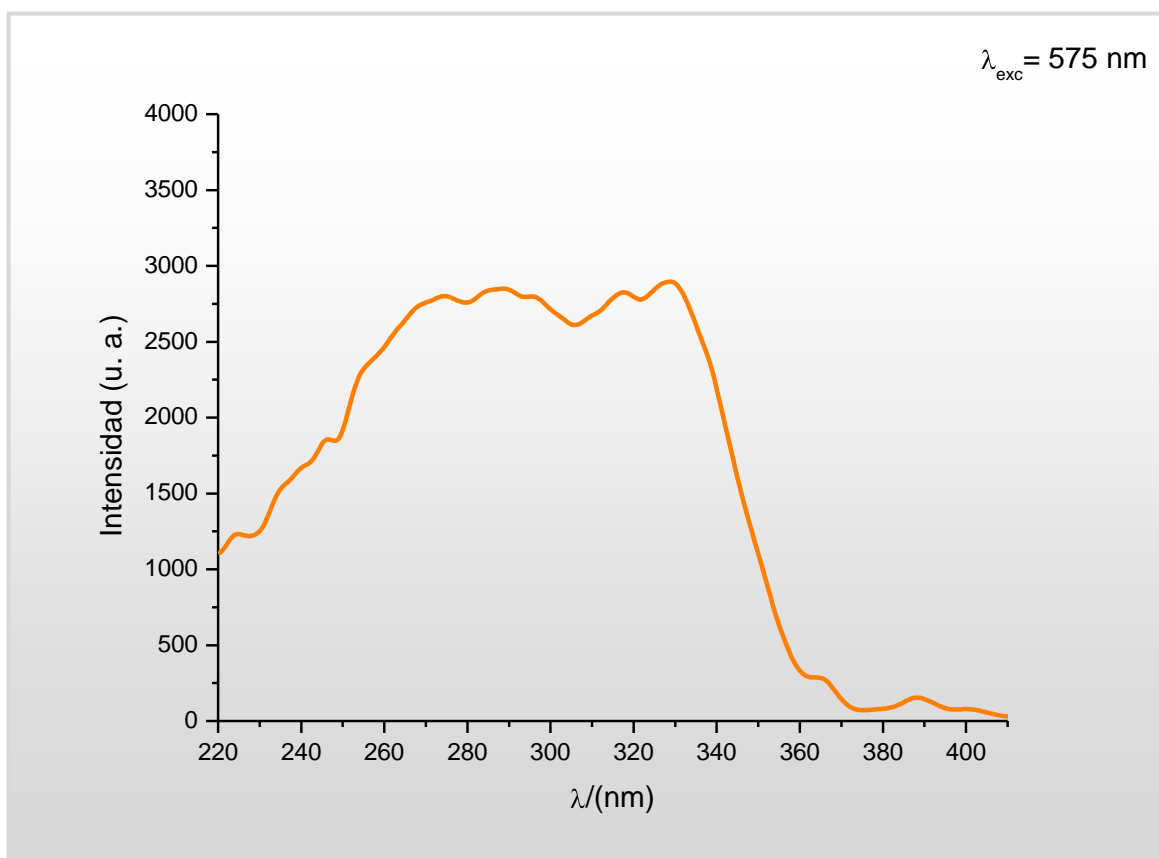


FIGURA 5.5.2.2. Espectro de excitación del compuesto 15

Se colocó el material en el portamuestra y fue colocado bajo la lámpara de UV (365 nm), mostrando luminiscencia de color naranja tenue. En la siguiente figura se muestra la fotografía obtenida.

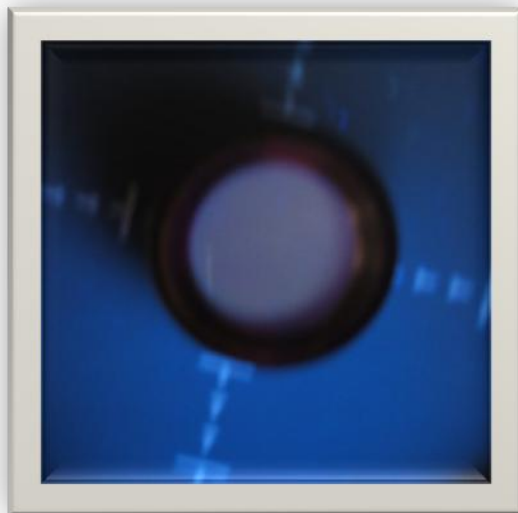


FIGURA 5.5.2.3. Luminiscencia de $[Dy(NO_3)_3(4tb)_2] \cdot CH_3COCH_3$.

El tiempo de vida media calculado para este compuesto es de 0.025 ms.

Momento magnético efectivo

El μ_{ef} del complejo 15 es de **10.76 MB**, este valor se encuentra dentro de lo esperado para un sistema $4f^9$.^[28]

5.5.4. Compuesto de Dy(III) con ntb

Se hicieron reaccionar 1 mmol de la sal metálica y 3mmol del ligante bencimidazólico, utilizando etanol como disolvente, la mezcla de reacción obtenida fue calentada a reflujo por 24 h, por último se filtró y lavó el precipitado aislado. Con base en los resultados obtenidos mediante la utilización de técnicas espectroscópicas y analíticas, se propone que la fórmula mínima para el compuesto 16 es: **$[Dy(NO_3)_2(ntb)](NO_3) \cdot CH_3CH_2OH$** .

Espectroscopía de IR

Se obtuvo el espectro del compuesto de coordinación 16, en donde se aprecia un comportamiento análogo a los anteriores complejos, el desplazamiento de las vibraciones representativas del ligante hacia mayor energía cuando se llevó a cabo la coordinación de la molécula orgánica con el centro metálico.

Fueron identificadas dos clases de grupos nitrato, iónicos y coordinados, para los primeros, se encontraron las bandas de los modos vibracionales propios de este grupo en 1390 (ν_0), 853 (ν_6) y 715 (ν_5) cm^{-1} , los nitratos covalentes fueron identificados por la presencia de las bandas vibracionales en 1492 (ν_1), 1323 (ν_4), 1042 (ν_2) y 814 (ν_3) cm^{-1} . Se propone que tienen un comportamiento bidentado

frente al centro metálico, debido a que la diferencia entre las vibraciones más intensas (ν_1 y ν_4) está cercana a los 175 cm^{-1} . [23, 29]

En la tabla siguiente se presentan los resultados obtenidos para este complejo.

Tabla 5.5.3.1. Bandas representativas de manera comparativa con el ligante libre

Vibración (cm^{-1})	ν N-H	ν C=N + ν C=C	δ N-H	δ C-H
ntb	3177	1592	1434	741
16) [Tb(NO₃)₂(ntb)](NO₃)·CH₃CH₂OH	3288	1623	1456	756

Resonancia magnética nuclear de ^1H

La figura 5.5.3.1 muestra el espectro de RMN de ^1H de **[Dy(NO₃)₂(ntb)](NO₃)·CH₃CH₂OH** en disolución utilizando como disolvente d_6 -DMSO. La asignación de los protones se hizo con base en la multiplicidad e integración de las señales.

Fueron identificados en el espectro los protones que constituyen al ntb, es importante mencionar, que se pierde la definición de las señales, como consecuencia del paramagnetismo del centro metálico. Se observan las señales del disolvente en 0.99, 3.38 y 4.33 ppm, proponiéndose que éste se encuentra fuera de la esfera de coordinación. A continuación se presenta la tabla con los resultados obtenidos.

Tabla. 5.5.3.2. Datos espectroscópicos del complejo 16

Compuesto	#H	H1	H4,H7	H5,H6	H10
ntb	δ (ppm)	12.46	7.56	7.17	4.14
	Multiplicidad	s(fino)	d _d	m	s(fino)
	Integración	1.00	2.34	2.15	2.23
16	δ (ppm)	12.43	7.51	7.10	4.13
	Multiplicidad	s(ancho)	s(ancho)	s(ancho)	s(fino)
	Integración	1.00	2.37	2.39	2.03

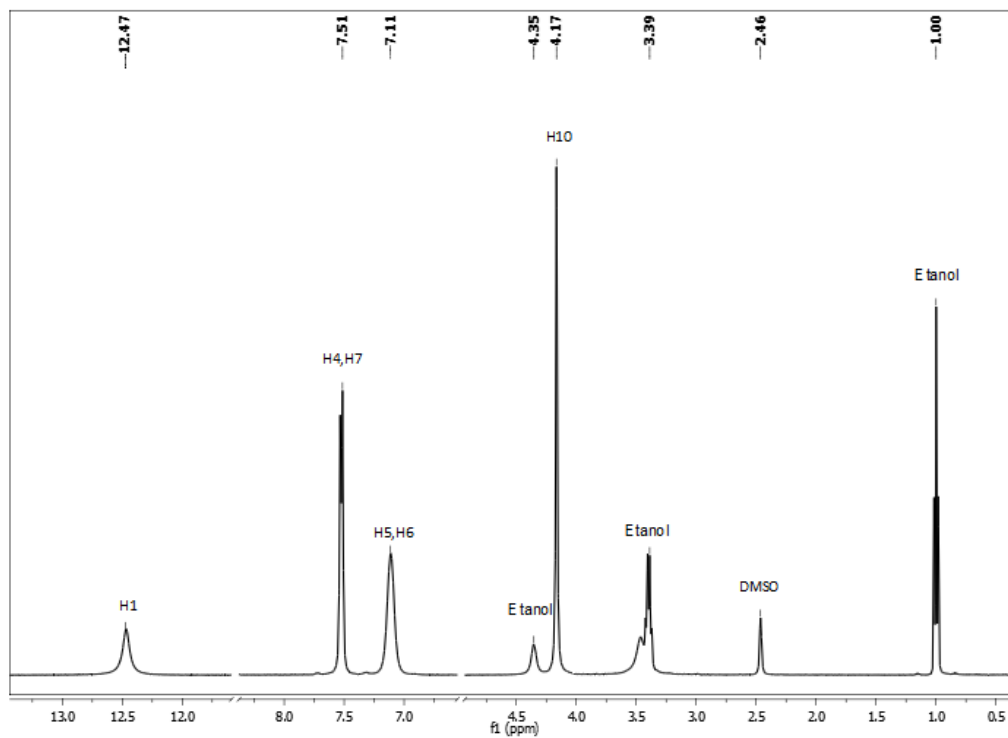


FIGURA 5.5.3.1. Espectro de ¹H en DMSO a temperatura ambiente del complejo 16.

Resonancia magnética nuclear de ^{13}C

El espectro de RMN de ^{13}C se obtuvo en disolución de $\text{d}_6\text{-DMSO}$ a temperatura ambiente. Los cambios de los desplazamientos químicos en el espectro del complejo con respecto al ligante libre se presentan en la tabla 5.5.3.3. Las diferencias entre estos desplazamientos son pequeñas debido a que los electrones “f” se encuentran más cerca del núcleo que los que se encuentran en los orbitales 5s y 5p, adquiriendo un comportamiento similar a electrones del “core”, siendo escudados de los ligantes, lo que conlleva a que no tengan una participación directa en el enlace. Por esta razón las propiedades espectroscópicas son independientes del ambiente químico.

Tabla 5.5.3.3. Asignaciones de los carbonos presentes en el compuesto **16** con respecto al ntb

Compuesto	C-2	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10
Ntb	152.8	111.9	122.6	121.8	119.2	143.8	134.8	52.1
16	152.5	111.6	122.3	121.6	118.9	143.6	134.6	51.9

Se identificaron las dos señales correspondientes al disolvente en 19.0 y 56.4 ppm, estos valores son similares a los del etanol libre (18.5 y 56.1 ppm medido en un equipo de 300 MHz), las pequeñas diferencias se atribuyen a que los experimentos de RMN del complejo **16** se realizaron en un equipo de 400 MHz.^[25]

Propiedades ópticas

Espectro de absorción (técnica de reflectancia difusa)

Se adquirió el espectro electrónico en estado sólido para el compuesto $[\text{Dy}(\text{NO}_3)_2(\text{ntb})](\text{NO}_3)\cdot\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, donde fue difícil asignar una longitud de onda máxima de absorción, ya que el espectro es muy ancho.

Para obtener el espectro de emisión de este compuesto se utilizó una $\lambda = 350 \text{ nm}$, basándonos en las condiciones experimentales de sus análogos con Eu(III) y Tb(III), a esta λ se obtuvo el espectro con señales más intensas.

Espectro de emisión

El espectro de emisión en modo fluorescente en estado sólido dio como resultado un espectro con bandas anchas, dificultando la asignación de las bandas propias del Dy(III). Se cambió la lámpara al modo fosforescente, y se obtuvo el espectro de emisión mostrado en la figura 5.5.3.2.

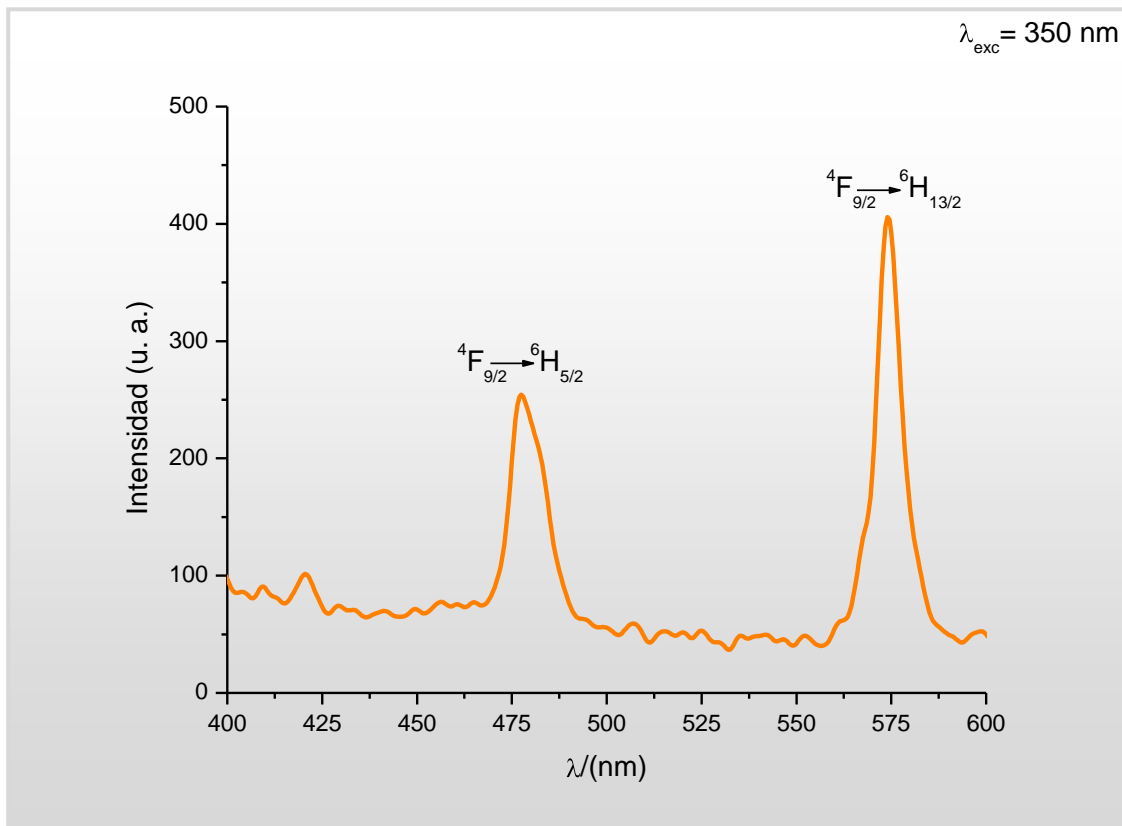


FIGURA 5.5.3.2. Espectro de emisión del compuesto 16 en estado sólido a temperatura ambiente

En el espectro de excitación ($\lambda_{exc} = 475$ nm) no se observa la banda ancha esperada para demostrar que se lleva a cabo la transferencia de energía entre el ligante y el metal, indicativo de que las propiedades luminiscentes del compuesto 16 se deben al propio ion.

Basándonos en estos resultados, podemos decir que el ligante no es un buen candidato para transferir la energía (en forma de luz) al Disproseo, principalmente dado que no hay un óptimo acoplamiento entre los niveles energéticos de la

molécula orgánica con los del metal. Hemos mencionado anteriormente, que las sales hidratadas de los lantánidos tienen pobres propiedades luminiscentes, lo que dificulta su estudio bajo la espectroscopía de luminiscencia, pero la manera de solucionar este problema, es coordinarlo con moléculas cromofóricas, capaces no sólo de absorber la luz, sino de transferirla al metal de manera eficiente. Lo que nos lleva a hacer hincapié en que el ntb no es el ligante óptimo para el disprosio, todas estas observaciones se corroboran con el tiempo de vida media, el cual es de 0.05 ms.

5.6. NÚMEROS DE COORDINACIÓN

Los iones metálicos estabilizaron números de coordinación 10 con los ligantes 2pb y 4tb. Estos ligantes actuaron de manera bidentada al igual que los nitratos coordinados. En la figura 5.6.1 se presentan las geometrías estabilizadas por estos números de coordinación.^[26]

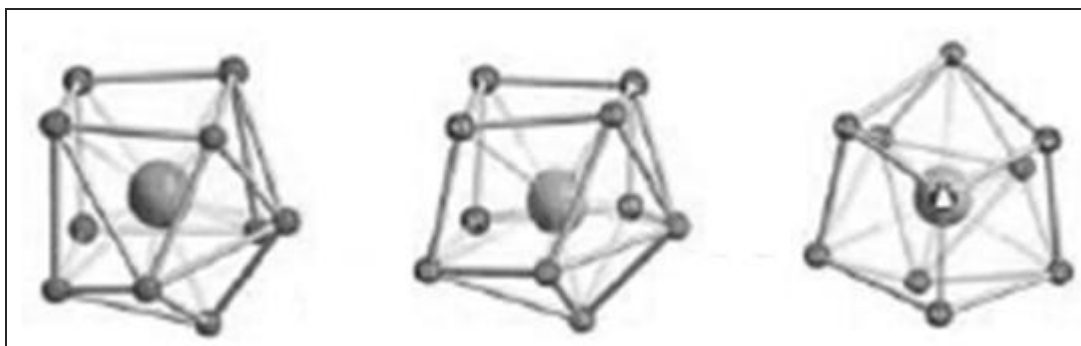


FIGURA 5.6.1. Geometrías estabilizadas por el número de coordinación 10.

En los complejos aislados con ntb los iones lantánidos estabilizaron números de coordinación 8, donde la geometría es la de un cubo distorsionado, el cual se muestra en la siguiente figura.^[26]

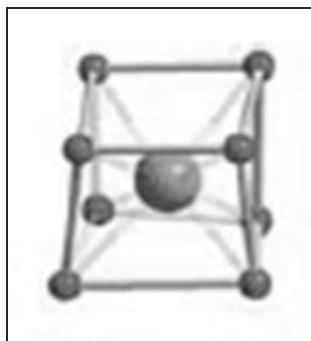


FIGURA 5.6.2. Geometría estabilizada por el número de coordinación 8.

6. CONCLUSIONES

- De los 16 compuestos de coordinación sintetizados y caracterizados con iones lantánidos 9 presentaron propiedades luminiscentes en la región visible del espectro y tiempos de vida media que variaron de largos a cortos.
- Los tres ligantes bencimidazólicos empleados en este trabajo resultaron ser sistemas eficientes de transferencia de energía para europio(III).
- Para el terbio y el disprosio, el ligante 4tb resultó eficiente para la transferencia de energía.
- De acuerdo a los tiempos de vida media determinados, el compuesto $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(4\text{tb})_2]\text{CH}_3\text{COCH}_3$, 1.82 ms, fue el más activo de todos los complejos estudiados en este trabajo.

- El 2-(4-tiazolil)bencimidazol resultó eficiente para la transferencia de energía con los tres iones metálicos estudiados y es el ligante con mejores propiedades luminiscentes, de los tres estudiados.
- Los ligantes 2pb y 4tb estabilizaron compuestos con número de coordinación 10, mientras que con el ligante ntb el número de coordinación resultó 8. Estos últimos compuestos mostraron además un nitrato iónico.

- Se propone que los 3 compuestos de europio con 2pb sean isoestructurales en términos de la semejanza de sus tiempos de vida media.

- Los compuestos de coordinación de gadolinio no resultaron luminiscentes, lo que se explica en términos de que el primer estado excitado para este ion metálico es de alta energía, muy por encima del estado triplete de los ligantes.

7. REFERENCIAS

1. **S. Cotton**, *Lanthanides and Actinides*, 1^a edición, **1991**, McMillan Education Ltd.
2. **S. Cotton**, *Lanthanide and Actinide Chemistry*, 1^a edición, **2006**, John Wiley & Sons Ltd.
3. **G.R. Choppin, D.R. Peterman**, *Coordination Chemistry Reviews*, **1998**, (174), 283-299.
4. **G. Muller, C. L. Mauphin, J. P. Riehl, H. Birkedal, C. Piguet, J.-C. G. Bünzli**, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2003**, 4065-4072.
5. **S. Petoud, J.-C. G. Bünzli, K. J. Schenk, C. Piguet**, *Inorganic Chemistry*, **1997**, (36), 1345-1353.
6. **N. M. Shavaleev, R. Scopelliti, F. Gummy, J.-C. G. Bünzli**, *Inorganic Chemistry*, **2009**, (48), 6178-6191.
7. **A. Beeby, I. M. Clarkson, R. S. Dickins, S. Faulkner, D. Parker, L. Royle, A. S. de Sousa, J. A. G. Williams, M. Woods**, *Journal of Chemical Society, Perkin Transactions*, **1999**, (2), 493-503.
8. **G.F. de Sá, O.L. Malta, C. de Mello Donegá, A. M. Simas, R.L. Longo, P.A. Santa-Cruz, E.F. da Silva Jr.**, *Coordination Chemistry Reviews*, **2000**, (196), 165-195.
9. **M. Han, H.-Y. Zhang, L.-X. Yang, Q. Jiang, Y. Liu**, *Organic Letters*, **2008**, (10), 5557-5560.

10. J.-M. Senegas, G. Bernardinelli, D. Imbert, J.-C. G. Bünzli, P.-Y. Morgantini, J. Weber, C. Piguet, *Inorganic Chemistry*, **2003**, (42), 4680-4695.
11. M. Mato-Iglesias, A. Roca-Sabio, Z. Pálinkás, D. E. Gómez, C. Platas-Iglesias, É. Tóth, A. de Blas, T. Rodríguez-Blas, *Inorganic Chemistry*, **2008**, (47), 7840-7851.
12. G. S. Kottas, M. Mehlstäubl, R. Fröhlich, L. De Cola, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2007**, 3465-3468.
13. L. Charbonnière, R. Ziessel, M. Guardigli, A. Roda, N. Sabbatini, M. Cesario, *Journal of the American Chemical Society*, **2001**, (123), 2436.
14. L. J. Charbonnière, R. Ziessel, *Helvetica Chimica Acta*, **2003**, (86), 3402-3410.
15. N. André, T. B. Jensen, R. Scopelliti, D. Imbert, M. Elhabiri, G. Hopfgartner, C. Piguet, J.-C. G. Bünzli, *Inorganic Chemistry*, **2004**, (43), 515-529.
16. A.-S. Chauvin, S. Comby, B. Song, C. D. B. Vandevyver, J.-C. G. Bünzli, *Chemistry a European Journal*, **2008**, (14), 1726.
17. G. M. de Oliveira, A. Machado, G. W. Gomes, J. H.S.K. Monteiro, M. R. Davolos, U. Abram, A. Jagst, *Polyhedron*, **2011**, (30), 851-859.
18. Q. Wang, X.-H. Yan, W.-S. Liu, M.-Y. Tan, Y. Tang, *Journal of Fluorescence*, **2010**, (20), 493-498.
19. M.-X. Jiang, Y.-L. Feng, Y.-H. He, H. Su, *Inorganica Chimica Acta*, **2009**, (362), 2856-2860.
20. K. Niknam A. Fatehi-Raviz, *Journal of the Iranian Chemical Society*, **2007**, (4), 438-443.

- 21.A. D. Simon Bonnet**, *“Compuestos de coordinación del ligante tris(2-bencimidazolilmetil)amina con metales de transición. Aplicación como modelos biomiméticos”*. Tesis de Licenciatura, **2010**, UNAM, México, D. F.
- 22.D. F. Bodek**, *“Estudio de absorción y emisión en el UV-visible de los compuestos de Pt(II) y Pt(IV) con bencimidazoles”*. Tesis de Licenciatura, **2009**, UNAM, México, D. F.
- 23.Z.-Z. Yan, G.-L. Dai, H.-D. Liang, Y.-Q. Lin**, *Journal of Luminescence*, **2008**, (128), 1394-1398.
- 24.J. M. Grevy, F. Téllez, S. Bernes, H. Nöth, R. Contreras, N. Barba-Behrens**, *Inorganica Chimica Acta*, **2002**, (339), 532-542.
- 25.H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman**, *The Journal of Organic Chemistry*, **1997**, (62), 7512-7515.
- 26.M.i Pan,X.-L. Zheng,Y. Liu,W.-S. Liu, C.-Y. Su**, *Dalton Transactions*, **2009**, 2157-2169.
- 27.D. A. McQuarrie, J. D. Simon**, *“Physical chemistry: a molecular approach”*, **1997**, University Science Books.
- 28.J. A. C. Guerrero**, *“Susceptibilidad magnética”*, Tesis de Licenciatura, **1976**, UNAM, México, D.F.
- 29.K. Nakamoto**, *“Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination compounds”*, **1986**, Wiley-Interscience Publication.
- 30.P. W. Atkins, D. F. Shriver, C. H. Langford**, *Química Inorgánica*, volumen II, 1ª edición, **2000**, Editorial Reverté.
- 31.P. W. Atkins, T. Overton, J. Rourke, M. Weller, F. Armstrong**, *Química Inorgánica*, 4ª edición, **2006**, Editorial Mc Graw Hill.

32.J. R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*, **1999**, Kluwer Academic/Plenum Publishers.

33.G. R. Choppin, Z. M. Wang, *Inorganic Chemistry*, **1997**, (36), 249-252.

34.A. B. P. Lever, *Inorganic electronic spectroscopy*, **1984**, Elsevier Science Publishers.

► LUMINISCENCIA

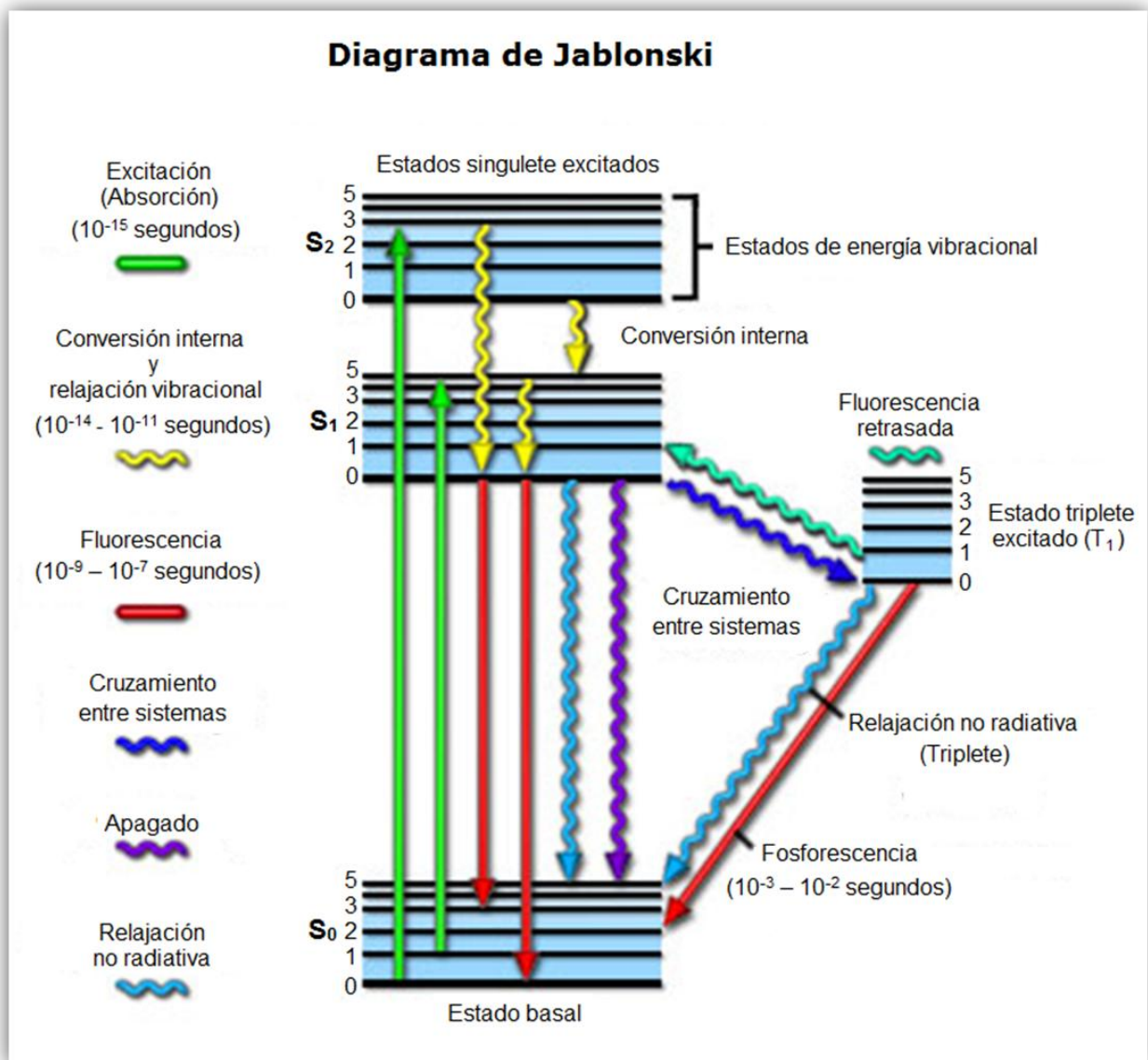
Un complejo es ***luminiscente*** si emite luz tras haberse excitado electrónicamente mediante la absorción de radiación. Para que se produzca luminiscencia, la velocidad de extinción de la emisión de radiación debe competir con la degradación térmica de energía mediante la pérdida de calor hacia el medio.^[30]

Tradicionalmente, la luminiscencia de extinción rápida fue denominada ***fluorescencia*** y la luminiscencia que persiste después de haberse extinguido la iluminación responsable de la excitación se denominó ***fosforescencia***. Sin embargo, como el criterio de la vida media no es fiable, las definiciones modernas de los dos tipos de luminiscencia se basan en los distintos mecanismos de ambos procesos. La fluorescencia se produce cuando un estado excitado de la misma multiplicidad que el fundamental va desapareciendo por emisión de radiación para dar el estado fundamental. La transición es permitida por espín y es, corrientemente, rápida (cuestión de nanosegundos). La fosforescencia es un proceso prohibido por espín, y por tanto, suele ser lento.^[30]

La excitación inicial de un complejo fosforescente usualmente conduce a la población de un estado excitado por medio de una transición permitida por espín, así que el mecanismo de la fosforescencia involucra un cruzamiento entre sistemas, la conversión sin disipación radiante del estado excitado inicial a otro estado excitado de diferente multiplicidad. Este segundo actúa como un reservorio de energía debido a que el decaimiento radiativo al estado basal está prohibido

por espín; sin embargo, de igual manera que el acoplamiento espín-órbita permite que ocurra el cruzamiento entre sistemas, éste también rompe con la regla de selección de espín, de forma que este decaimiento por emisión radiante puede tener lugar. El decaimiento radiante hacia el estado basal es lento, así que el estado fosforescente de un complejo puede sobrevivir por algunos microsegundos o incluso durante más tiempo.^[31]

El diagrama de Jablonski resume ambos procesos luminiscentes:



En el diagrama de Jablonski, se representan los estados electrónicos (S_0 , S_1 , S_2, \dots), los cuales se dividen a su vez en niveles de energía vibracional. No se encuentran representadas las transferencias de energía ni las interacciones con el disolvente.^[32]

➤ Espectroscopía de luminiscencia

La espectroscopía de luminiscencia es una técnica importante en el estudio de la química de coordinación de los iones lantánidos, tanto en estado sólido como en disolución: porque brinda herramientas útiles para profundizar en el conocimiento de las propiedades luminiscentes de los materiales que contienen lantánidos, como lo es, el cálculo del tiempo de vida media (τ), esta medición nos da una idea sobre el ambiente de coordinación del ion metálico; incluso es posible determinar con exactitud las moléculas de agua que se encuentran formando parte de la esfera de coordinación interna del ion lantánido, todo esto mediante el cálculo de τ .^[3]

La espectroscopía de excitación del ion **Eu(III)** mediante el monitoreo de la banda ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, es de gran utilidad, debido a que también proporciona información sobre el ambiente de coordinación del centro metálico.^[3]

Albin y Horrocks fueron los primeros en proponer una correlación cuantitativa entre la carga formal total del ligante y la frecuencia (ν) de la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ del ion

Eu(III). Ellos atribuyeron esta correlación a la disminución en la carga efectiva del ion metálico debido a la coordinación de los ligantes. Sin embargo ésta sólo funciona con sistemas donadores cargados negativamente, para aquellos sistemas con ligantes neutros esta correlación no sirvió. Fue por esto que Choppin y Wang en 1997, propusieron una correlación capaz de estimar con buena aproximación la cantidad de ligantes donadores que forman parte de la esfera de coordinación. Para ello utilizaron la siguiente fórmula.^[33]

$$NLC = 0.237\Delta\nu + 0.628 \dots (1)$$

NLC= Número de ligantes coordinados

$\Delta\nu$ = Diferencia en ν del ion $[Eu(III)_{acuoso}]^{3+}$ y la ν del complejo con Eu(III) en estudio

La medición del tiempo de vida media de los estados excitados y la obtención del espectro de excitación (monitoreo de la banda ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$), nos lleva a obtener un estudio completo de la esfera de coordinación interna del Eu(III). La única limitante de estas técnicas espectroscópicas es que los estudios son en disolución.

En estado sólido, la información que podemos obtener utilizando la espectroscopía de luminiscencia es:

En el espectro de emisión del ion Eu(III), la banda correspondiente a la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, nos da información relevante acerca de la cantidad de sitios no centro simétricos presentes en la esfera de coordinación del centro metálico; es decir, si esta banda presenta una sola línea en el espectro, el complejo presenta sólo un sitio no centro simétrico, si esta banda se encuentra dobleteada, el compuesto

posee dos sitios no centro simétricos, y así sucesivamente, el compuesto de coordinación posee tantos sitios no centro simétricos como líneas de esta banda aparezcan en el espectro de emisión. La limitante en este estudio, es que la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, es una transición hipersensible, y la aparición de ésta en el espectro depende del ambiente químico de coordinación del ion.^[17]

En estado sólido es posible determinar los tiempos de vida media, mediante el decaimiento de la intensidad de la luminiscencia a diferentes tiempos, los datos obtenidos se ajustan a una curva de decaimiento exponencial de primer orden. Una vez obtenidos los τ 's y los espectros de emisión, habremos obtenido un estudio profundo sobre el ambiente de coordinación del ion.

▶ REGLAS DE SELECCIÓN

La intensidad de las bandas presentes en un espectro, está relacionada con la probabilidad de que la transición electrónica ocurra, y esto a su vez, está definido por las reglas de selección.^[22]

Una regla de selección espectroscópica es un discriminante que establece cuáles son permitidas y cuáles prohibidas.

Una **transición permitida** es una transición cuyo momento dipolar de transición no es cero y, por lo tanto, su intensidad también resulta diferente de cero, por su parte, una **transición prohibida** es una transición para la cual el momento dipolar

de transición calculado es cero. En un espectro se pueden hallar transiciones formalmente prohibidas si las suposiciones bajo las cuales se calculó el momento dipolar de la transición no son válidas, como cuando el complejo tiene menor simetría que la que se asume posee.^[31]

↗ Reglas de selección de espín

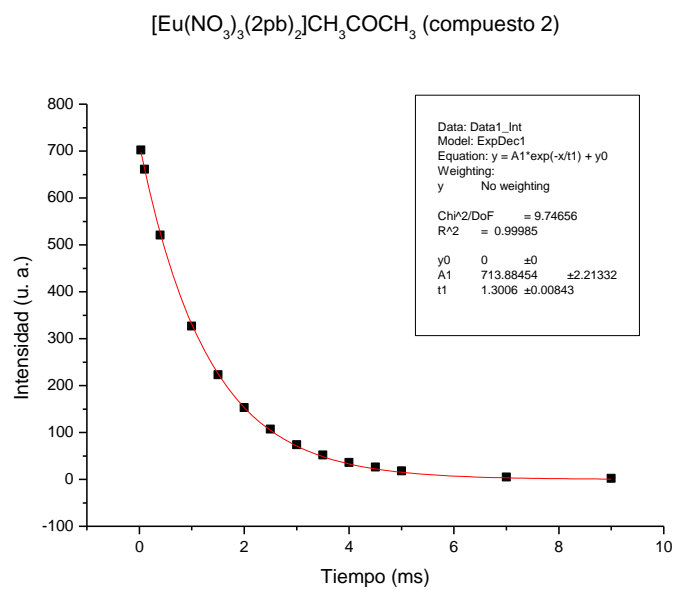
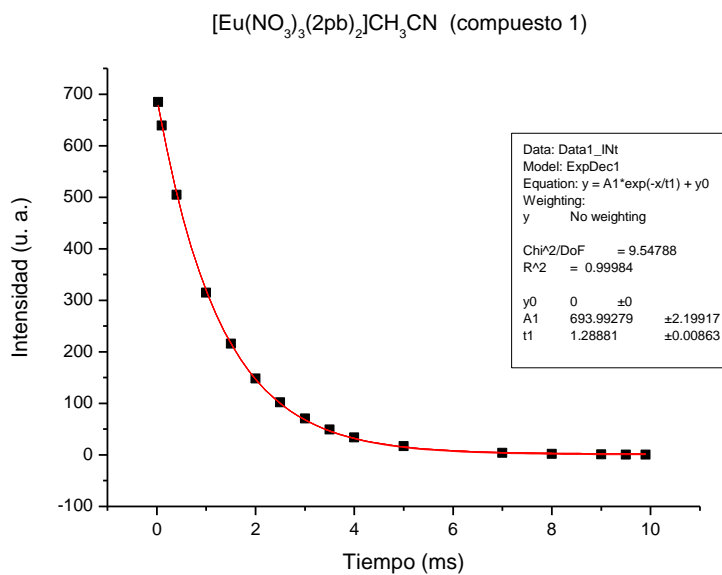
El campo electromagnético de la radiación incidente no puede modificar las orientaciones relativas de los espines de los electrones de un complejo. Por ejemplo, un par de electrones inicialmente antiparalelo no puede ser transformado en uno paralelo, por lo que un singulete ($S= 0$) no puede experimentar una transición a un triplete ($S= 1$). Esta restricción queda expresada por la regla $\Delta S= 0$ para las transiciones permitidas por espín.^[31]

El acoplamiento de los momentos angulares de espín y orbital puede relajar la regla de selección del espín, pero estas transiciones prohibidas por espín, en las que $\Delta S \neq 0$, son generalmente mucho más débiles que las transiciones permitidas por espín.

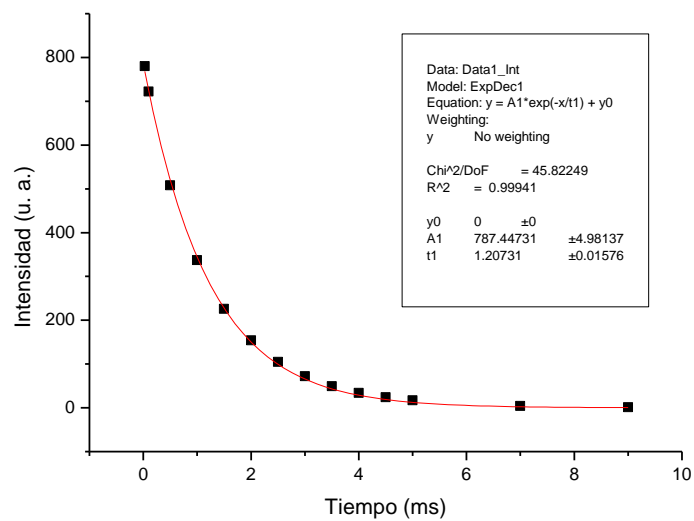
↗ Reglas de selección de Laporte

Las transiciones dipolares eléctricas entre estados de igual paridad están prohibidas; en otras palabras, las transiciones $s-s$, $p-p$, $d-d$ y $f-f$ están prohibidas, pero transiciones $s-p$, $p-d$ y $d-f$ pueden ser permitidas por esta regla de selección.^[34]

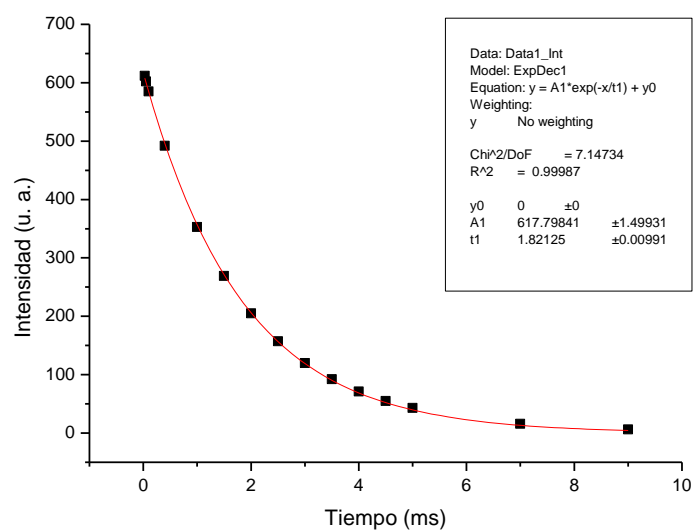
En este anexo se presenta las curvas de decaimiento exponencial de primer orden de los compuestos con propiedades luminiscentes.



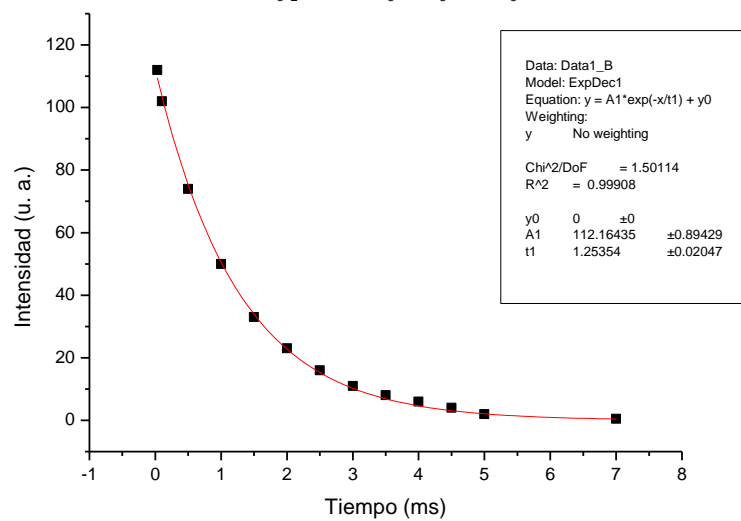
[Eu(NO₃)₃(2pb)₂]CH₃CH₂OH (compuesto 3)



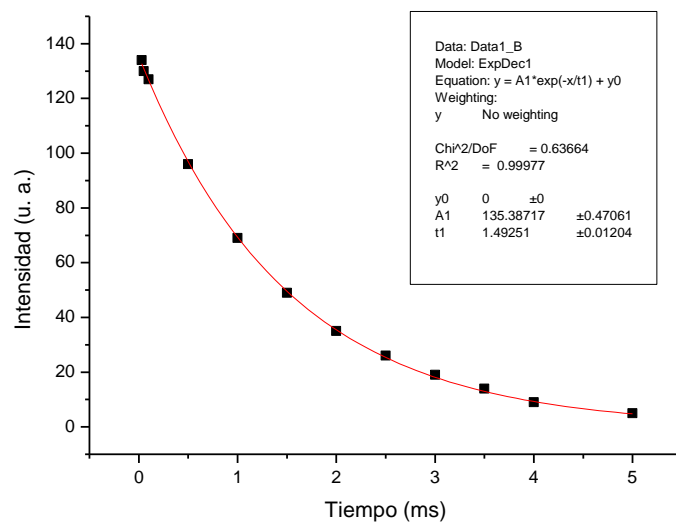
[Eu(NO₃)₃(4tb)₂]CH₃COCH₃ (compuesto 4)



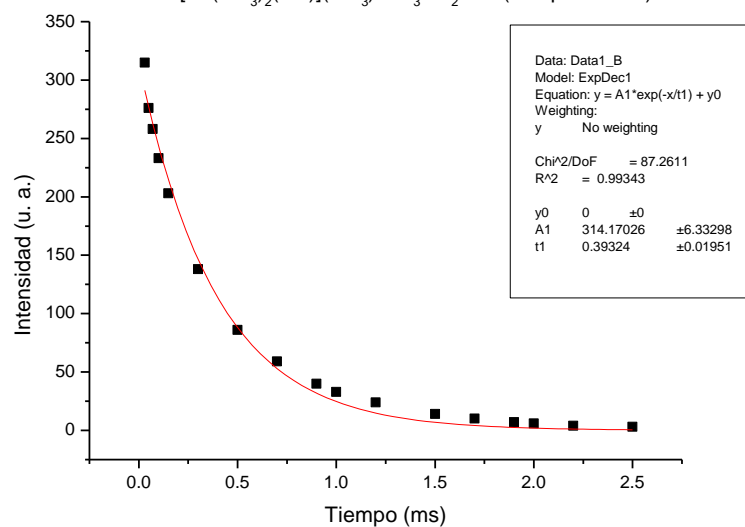
[Eu(NO₃)₂(ntb)](NO₃)·CH₃COCH₃ (compuesto 6)



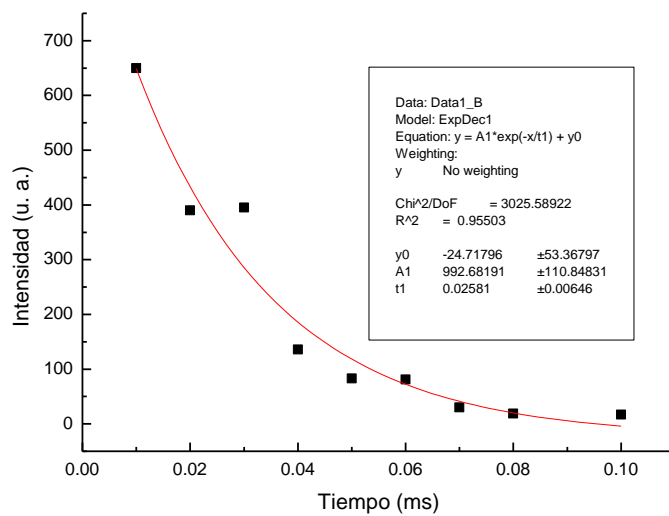
[Tb(NO₃)₃(4tb)₂]·H₂O (compuesto 12)



[Tb(NO₃)₂(ntb)](NO₃)·CH₃CH₂OH (compuesto 13)



[Dy(NO₃)₃(4tb)₂].CH₃COCH₃ (compuesto 15)



[Dy(NO₃)₂(ntb)](NO₃)·CH₃CH₂OH (compuesto 16)

