



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS DE
COORDINACIÓN DINUCLEARES DE LANTÁNIDOS CON LIGANTES
BENCIMIDAZÓLICOS Y PUENTE DE OXALATO**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO**

PRESENTA

EMILIO LEAL GÓMEZ



2017

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD.MX.



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.

JURADO ASIGNADO:

PROFESORES

PRESIDENTE: NORÁH YOLANDA BARBA BEHRENS

VOCAL: SILVIA ELENA CASTILLO BLUM

SECRETARIO: JOSÉ FEDERICO DEL RÍO PORTILLA

1er. SUPLENTE: JESÚS GRACIA MORA

2° SUPLENTE: NOÉ ZÚÑIGA VILLARREAL

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA Y NUCLEAR

FACULTAD DE QUÍMICA

CIUDAD UNIVERSITARIA

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

ASESOR DEL TEMA:

DRA. SILVIA ELENA CASTILLO BLUM

SUSTENTANTE

EMILIO LEAL GÓMEZ

Índice general

1. Índice de abreviaturas.....	3
2. Resumen.....	5
3. Introducción.....	6
4. Marco teórico.....	7
4.1. Propiedades químicas.....	8
4.2. Configuración electrónica.....	11
4.3. Contracción lantánida.....	14
4.4. Fotoquímica y luminiscencia.....	16
4.5. Luminiscencia de los iones lantánidos trivalentes.....	19
4.6. Apagamiento.....	24
4.7. Efecto Antena.....	26
4.8. Interacciones Ln^{3+} - Ln^{3+}	29
4.9. Aplicaciones.....	33
5. Antecedentes.....	35
6. Objetivos.....	49
6.1. General.....	49
6.2. Particulares.....	49
7. Justificación.....	50
8. Reactivos e instrumentación.....	51

8.1. Reactivos	51
8.2. Instrumentación	52
9. Desarrollo experimental	53
9.1. Síntesis del ligante tris(2-bencimidazolilmetil)amina (ntb).....	53
9.2. Síntesis general de los compuestos mononucleares (Ln-ntb)..	55
9.3. Síntesis general de los compuestos dinucleares (Ln ₂ ntb ₂ (μ-ox)).	57
10. Resultados y discusión	59
10.1. Caracterización del ligante tris(2-bencimidazolilmetil)amina (ntb)	59
10.2. Caracterización de los compuestos de coordinación mononucleares.....	73
10.3. Caracterización de los compuestos de coordinación dinucleares	89
10.4. Comparación de propiedades luminiscentes	102
11. Conclusiones	112
12. Referencias	113

1. Índice de abreviaturas

- ARN: Ácido ribonucleico.
- C/E: Calculado / Experimental.
- CI: Conversión interna.
- CIS: Cruzamiento intersistema o entrecruzamiento de sistemas.
- COSY: Espectroscopía de correlación, por sus siglas en inglés.
- DMSO: Dimetilsulfóxido.
- E: Energía
- EF: Estado fundamental o estado basal.
- EtOH: Etanol.
- FTIR-ATR: Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier mediante reflectancia total atenuada, por sus siglas en inglés.
- HSQC: Correlación heteronuclear cuántica individual, por sus siglas en inglés.
- IRM: Imagenología por resonancia magnética.
- LED: Diodo emisor de luz, por sus siglas en inglés.
- MeOH: Metanol.
- MOF: Marco metalo-orgánico, por sus siglas en inglés.
- NIR: Infrarrojo cercano, por sus siglas en inglés.
- ntb: tris(2-bencimidazolilmetil)amina.
- OLED: Diodo orgánico emisor de luz, por sus siglas en inglés.
- PF: Punto de fusión.

- ppm: Partes por millón
- R(%): Porcentaje de rendimiento
- RMN ^{13}C : Resonancia magnética nuclear de carbono 13.
- RMN ^1H : Resonancia magnética nuclear de protón.
- S_n : Estado singulete
- T_m : Estado triplete
- TREL: Transferencia resonante de energía de luminiscencia.
- UV: Ultravioleta.
- Vis: Visible.
- λ_{em} : Longitud de onda de emisión.
- λ_{exc} : Longitud de onda de excitación.
- τ : Tiempo de vida de la luminiscencia.
- ϕ : Rendimiento cuántico.

2. Resumen

En el presente trabajo se sintetizaron el ligante tris(2-bencimidazolilmetil)amina (**ntb**), 5 compuestos de coordinación mononucleares: $[\text{Ln}(\text{ntb})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)\cdot\text{EtOH}$ y 5 compuestos homodinucleares: $[(\text{Ln}(\text{ntb})(\text{NO}_3))_2(\mu\text{-ox})](\text{NO}_3)_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (donde Ln: Sm, Eu, Gd, Tb y Dy). El ligante se caracterizó por análisis elemental, FTIR-ATR, RMN ^1H y RMN ^{13}C ; y los compuestos de coordinación mediante análisis elemental, FTIR-ATR y susceptibilidad magnética. Se estudiaron las propiedades ópticas de los compuestos por espectroscopía electrónica de absorción UV-Vis-NIR y de emisión Vis-NIR, en estado sólido y a temperatura ambiente (298 K). Se comparó la luminiscencia de los dos tipos de compuestos y se propuso que existen interacciones del tipo relajación cruzada entre los iones $\text{Sm}^{3+}\rightarrow\text{Sm}^{3+}$ y $\text{Dy}^{3+}\rightarrow\text{Dy}^{3+}$, en los compuestos dinucleares, las cuales disminuyen la luminiscencia.

3. Introducción

Los lantánidos o tierras raras es la serie de 15 elementos que empieza en el La (número atómico 57) y termina en el Lu (número atómico 71). Sin embargo, los elementos de mayor interés de la serie son aquéllos que en estado de oxidación 3+ tienen electrones desapareados en los orbitales 4f, debido a que estos cationes presentan propiedades luminiscentes únicas. La luminiscencia de estos cationes trivalentes se debe a transiciones electrónicas f-f y se caracteriza por presentar señales finas de emisión, largos tiempos de vida, bajos coeficientes de absorción molar y es sensible al apagamiento por vibraciones de alta frecuencia como la vibración del enlace O-H.^[1] La intensidad de la luminiscencia puede ser mejorada por medio de la coordinación del catión a un compuesto orgánico cromóforo con un alto coeficiente de extinción que transfiera la energía absorbida al lantánido e impida la presencia de moléculas de disolventes que presenten enlaces O-H en la esfera de coordinación (como H₂O, CH₃OH, etc.). También se ha observado en trabajos previos que las propiedades luminiscentes cambian en compuestos de coordinación dinucleares o polinucleares con la misma antena y el mismo lantánido que los compuestos mononucleares. Estas diferencias en la luminiscencia se deben a una o varias de las siguientes razones: a la presencia del ligante puente, nuevos acomodos supramoleculares, cambio en la simetría de la esfera de coordinación o interacciones entre los iones lantánidos que permitan la transferencia de energía. La transferencia de energía puede ser vía acoplamiento dipolo-dipolo, dipolo-cuadrupolo o transferencia de carga.^[2-10]

4. Marco teórico

El primer contacto con los lantánidos fue en Suecia en el año 1751, cuando el sueco A. F. Cronstedt (1722–65), químico y experto en minería, encontró un mineral café rojizo, el cual más tarde sería llamado “cerita”. Cincuenta y dos años más tarde, los químicos suecos J.J. Berzelius (1799-1848) y W. Hisinger (1766-1852) lograron separar un nuevo óxido de la “cerita”, al cual llamaron “ceria”. Eventualmente se pudieron aislar los elementos lantano, cerio, praseodimio, neodimio, samario, europio y gadolinio de la “ceria”, sin embargo, tomó más de 100 años poder separar todos los lantánidos presentes en este mineral. El segundo encuentro fue en 1787, cuando el teniente C. A. Arrhenius (1757–1824) del ejército sueco descubrió una roca negra en una cantera cerca del pueblo de *Ytterby* en Suecia. Este mineral cambiaría de nombre un par de veces y acabaría por llamarse “gadolinita”, en honor al químico finlandés Johan Gadolin (1760-1852), quien, en 1794, analizó la roca y obtuvo un óxido, al que él llamó “yttria” debido al pueblo cercano al lugar donde fue descubierto el mineral. Al igual que con la “ceria” en un periodo de más de 100 años se pudieron aislar los óxidos de escandio, itrio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio y lutecio, de la “yttria”. Para rectificar el descubrimiento de todos estos nuevos elementos se necesitó que, en 1907, Henry Moseley (1887–1915) demostrara que existían 15 elementos de lantano a lutecio por medio del análisis del espectro de rayos X de estos elementos y asignara un número atómico diferente a cada uno de ellos. Hasta ese año el único lantánido que no había sido descubierto era el prometio, el cual su

isótopo más estable (^{145}Pm) tiene una vida media de alrededor de 17.7 años, por lo tanto no se encuentra en la naturaleza y fue sintetizado en 1945.^[11 y 12]

La fecha del descubrimiento de los minerales y la fecha de la separación de todos sus componentes distan mucho entre ellas, esto se debe a que las propiedades químicas y físicas de los lantánidos (junto con el escandio y el itrio) son muy similares entre ellas. El primer método de separación que se utilizó fue la cristalización fraccionada, este método se basa en pequeñas diferencias de solubilidad entre las sales de los lantánidos, no obstante, se necesitan muchas repeticiones para obtener una muestra de pureza aceptable. La cromatografía de intercambio iónico fue el primer método de separación que produjo muestras puras de lantánidos, sin embargo, ahora no se utiliza para producción a gran escala. El método de separación más utilizado hoy en día en la industria es la extracción por disolventes y los minerales de donde se extraen son principalmente bastnasita, monacita (abundantes en La-Gd) y xenotima (abundante en Tb-Lu).^[13]

1.1. Propiedades químicas

En algunas clasificaciones los lantánidos son llamados “tierras raras”, aunque el grupo de las “tierras raras” incluye también al escandio y al itrio, ya que estos elementos poseen propiedades químicas y toxicológicas similares. No obstante las tierras raras, diferente a lo que se podría pensar, no son escasas en la corteza terrestre. En comparación con otros elementos más populares, la mayoría de los lantánidos son más abundantes que la plata, el oro y el mercurio, solamente por

mencionar algunos, que tienen una abundancia en la corteza terrestre de 0.08, 0.0031 y 0.067 ppm respectivamente (comparar con las abundancias promedio de los lantánidos en la tabla 4.1).

Estos elementos puros son metales de color gris brillante, maleables, suaves y dúctiles. La reactividad de los lantánidos es similar a la de los metales alcalinotérreos (sobre todo al magnesio), por lo tanto la mayoría reaccionan violentamente con el aire y el vapor de agua cuando se encuentran en estado elemental. Los lantánidos presentan estados de oxidación 3+ en solución acuosa la inmensa mayoría de los casos, sin embargo, podemos encontrar otros estados de oxidación en estado sólido, por ejemplo, samario, europio, e iterbio en estado de oxidación 2+ y los iones 4+ de cerio, praseodimio y terbio.

Los lantánidos también forman compuestos de coordinación, no obstante las singularidades químicas de estos metales les adjudican características muy diferentes a los compuestos de coordinación que constituyen los metales de transición. Los orbitales 4f de los lantánidos no participan en los enlaces de coordinación, ya que se encuentran protegidos por los orbitales 5s y 5p. Además, existe otro fenómeno llamado “contracción lantánida”, el cual provoca la disminución de los radios atómicos y iónicos conforme aumenta el número atómico de los lantánidos. Por lo tanto, los iones trivalentes lantánidos son ácidos duros, altamente electroattractivos. Ambas peculiaridades provocan que los iones lantánidos trivalentes establezcan altos números de coordinación (usualmente de 6 a 12), formen enlaces sencillos lábiles de carácter predominantemente iónico,

preferentemente con ligantes que posean átomos altamente electronegativos (O y F) y que la geometría de la esfera de coordinación sea determinada por efectos estéricos de los ligantes, por encima de los efectos del campo cristalino. También debido a que los electrones de los orbitales 4f no participan en el enlace las propiedades espectroscópicas y magnéticas de los Ln^{3+} no presentan cambios significativos ocasionados por los ligantes.

Tabla 4.1. Propiedades atómicas e iónicas, junto con la abundancia en la corteza terrestre de los 15 elementos que comprende la serie de los lantánidos.^[11 y 12]

Ln	# Atómico	Configuración Electrónica		Radio iónico (3+)	Abundancia (ppm, mg / kg)
		Ln	Ln^{3+}		
La	57	$[\text{Xe}]6s^25d^1$	$[\text{Xe}]$	103.2	34.0
Ce	58	$[\text{Xe}]6s^24f^15d^1$	$[\text{Xe}]f^1$	101.0	60.0
Pr	59	$[\text{Xe}]6s^24f^3$	$[\text{Xe}]f^2$	99.0	8.7
Nd	60	$[\text{Xe}]6s^24f^4$	$[\text{Xe}]f^3$	98.3	33.0
Pm	61	$[\text{Xe}]6s^24f^5$	$[\text{Xe}]f^4$	97.0	0.0
Sm	62	$[\text{Xe}]6s^24f^6$	$[\text{Xe}]f^5$	95.8	6.0
Eu	63	$[\text{Xe}]6s^24f^7$	$[\text{Xe}]f^6$	94.7	1.8
Gd	64	$[\text{Xe}]6s^24f^75d^1$	$[\text{Xe}]f^7$	93.8	5.2
Tb	65	$[\text{Xe}]6s^24f^9$	$[\text{Xe}]f^8$	92.3	0.9
Dy	66	$[\text{Xe}]6s^24f^{10}$	$[\text{Xe}]f^9$	91.2	6.2
Ho	67	$[\text{Xe}]6s^24f^{11}$	$[\text{Xe}]f^{10}$	90.1	1.2
Er	68	$[\text{Xe}]6s^24f^{12}$	$[\text{Xe}]f^{11}$	89.0	3.0
Tm	69	$[\text{Xe}]6s^24f^{13}$	$[\text{Xe}]f^{12}$	88.0	0.5
Yb	70	$[\text{Xe}]6s^24f^{14}$	$[\text{Xe}]f^{13}$	86.8	2.8
Lu	71	$[\text{Xe}]6s^24f^{14}5d^1$	$[\text{Xe}]f^{14}$	86.1	5.6

1.2. Configuración electrónica

Las propiedades químicas de los lantánidos, que nos permiten hablar de ellos como un grupo de elementos, se deben a su configuración electrónica. Ésta los coloca en el bloque f de la tabla periódica de los elementos, como se puede observar en la figura 4.1. Los electrones de valencia de estos elementos ocupan los orbitales 4f, empezando por el cerio ($[\text{Xe}]6s^24f^15d^1$) y completando el llenado con el iterbio ($[\text{Xe}]6s^24f^{14}$). Existen dos fórmulas generales de configuración electrónica dentro de los lantánidos. La primera es $[\text{Xe}]6s^24f^n5d^1$, la cual se presenta en el átomo de La, Ce, Gd y Lu, donde n toma los valores de 0, 1, 7 y 14, respectivamente. La segunda fórmula es $[\text{Xe}]6s^24f^n$, donde n adquiere valores desde 3 hasta 14 y se presenta en los átomos de Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm e Yb, respectivamente.

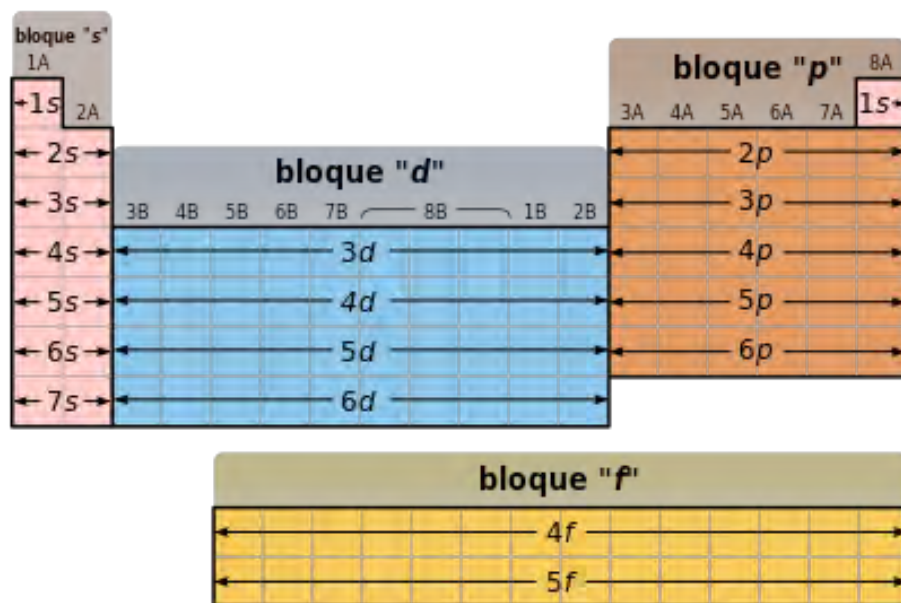


Figura 4.1. Esquema representativo de los niveles de energía ubicados dentro de la tabla periódica de los elementos.

Los electrones de los orbitales 4f no son los más alejados del núcleo en los átomos lantánidos. Los más externos son los electrones de los orbitales 5s, 5p y 6s, y estos los protegen del ambiente químico que rodea al átomo, lo cual explica la naturaleza casi inmutable de sus propiedades ópticas y magnéticas. En la figura 4.2 se muestra el cuadrado de las funciones de onda radiales de los orbitales 4f, 5s, 5p y 6s, es decir, la probabilidad de encontrar a los electrones en función de la distancia con respecto al núcleo. Se observa como el máximo en la distribución radial de los electrones 4f se encuentra más cerca del núcleo que el máximo de mayor tamaño de las demás funciones de onda y por lo tanto se consideran electrones internos. No obstante, como se mencionó con anterioridad los lantánidos estabilizan un número de oxidación de 3+ en la vasta mayoría de los casos y esto modifica su configuración electrónica (como se observa en la tabla 4.1). Dos de los tres electrones que son cedidos por el lantánido, son los electrones del orbital 6s, el cual es por mucho el más externo. Contrario a lo que se pensaría, el tercer electrón cedido es del orbital 4f. A pesar de que los picos más grandes de las funciones de onda radial de los orbitales 5s y 5p se encuentran más alejados del núcleo del átomo, no son los únicos máximos que presentan (la función de 5s muestra 4 máximos y la de 5p, 3) a diferencia de la función del 4f, que solamente tiene un pico. Los otros máximos se encuentran significativamente más cerca del núcleo, es decir, penetran más profundamente hacia el núcleo y los electrones que los ocupan pasan una considerable parte de su tiempo más cerca de él que los electrones del orbital 4f. Lo que provoca que la

carga nuclear efectiva que experimentan sea mayor y que se necesite de una energía mayor para desprenderlos del átomo.^[14]

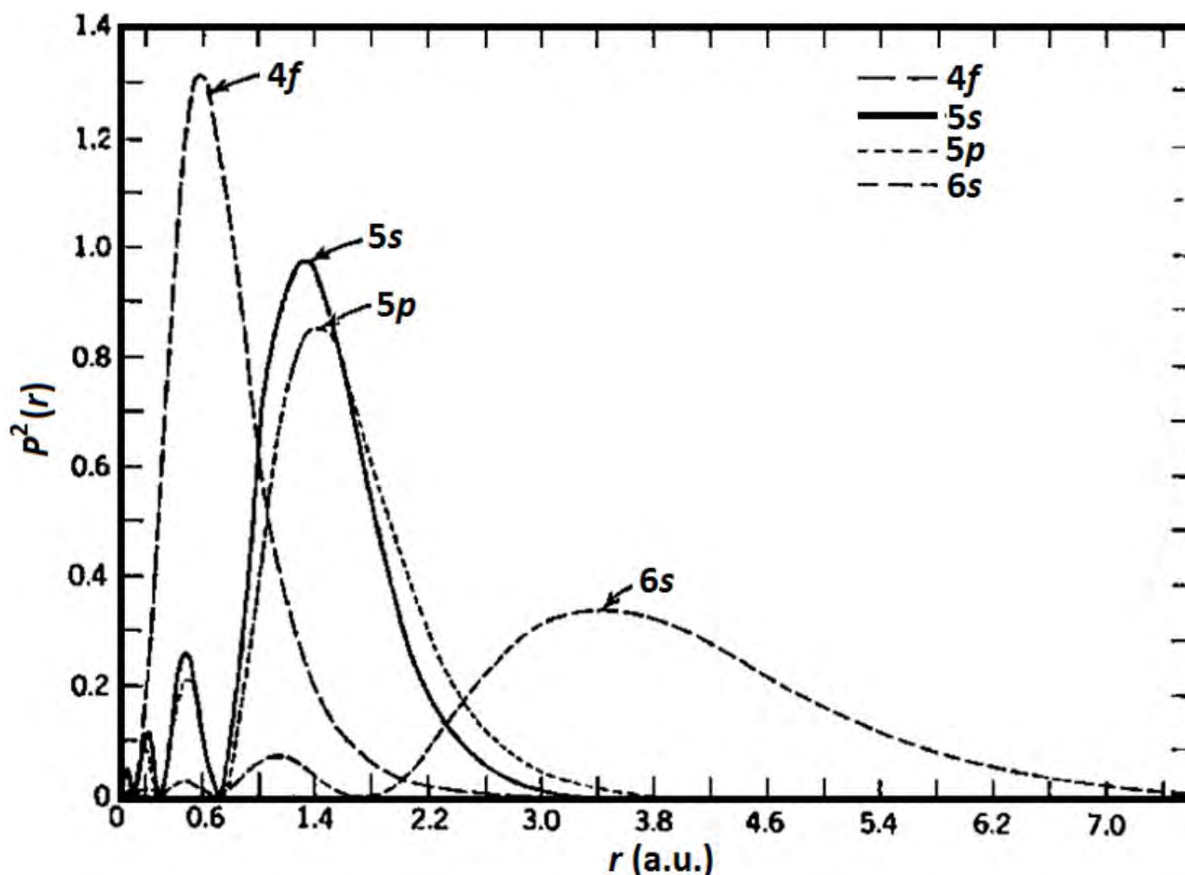


Figura 4.2. Gráfica de los cuadrados de las funciones de onda radiales de los niveles de energía 4f, 5s, 5p y 6s, calculados con Hartree-Fock para el ion Gd^{3+} . Es decir, la probabilidad de encontrar a los electrones de los orbitales en función de la distancia con respecto al núcleo.^[14]

Las propiedades ópticas y magnéticas características de cada ion trivalente lantánido, son una consecuencia de la presencia de electrones desapareados y como describe la regla de Hund, si el nivel de energía 4f no se encuentra

completamente vacío o lleno, habrá electrones desapareados. Desde el ion 3+ de cerio hasta el de iterbio se exhibe un llenado parcial de los orbitales 4f y por lo tanto son los lantánidos de mayor interés.

1.3. Contracción lantánida

Si se observan los radios atómicos de los elementos en la tabla periódica se puede notar que, estos aumentan de arriba hacia abajo pero disminuyen de izquierda a derecha. Cada aumento del número atómico implica la adición de un protón al núcleo y un electrón alrededor del núcleo. Al agregar un electrón más a un átomo se incrementa la repulsión entre las cargas negativas de los electrones, lo que ocasionaría un aumento del radio atómico. Sin embargo, si el nuevo electrón ocupa la misma capa, este efecto es superado por el incremento de la carga positiva total del núcleo del átomo, que provoca una atracción mayor de los electrones hacia el núcleo, reduciendo su tamaño.

La mayoría de las veces el electrón que se agrega de un elemento a otro va a formar parte del mismo subnivel de energía que los electrones de valencia del anterior, por lo tanto no aumentara la constante de apantallamiento, pero sí aumenta la carga efectiva. Este fenómeno se ve en cualquier serie de elementos, excepto en 1s. No obstante en los lantánidos se observa un decremento del radio atómico cercano al 20%, del La al Lu y es por eso que se le diferencia de las demás contracciones. Debido a la poca penetración del orbital 4f, no genera un efecto apantallante en los electrones de los orbitales 5s, 5p, 6s y 5d, por lo tanto

estos electrones experimentan una carga nuclear efectiva enorme que los acerca más al núcleo conforme aumenta el número atómico (tabla 4.1).

Una consecuencia de la contracción lantánida es apreciable en los metales de transición. Si observamos los radios atómicos de los metales de la serie 3d y los comparamos cada uno con el metal del mismo grupo pero de la serie 4d, se ve que estos aumentan significativamente. No obstante, si realizamos el mismo ejercicio con las series 4d y 5d, el incremento en el radio atómico es mucho menor, debido a que, el bloque 4f se encuentra antes del 5d (figura 4.3).

24 [Ar]4s ¹ 3d ⁵ Cr 166pm
42 [Kr]5s ¹ 4d ⁵ Mo 190pm
74 [Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5s ⁴ W 193pm

Figura 4.3. Comparación de los radios atómicos de los metales de transición del grupo VI B de la tabla periódica de los elementos. Se observa el efecto de la contracción lantánida.

1.4. Fotoquímica y luminiscencia

La fotoquímica es la rama de química que estudia los fenómenos relacionados con la absorción de energía, en forma de radiación electromagnética, por un sistema químico. La luminiscencia se encarga de los fenómenos relacionados a la fotofísica los cuales no producen un cambio químico, simplemente resultan en un estado electrónico excitado y la relajación de este estado de mayor energía al estado basal debe involucrar la emisión de luz.^[15]

La configuración electrónica de menor energía, estado electrónico basal o fundamental, de la mayoría de las moléculas tiene todos los electrones apareados, por lo tanto, la absorción de un fotón de suficiente energía genera que uno de estos electrones pase a un estado excitado, el cual puede ser un singulete o triplete. Algunos de estos estados excitados son estados de enlace que tienen asociados niveles energéticos vibracionales y rotacionales. Una forma convencional de representar estos estados energéticos moleculares es el diagrama de Jablonski (figura 4.4), donde el eje vertical es la energía del sistema, pero el eje horizontal sólo se usa para una representación más comprensible.

En este diagrama los estados singulete están representados por S_n y los estados triplete por T_m , los subíndices n y m representan el nivel de energía. Cuando $n = 0$ se trata de la configuración de menor energía y cuando es un número entero positivo, $n = 1, 2, \dots$, es un estado excitado con la misma multiplicidad de espín. Por otra parte, si $m = 1, 2, \dots$, representa un estado excitado de diferente multiplicidad de espín. El superíndice v en los términos significa un exceso en la energía

vibracional de la molécula y cuando no aparece quiere decir que la molécula se encuentra en equilibrio térmico. Las transiciones radiativas se encuentran representadas por flechas rectas y las transiciones no radiativas por flechas onduladas.

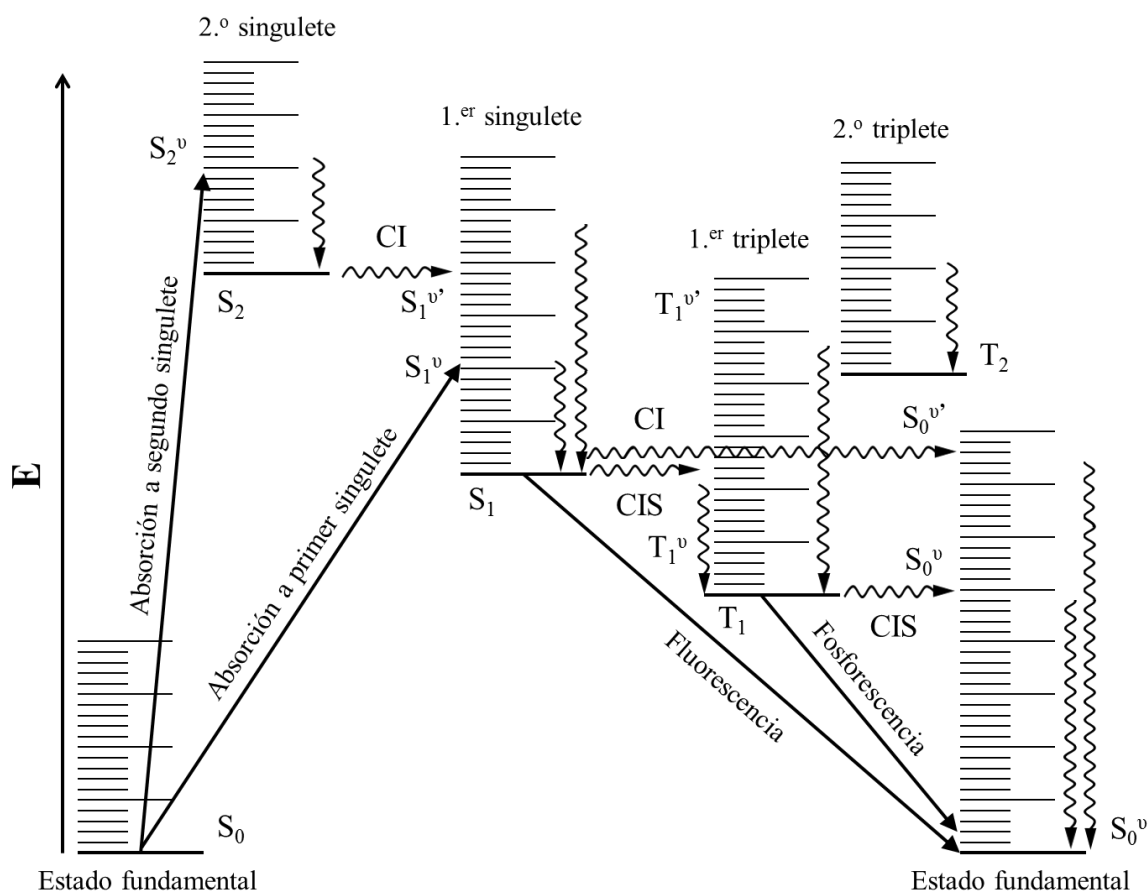


Figura 4.4. Diagrama de Jablonski. Representación gráfica de los estados excitados y transiciones fotofísicas entre ellos, para una molécula orgánica común. Las transiciones radiativas se encuentran representadas por líneas rectas y las transiciones no radiativas por líneas onduladas. Donde CI es conversión interna y CIS es cruzamiento intersistema o entrecruzamiento de sistemas, ambas

transiciones son no radiativas y no representan un cambio en la energía del sistema. Las líneas verticales onduladas representan relajamiento vibracional. Los niveles vibracionales y rotacionales son equidistantes por simplicidad.^[15]

Analizando el diagrama de izquierda a derecha, podemos observar que dependiendo de la longitud de onda del fotón absorbido, es decir, de su energía, se puede generar una absorción al primer singulete, al segundo o algún otro de mayor energía. Debido al principio de Frank-Condon es más probable que la absorción lleve a la molécula un estado vibracional excitado, como S_1^v o S_2^v , que a un estado en equilibrio térmico. Instantáneamente después de la absorción se presentará la relajación vibracional de la molécula al mismo estado excitado pero en equilibrio térmico, por ejemplo, $S_2^v \rightarrow S_2$. Una vez en S_2 , habrá una transición no radiativa, no energética y también rápida, denominada conversión interna (CI), del segundo singulete al primer singulete en un estado vibracional excitado (S_1^v), lo cual provoca otro decaimiento no radiativo a S_1 .

Cuando la molécula se encuentra en S_1 , existen tres posibles escenarios: el primero es la pérdida de energía en forma de luz, el cual, también es un proceso rápido ya que la transición $S_1 \rightarrow S_0$ está permitida por las reglas de selección y se nombra fluorescencia. El segundo escenario es un entrecruzamiento de sistemas o cruzamiento intersistema (CIS), donde de S_1 pasa a T_1^v , se relaja vibracionalmente y por último se da un decaimiento radiativo lento, llamado fosforescencia. Es lento porque la transición $T_1 \rightarrow S_0$ está prohibida por la regla de

selección correspondiente a la multiplicidad de espín. El tercer escenario es la CI de S_1 a S_0^v , seguido de la relajación no radiativa al estado fundamental.^[15]

La eficiencia de la luminiscencia se calcula con una relación entre el número de fotones absorbidos y el número de fotones emitidos, se le conoce como rendimiento cuántico (ϕ).^[16] La luminiscencia se puede dividir en dos casos, fluorescencia y fosforescencia, los cuales se diferencian en el tiempo en el que tarde en observarse la emisión a partir de la absorción. Una manera sencilla de esclarecer la naturaleza de la luminiscencia es determinar el tiempo de vida (τ) de la misma, por lo general, la fluorescencia presenta tiempos de vida en el orden de los ns (10^{-9} s), mientras que la fosforescencia puede tener tiempos de vida de μ s (10^{-6} s) o ms (10^{-3} s).

1.5. Luminiscencia de los iones lantánidos trivalentes

Las propiedades luminiscentes de los lantánidos son únicas y son utilizadas para múltiples aplicaciones, por lo tanto, son de gran interés para diversos grupos de investigación. A continuación se describirán las propiedades más características de esta serie de elementos y se describirá de forma breve la causa de cada una de ellas.

La configuración electrónica define las propiedades ópticas peculiares con las que cuentan los lantánidos. Como se discutió en la sección 1.2, la luminiscencia de los lantánidos se debe principalmente a transiciones electrónicas dentro de los orbitales 4f, para que esas transiciones se puedan llevar a cabo lo primero que

debe suceder es que la capa 4f del ion se encuentre parcialmente llena, es decir, que contenga desde 1 hasta 13 electrones. En la misma sección, se habló de la distribución radial de los orbitales, en la que se observa que los electrones de los orbitales 4f se encuentran protegidos del ambiente químico por los electrones de los orbitales 5s y 5p. Por ende los lantánidos forman enlaces predominantemente iónicos y la perturbación del campo ligante sobre los orbitales 4f es mínima. De tal manera que, las transiciones f-f no cambiarán de energía de forma significativa, las señales emisivas permanecerán angostas y son características de cada ion lantánido, a diferencia de las señales emisivas de los metales de transición.^[17]

Los niveles energéticos de los iones lantánidos se representan de forma similar a los estados energéticos de las moléculas orgánicas en el diagrama de Jablonski. No obstante, a diferencia de las moléculas orgánicas las transiciones en los lantánidos se llevan a cabo dentro de los orbitales 4f. Para calcular la energía intrínseca de cada uno de los estados, los niveles electrónicos de los iones lantánidos pueden ser tratados como una aproximación a los niveles electrónicos atómicos del hidrógeno. Sin embargo, se deben de agregar las perturbaciones ocasionadas por las interacciones coulómbicas de repulsión entre los electrones de los orbitales 4f, el acoplamiento espín-orbital, que es ponderable en átomos pesados y los efectos del campo cristalino. Las perturbaciones rompen la degeneración de los niveles electrónicos y las transiciones entre esos estados de diferente energía causan la luminiscencia de los iones, cada ion lantánido cuenta con una serie de estados de diferente energía, propia al número de electrones de valencia 4f.^[18]

Para el átomo de hidrógeno las configuraciones electrónicas se representan con los números cuánticos: n , l , m_l , s y m_s . Para los átomos polielectrónicos el cambio en la organización de los electrones en los orbitales genera nuevas configuraciones electrónicas o microestados. Los números cuánticos que describen cada microestado son L , M_L , S , M_S y J , donde L es el momento angular total (L puede tomar valores enteros de 0, 1, 2, 3, 4,..., los cuales tienen asignados la letra S, P, D, F, G..., respectivamente), M_L es el momento angular magnético total, S es el momento angular de espín total, M_S es el momento magnético de espín total y J es el acoplamiento espín-orbita. De tal manera que para cada microestado existe un valor único de L y de S , a esto se le conoce como término espectroscópico y tiene la forma $^{2S+1}L_J$, cada número cuántico se puede calcular de la siguiente manera:

$$L = \sum_i l_i, \quad S = \sum_i s_i, \quad s_i = \pm 1/2$$

y

$$J = L + S, \dots, |L - S|$$

El término del estado fundamental es sencillo de calcular siguiendo las reglas de Hund, por ejemplo para el ion de Eu^{3+} , la configuración electrónica es $4f^6$, por lo tanto $S = (6 \times 1/2) = 3$ y $(2S + 1) = 7$. Para calcular el mayor valor de L debemos de tener en cuenta que m_l tiene valores de $-l$ a l , para una capa f , l es igual a 3, en consecuencia m_l tendrá los siete valores de $+3$ a -3 y el mayor valor de L es 3, al cual le pertenece la letra F. Por último $J = 6, 5, 4, \dots, 0$, resultando en siete términos 7F_J ($J = 6 - 0$) del estado basal del ion de europio. En la figura 4.5 se

pueden observar de los estados de menor energía de algunos iones trivalentes lantánidos de interés.

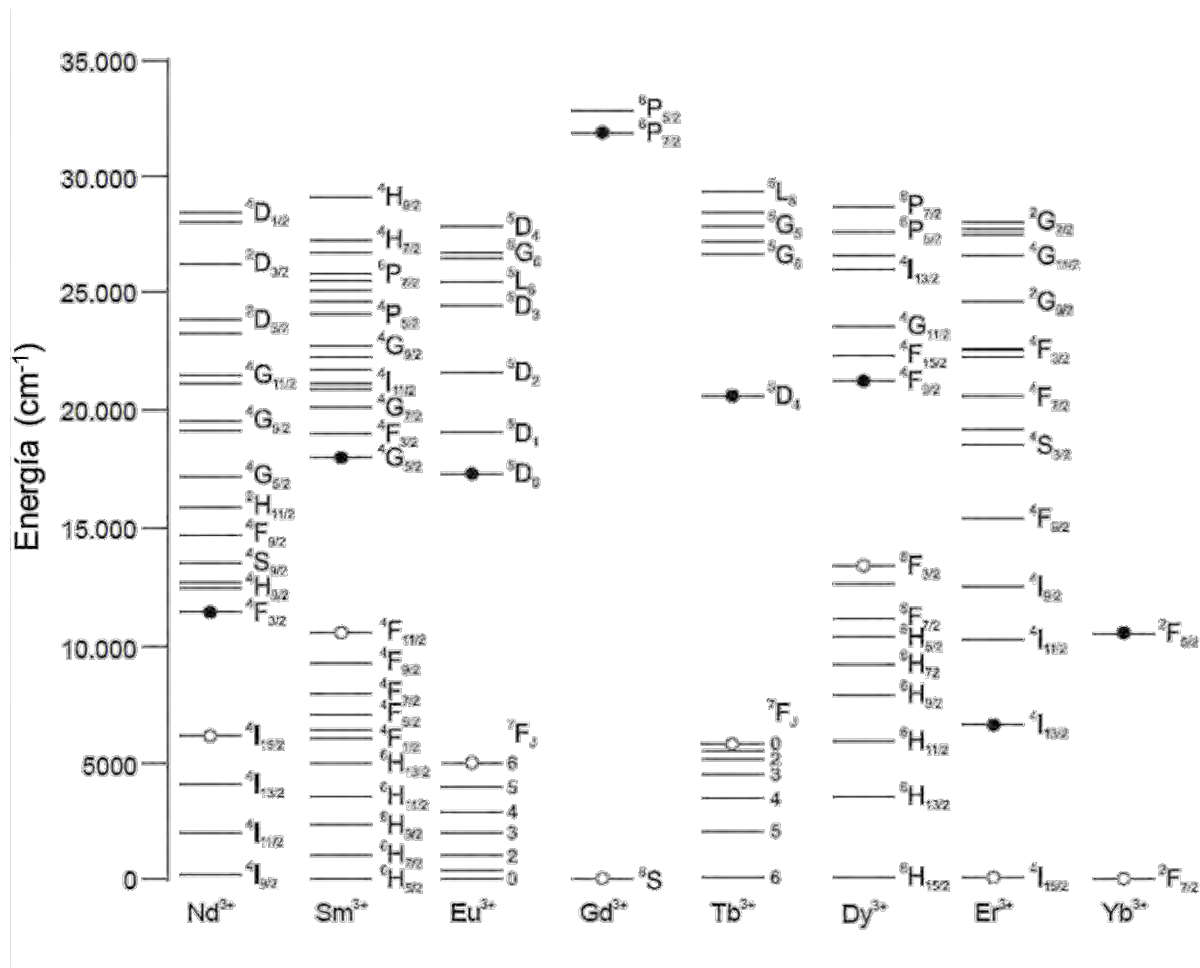


Figura 4.5. Diagrama de los estados energéticos 4f responsables de la luminiscencia. El círculo negro marca el estado emisor de menor energía y el círculo blanco el estado no emisor de mayor energía.^[1]

Para la mayoría de los lantánidos la diferencia de energía entre los niveles J de cada microestado es demasiado pequeña para producir un decaimiento radiativo, la relajación de la energía será de forma vibracional y a estos estados se les llama estados no emisivos. De modo que, la emisión de luz se dará principalmente del estado excitado de menor energía correspondiente a una configuración electrónica distinta y se le conoce como estado emisor de menor energía. En la tabla 4.2 se pueden ver las transiciones emisivas de mayor probabilidad para los cinco lantánidos utilizados en este proyecto:

Tabla 4.2. Transiciones f-f más comunes para los iones lantánidos del Sm³⁺ al Dy³⁺.^[17]

Ln ³⁺	Transición	Longitud de onda (nm)
Sm	$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_J$ (J = 5/2 – 13/2)	560, 595, 640, 700, 775
Eu	$^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (J = 0 – 6)	580, 590, 615, 650, 720, 750, 820
Gd	$^6P_{7/2} \rightarrow ^8S_{7/2}$	315
Tb	$^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ (J = 6 – 0)	490, 540, 580, 620, 650, 660, 675
Dy	$^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_J$ (J = 15/2 – 9/2)	475, 570, 660, 750

Cuando un átomo absorbe un fotón se generan tres tipos de transiciones diferentes: por dipolo eléctrico, dipolo magnético y cuadrupolo eléctrico. Las transiciones de dipolo eléctrico son las más intensas, sin embargo, para que estas transiciones se lleven a cabo deben cumplir un conjunto de reglas, llamadas reglas

de selección. La primera es la regla de paridad o regla de Laporte, la cual dicta que para que una transición sea permitida, debe existir un cambio de paridad entre los niveles energéticos, es decir, $\Delta L = \pm 1$ y la segunda regla indica que no debe haber ningún cambio en la multiplicidad de espín $\Delta S = 0$.^[19]

Las transiciones 4f-4f no están permitidas por la regla de Laporte, no obstante cuando el ion lantánido se encuentra coordinado, la influencia del campo ligante provoca que los niveles electrónicos de paridad opuesta se mezclen relajando la regla y a estas transiciones se les denomina de dipolo eléctrico inducido.^[20] Las transiciones de dipolo magnético, sí están permitidas por paridad, sin embargo, su intensidad es menor y en el caso de las transiciones f-f, son de una intensidad similar a las de dipolo eléctrico inducido. Por último, las transiciones de cuadrupolo eléctrico comúnmente no se observan.^[21] Además algunas transiciones f-f se califican como hipersensitivas, porque son modificadas por el ambiente químico, por lo tanto aportan información sobre la esfera de coordinación.^[22]

La naturaleza parcialmente prohibida de las transiciones 4f-4f ocasiona que los coeficientes extinción molar de los iones libres sean muy bajos, menos de $10 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, y tiempos de vida de luminiscencia relativamente largos (de μs hasta ms).^[1]

1.6. Apagamiento

La luminiscencia de los iones lantánidos no es la única forma de relajación de los estados excitados, el decaimiento radiativo es fuertemente inhibido por rutas de relajación no radiativa por modos vibracionales de alta energía, a este fenómeno

se le denomina apagamiento. La brecha energética entre el estado emisivo de menor energía y el estado no emisivo de mayor energía, es inversamente proporcional a la intensidad del apagamiento, mientras más pequeña sea esta brecha, más fácil será que la relajación se lleve a cabo por rutas no radiativas. El apagamiento es generado por un débil acoplamiento entre los niveles excitados de los iones y los estados vibracionales de los enlaces O-H, principalmente. Debido a su alta energía vibracional y a la elevada energía de hidratación de los iones lantánidos, los enlaces O-H son los principales responsables del apagamiento de los lantánidos.

En la figura 4.6 se puede observar que para cubrir la brecha energética entre el estado emisivo de menor energía y el estado no emisivo de mayor energía del Eu^{3+} se necesitan menos cuantos vibracionales (fonones) del enlace O-H, que del enlace O-D y por lo tanto es más eficiente.

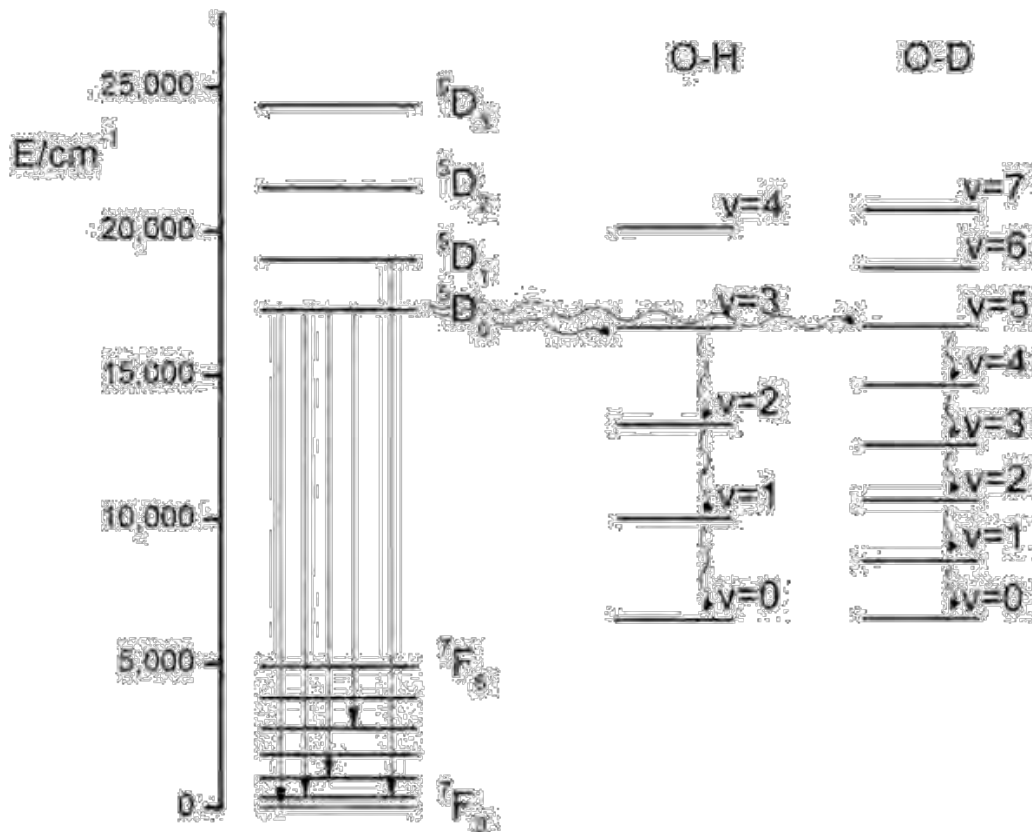


Figura 4.6. Transiciones radiativas del Eu^{3+} y apagamiento de la luminiscencia por medio de los enlaces O-H y O-D.^[17]

1.7. Efecto Antena

Como se ha mencionado en las secciones pasadas existen diversos factores que disminuyen la luminiscencia de esta serie de elementos. Una manera de aumentar la intensidad de la luminiscencia es a través de la excitación indirecta de los estados electrónicos de los iones lantánidos por medio de la coordinación de una molécula orgánica cromófora que absorba la energía irradiada y la transfiera al

centro metálico. A este fenómeno se le denomina sensibilización de la luminiscencia o efecto antena.

Al ligante cromóforo que se coordina con el ion lantánido se le conoce como antena. La primera función de la antena es absorber la radiación electromagnética, dado que los iones lantánidos tienen coeficientes de extinción molar bajos (menos de $10 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), no pueden absorber la luz eficientemente. En contraste, los cromóforos orgánicos presentan coeficientes del orden de $10^4 - 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ en la región del UV. Después de la absorción de la energía la antena debe ser capaz de transferir esa energía al ion metálico, este proceso se da a través de tres diferentes mecanismos principalmente, los cuales se muestran simplificados en la figura 4.7. Como resultado de la protección de los orbitales 4f por los orbitales 5s y 5p, los enlaces de coordinación de los iones lantánidos con el ligante son de carácter primordialmente iónico, por lo tanto se pueden representar los estados electrónicos del ligante y los del centro metálico por separado, aunque formen parte de la misma molécula. No obstante mientras el Ln^{3+} se encuentre en la presencia de un campo ligante no centrosimétrico, la regla de Laporte se relaja y las transiciones f-f se vuelven parcialmente permitidas, lo que aumenta su intensidad.^[21]

Tradicionalmente se considera que la energía pasa del estado singulete excitado del cromóforo a un estado triplete excitado por un entrecruzamiento de sistemas, posteriormente a un nivel electrónico excitado del lantánido a través de una transferencia de energía intramolecular y por último del estado excitado de menor

energía al estado fundamental del ion. La transferencia de energía del estado singlete excitado al ion lantánido es un proceso menos eficiente, debido a que el estado singlete es de un tiempo de vida muy corto.^[23]

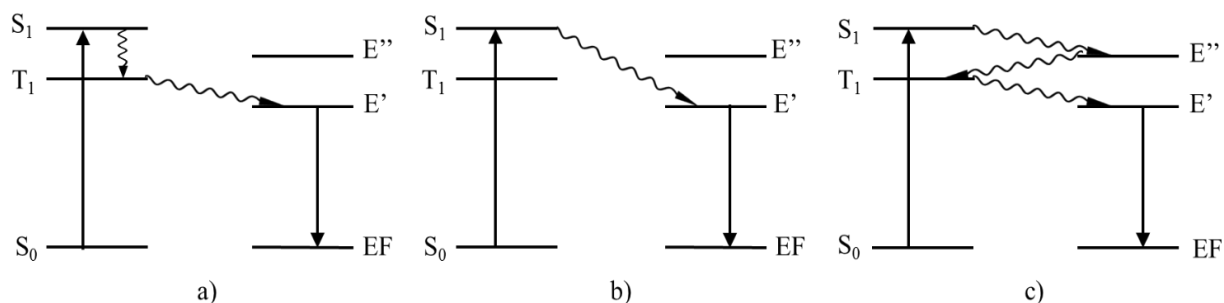


Figura 4.7. Tres posibles mecanismos de transferencia de energía entre el ligante y Ln^{3+} . a) La energía se transfiere de un estado triplete (T_1) a los estados excitados del ion (E' y E''). b) La energía se transfiere del estado singlete excitado (S_1) a los estados emisivos del ion. c) La energía puede transferirse desde el estado S_1 o T_1 a los estados de mayor energía del ion lantánido y de vuelta.^[19]

La brecha energética entre el estado triplete y el estado emisivo del ligante juega un papel importante para que se lleve a cabo una transferencia de energía eficiente. Se ha observado, para europio(III), que si el estado triplete es mayor en un intervalo entre 2500 y 3000 cm^{-1} , la transferencia es óptima.^[22]

Otro beneficio del efecto antena, es que si el ligante utilizado es un quelato voluminoso se aumenta la estabilidad del compuesto de coordinación en disolventes coordinantes, como el agua, y se disminuye la probabilidad de la

presencia de estas moléculas en la esfera de coordinación. Lo cual, impide el apagamiento ocasionado por enlaces de alta energía vibracional.

1.8. Interacciones Ln³⁺-Ln³⁺

En algunos cristales y matrices inorgánicas dopadas con iones lantánidos, MOFs (del inglés *Metal-Organic Framework*), polímeros y compuestos de coordinación polinucleares con iones trivalentes lantánidos; se han notado diferentes tipos de interacciones entre los iones lantánidos (estos pueden ser iguales, Ln-Ln, o diferentes, Ln-Ln').

Las interacciones entre los iones metálicos pueden ser magnéticas, por acoplamiento dipolo-dipolo o dipolo-cuadrupolo, o por transferencia de carga. Se ha visto que compuestos dinucleares de lantánidos pueden presentar interacciones antiferromagnéticas o ferromagnéticas, y actuar como imanes moleculares. Pero para este trabajo son de mayor interés las interacciones que provoquen transferencias de energía entre los iones lantánidos (III).

La transferencia resonante de energía de luminiscencia (TREL o LRET; del inglés *Luminescence Resonance Energy Transfer*), es un tipo de transferencia de energía no radiativa desde un estado excitado de un luminóforo a través del espacio hacia otro luminóforo y se genera por medio de un acoplamiento dipolo-dipolo. Este tipo de transferencia de energía sigue el mecanismo de Förster, el cual fue descrito en 1948 por el científico alemán Theodor Förster (1910-1974), y plantea una interacción donador - aceptor entre dos cromóforos. El efecto antena,

explicado con anterioridad, puede llevarse a cabo a través de un mecanismo tipo Förster, donde el cromóforo orgánico es el donador y el lantánido es el aceptor de la energía. Para que se genere una TREL la banda de emisión del donador debe traslapar la banda de absorción del aceptor y además es dependiente a la distancia entre los luminóforos, para moléculas orgánicas estas distancias se encuentran en un intervalo entre 25 y 100 Å, sin embargo, para iones lantánidos las distancias son menores, por lo general ≤ 10 Å. Este fenómeno nos permite calcular la distancia entre las dos especies cromóforas por medio de la ecuación 4.1, en donde E es la eficiencia de la transferencia de energía, τ_{DA} es el tiempo de vida de la luminiscencia del par donador-aceptor, τ_D es el tiempo de vida del donador, R_0 es la distancia a la cual ocurre el 50% de la transferencia de energía y r es la distancia entre las especies.

$$E = 1 - \frac{\tau_{DA}}{\tau_D} = \frac{R_0^6}{R_0^6 - r^6} \quad \text{Ecuación 4.1.}$$

La ecuación 4.1 se puede utilizar para estudiar dimerización de compuestos con iones lantánidos en disolución o distancias entre lantánidos en compuestos dinucleares. La R_0 o distancia de Förster es diferente para cada par de iones lantánidos, en compuestos dinucleares una típica R_0 para un sistema Eu(III)/Nd(III) es 6 Å, pero para Eu(III)/Tb(III) es de 3 Å.^[17]

La TREL también se puede llamar relajación cruzada, cuando esta transferencia de energía provoca un apagamiento de la luminiscencia. Dos ejemplos de relajación cruzada entre iones iguales de Eu^{3+} y Pr^{3+} se muestran en la figura 4.8. Cuando, entre dos iones iguales, la transferencia de energía es total de un ion

excitado a otro ion en el estado fundamental, se conoce como migración de la energía. Estas interacción se conocen también como una forma de apagamiento ya que no es radiativa y aumenta la posibilidad de que esa energía termine por perderse vibracionalmente.^[8 y 24]

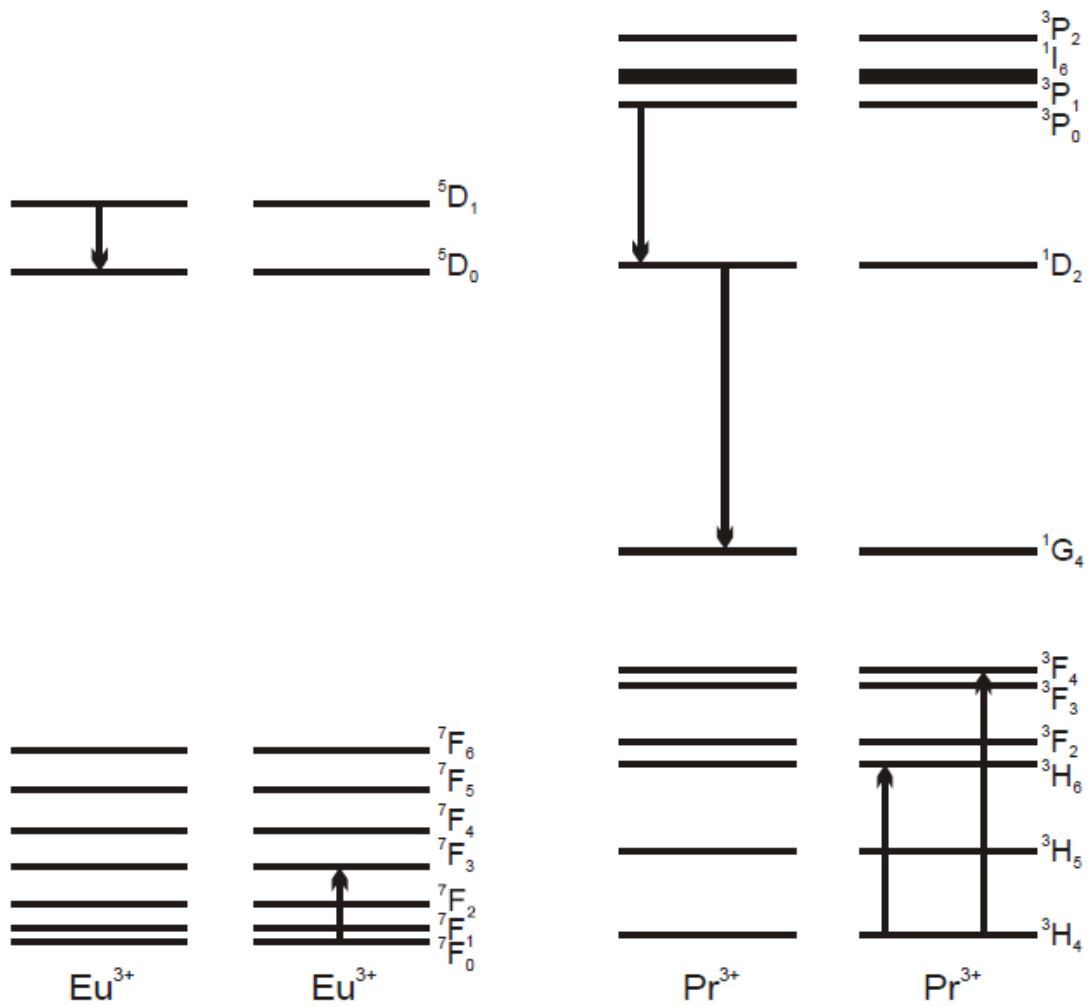


Figura 4.8. Procesos de relajación cruzada para los pares de los iones Eu^{3+} y Pr^{3+} .^[24]

Existen otros dos tipos de interacciones entre iones lantánidos conocidas como *upconversion* y *downconversion* (ambos términos en inglés y significan conversión ascendente y conversión decreciente, respectivamente). De manera general, el fenómeno de conversión ascendente es cuando la absorción de dos fotones conduce a la emisión de un fotón de mayor energía^[25 y 26] y el de conversión descendente, de manera opuesta, es cuando la absorción de un fotón de energía relativamente alta, genera la emisión de dos fotones de menor energía.^[27-29] Ambos procesos se encuentran esquematizados de manera simple en la figura 4.9. En la mayoría de los casos, sin importar que se trate de conversión ascendente o conversión descendente, los dos fotones, absorbidos o emitidos, son de la misma longitud de onda, por lo tanto el otro fotón tendrá aproximadamente el doble de energía.

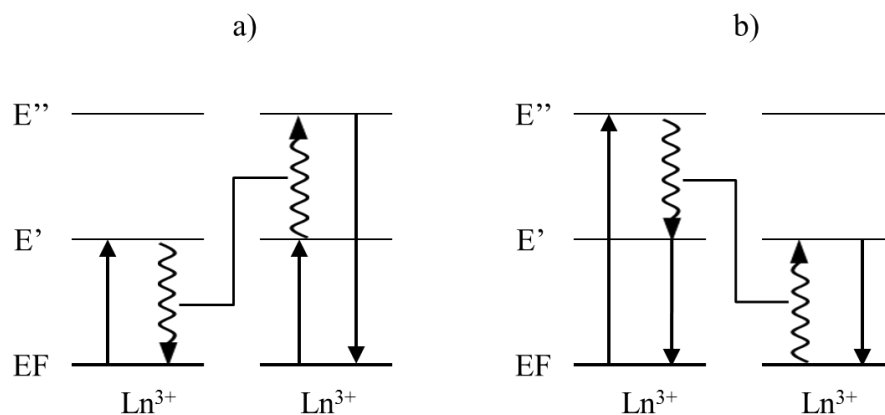


Figura 4.9. Diagrama sencillo de los procesos de transferencia de energía. a) *upconversion* y b) *downconversion*. La transferencia entre los iones está representada por las flechas onduladas y la absorción y emisión por las flechas rectas, hacia arriba y hacia abajo, respectivamente.

1.9. Aplicaciones

Debido a que cada lantánido tiene una emisión característica, las aplicaciones de la luminiscencia de cada ion son determinadas por la región en el espectro electromagnético en el que se da la transición más intensa. Las regiones del espectro electromagnético en las que se dan las transiciones de los iones lantánidos son básicamente tres: infrarrojo cercano, visible y ultravioleta.

Los iones que emiten en el NIR se utilizan para láseres (Nd^{3+} , Ho^{3+} e Yb^{3+}), amplificadores de señal en telecomunicaciones (Pr^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+}), sensores químicos en análisis biomédicos (Nd^{3+} e Yb^{3+})^[30] y celdas solares (Pr^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+}).^[31]

Los iones Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} y Dy^{3+} emiten en el visible y presentan los siguientes colores de emisión: naranja, rojo, verde y amarillo, respectivamente. Estos lantánidos se pueden aplicar como sensores químicos en fluoroinmunoensayos, tecnologías LED y OLED, o tintas de seguridad en billetes y pasaportes, entre otras aplicaciones ^[30]. Los más estudiados y utilizados de estos lantánidos son los iones de europio y terbio.

El Gd^{3+} presenta transiciones en la región del UV, sin embargo, su aplicación principal es como agente contrastante en la imagenología por resonancia magnética (IRM), por sus propiedades magnéticas.^[16]

Debido a los diversos tipos de interacciones entre iones lantánidos iguales o diferentes, los compuestos dinucleares también tienen aplicaciones propias, por ejemplo, en el estudio de interacciones entre proteínas, en estudio los canales

transportadores de iones de las células, en el mapeo de sitios de unión de los iones lantánidos (III) en complejas moléculas de ARN, agentes contrastantes para la IRM, marcadores biológicos, como sondas espectroscópicas para el estudio de sitios activos en metaloproteínas y aceleradores de la división hidrolítica de compuestos tipo ARN.^[9, 17, 32 y 33]

5. Antecedentes

La utilización de moléculas orgánicas cromóforas como ligantes con el fin de mejorar las propiedades luminiscentes de los lantánidos, ha permitido el desarrollo de nuevos materiales y sensores químicos. Esta forma de sensibilización de la luminiscencia ofrece soluciones a varios problemas intrínsecos a los iones lantánidos, por ejemplo, el aumento de los coeficientes de extinción molar, inhibición del apagamiento y el incremento del tiempo de vida y rendimiento cuántico. No obstante cada lantánido presenta estados electrónicos y radios iónicos diferentes, por lo que la misma antena no funciona igual para todos los iones. La estabilidad de los compuestos de coordinación y la eficiencia de la transferencia de energía del cromóforo al lantánido, dependen de esas propiedades.

Ligantes polidentados heterocíclicos, como los bencimidazoles, han mostrado que pueden funcionar exitosamente como antenas.^[34 y 35] En el grupo de investigación de la Dra. Silvia Castillo Blum se han sintetizado compuestos de coordinación con ligantes de este tipo, que presentan largos tiempos de vida y apagamiento de la fluorescencia de la molécula orgánica.^[22 y 36] En 2011, la Dra. Daniela Olea Román sintetizó 16 nuevos complejos, utilizando los iones Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} y Dy^{3+} , y tres ligantes bencimidazólicos (figura 5.1, a)). Uno de estos ligantes es el tris(2-bencimazolilmetil)amina (**ntb**), el cual se hizo reaccionar con iones metálicos para formar compuestos de coordinación con la forma general $[\text{Ln}(\text{ntb})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)\cdot\text{EtOH}$. El ligante **ntb** produjo complejos luminiscentes para

los iones trivalentes de Eu, Tb y Dy (figura 5.1, b), c) y d)), el tiempo de vida (τ) medido para los compuestos fue 1.25, 0.39 y 0.05 ms, respectivamente. Se concluyó a partir de estos resultados, que el ligante presenta una óptima transferencia de energía para el Eu^{3+} , pero para los iones Tb^{3+} y Dy^{3+} no es eficiente. Sin embargo, los compuestos son estables en disolución de DMSO y se encontró que el ligante tripodal actuó como un agente encapsulador del ion, protegiéndolo de las moléculas de disolvente las cuales pueden apagar la luminiscencia.^[36]

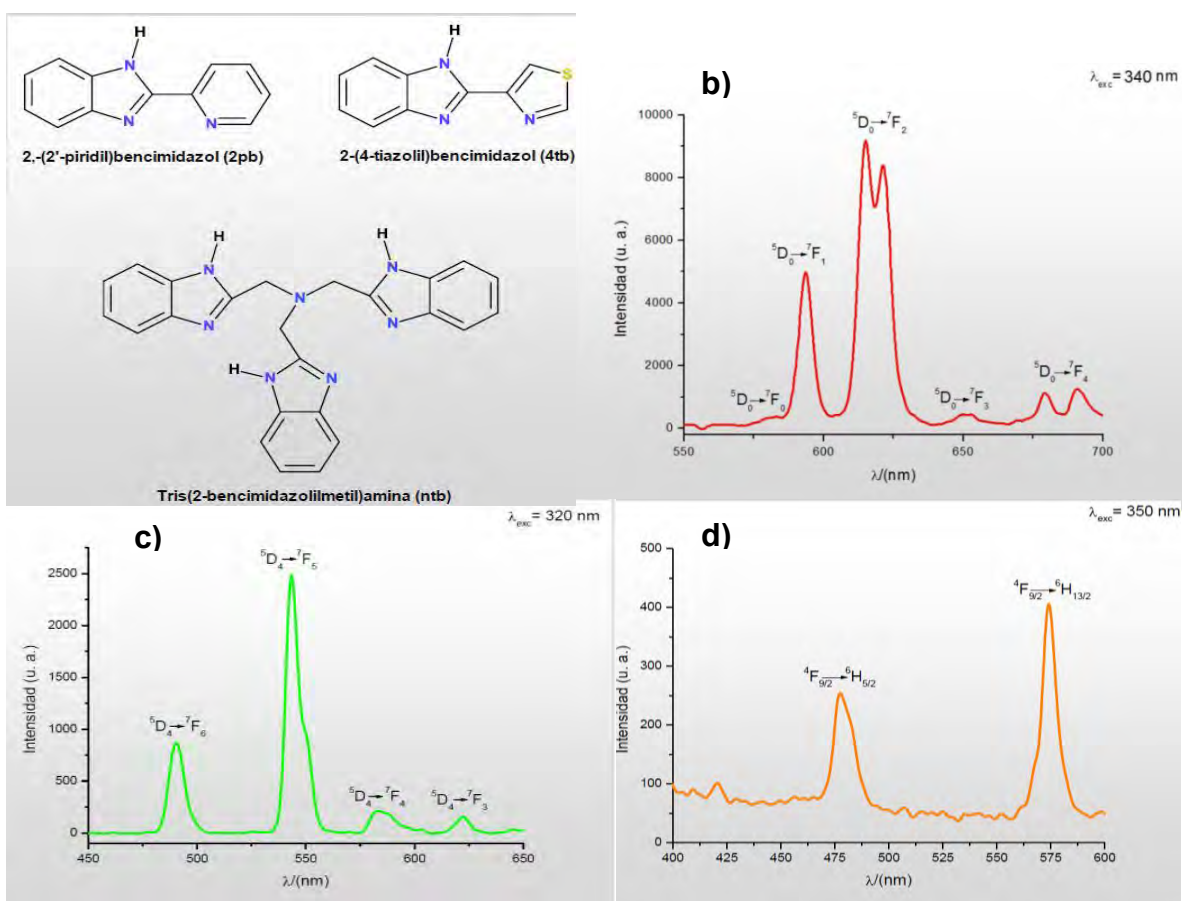


Figura 5.1. a) Los tres ligandos bencimidazólicos utilizados. **b), c) y d)** Espectros de emisión en estado sólido y a temperatura ambiente de los complejos de ntb y

Eu³⁺, Tb³⁺ y Dy³⁺, respectivamente, donde se pueden observar las señales características de cada ion.^[36]

Un artículo publicado en 2009 por M. Irfanullah y K. Iftikhar, describe la síntesis y caracterización de una serie de compuestos mononucleares con los iones de Nd, Eu, Tb y Lu, y el ligante 6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-2,2-dimetil-3,5-octanediona (fod), además de nuevos compuestos dinucleares con este quelato y un ligante puente 2,2'-bipirimidina (bpm). Estos nuevos compuestos tienen la fórmula general de [Ln(fod)₃-(μ-bpm)-Ln(fod)₃] (figura 5.2 a)). Se informa que los compuestos dinucleares son menos solubles y su punto de fusión es mayor comparados con los mononucleares. Se propone que ambos sitios de coordinación del compuesto son equivalentes y se observa que la excitación de los compuestos Eu-Eu y Tb-Tb produce una luminiscencia intensa en ambos casos (figura 5.2 b)).^[6]

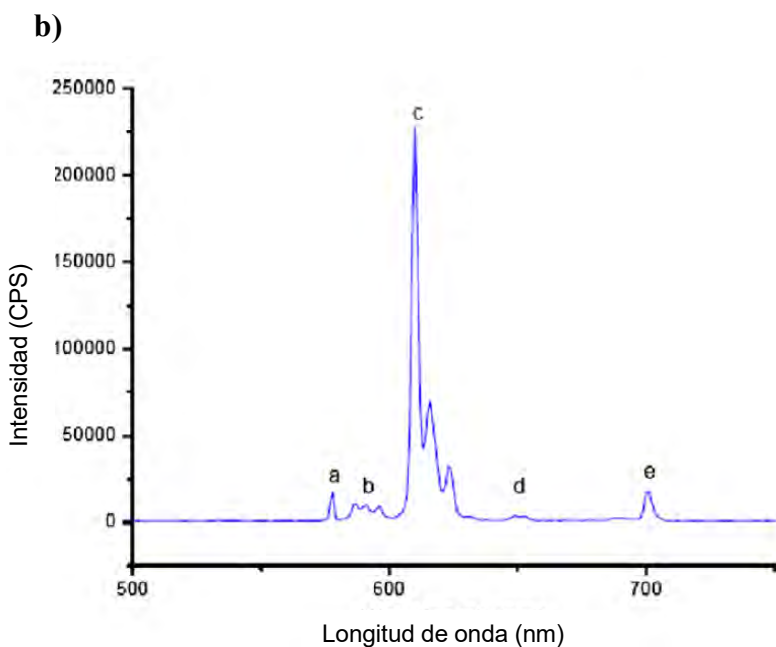
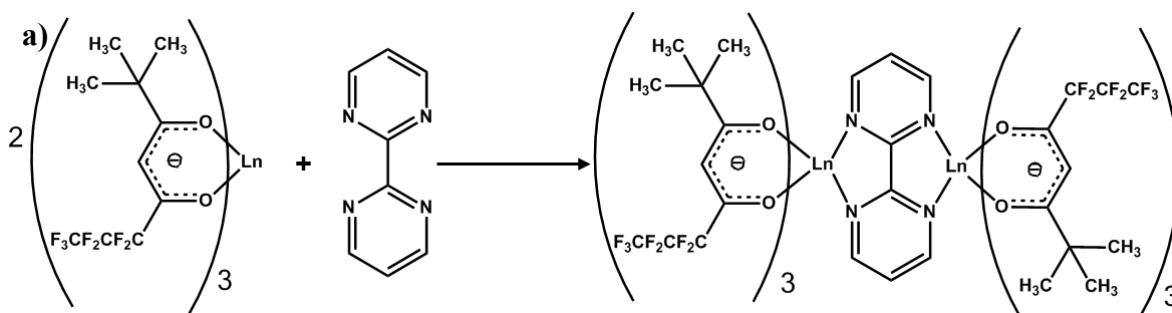


Figura 5.2. a) Esquema de la síntesis general de los compuestos dinucleares, donde Ln = Nd, Eu, Tb y Lu.

b) Espectro de emisión del compuesto $[\text{Eu}(\text{fod})_3-(\mu\text{-bpm})\text{-Eu}(\text{fod})_3]$ mostrando las transiciones:

(a) ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, (b) ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, (c) ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, (d) ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$, y (e) ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ ($\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$). []

Wu Mingyan y su grupo de colaboradores desarrolló, en 2011, cuatro compuestos de coordinación isoestructurales con los iones lantánidos de Sm, Eu, Gd y Tb caracterizados por rayos X de monocristal. Estos compuestos muestran estructuras tipo cadena de 1D que contienen unidades dinucleares de Ln^{3+} , que están unidas por puentes de hidrógeno en estructuras supramoleculares de tres dimensiones. La forma general de estos polímeros es $[\text{Ln}_2(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ (Donde H_4L es 3,3',6,6'-tetracarboxil-2,2'-bipiridina), el compuesto de Tb^{3+}

presenta una distancia Tb...Tb de 3.905 Å, la cual es lo suficientemente pequeña para que existan transferencias energéticas entre los iones.^[5] En otros casos se han visto interacciones entre iones lantánidos en complejos de coordinación cuando la distancia es de aproximadamente 4 Å.^[8] En los compuestos de Eu³⁺ y Tb³⁺ se observan las transiciones características de cada ion y se concluyó que el ligante HL³⁻ absorbe y transfiere de manera óptima la energía a los iones lantánidos en los polímeros.

Hai-Bing Xu *et al.*, 2011,^[7] e Irina G. Fomina *et al.*, 2012,^[4] muestran compuestos dinucleares que sensibilizan la luminiscencia de los iones lantánidos. Ambos artículos reportan estructuras de rayos X de monocristal, donde se pueden observar dos oxígenos que actúan como puentes entre dos iones lantánidos, los oxígenos pertenecen a diferentes moléculas, pero las distancias intramoleculares entre ambos metales son de aproximadamente 4 o 5 Å y la optimización de la luminiscencia se atribuye a una organización supramolecular en los cristales que disminuye la relajación multifonónica.

En 2014, Keyla M.N. de Souza y colaboradores compararon las propiedades fotofísicas de compuestos mononucleares y dinucleares con y sin ligantes tipo antena. Se sintetizó como precursor, para los complejos mononucleares, el compuesto de coordinación con el éter 15-corona-5 (C) como ligante no cromóforo, cuatro moléculas de agua (W) y los iones trivalentes de Eu, Gd y Tb, con la fórmula general de [LnCW₄]³⁺. Por medio de la sustitución de las moléculas de agua del precursor por ligantes cromóforos se sintetizaron 4 diferentes

compuestos para cada ion lantánido. Los ligantes tipo antena que se utilizaron fueron 2,2'-dipiridil (D), 1,10-fenantrolina (P) y 2,2',6,2''-terpiridina (T); para generar los compuestos de la forma $[\text{LnCP}_2]^{3+}$, $[\text{LnCDW}]^{3+}$, $[\text{LnCDP}]^{3+}$ y $[\text{LnCT}]^{3+}$, todos con contraiones cloruros. Se determinó que el compuesto con la mayor intensidad de la luminiscencia para el Eu^{3+} fue el compuesto $[\text{EuCDP}]^{3+}$ y para el Tb^{3+} fue el $[\text{TbCT}]^{3+}$.^[3]

Con base en estos resultados se sintetizaron 7 compuestos dinucleares análogos a los mononucleares, para los cuales se utilizó el precursor con la fórmula general de $[\text{Ln}_2\text{SW}_8]^{6+}$, en donde S es un ligante de tipo éter lazo-silacorona no cromóforo. Se sintetizaron 3 compuestos de coordinación con la fórmula del precursor para los tres diferentes lantánidos, además de los compuestos de Eu y Gd con la fórmula general de $[\text{Ln}_2\text{SD}_2\text{P}_2]^{6+}$, y los compuestos tipo $[\text{Ln}_2\text{ST}_2]^{6+}$ para los iones Gd y Tb. Los compuestos de gadolinio se sintetizaron con el propósito de estimar la energía del estado T_1 para cada compuesto tipo. Para los compuestos mononucleares y dinucleares con ligantes cromóforos no se encontraron diferencias significativas en la intensidad de la luminiscencia de Eu^{3+} y Tb^{3+} . No obstante, se observó una luminiscencia notablemente más intensa para el compuesto dinuclear del ion Eu con moléculas de agua de coordinación ($[\text{Ln}_2\text{SW}_8]^{6+}$), a comparación del compuesto mononuclear ($[\text{EuCW}]^{3+}$). Se propuso que el factor principal de esta mejora en la luminiscencia está relacionado con la presencia del grupo siloxano (Si-O-Si) en el compuesto dinuclear, el cual debido a sus propiedades electrónicas altera el mecanismo de la luminiscencia.

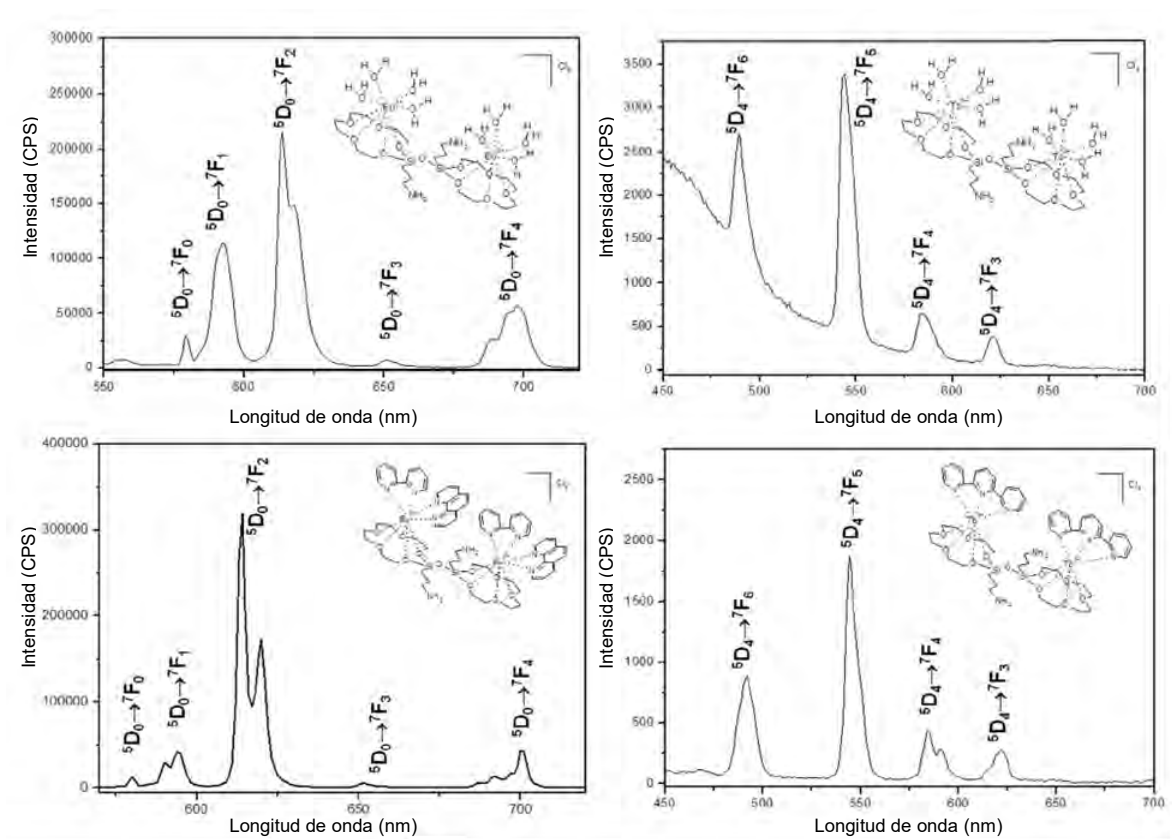


Figura 5.3. Espectros de emisión en estado sólido del compuesto dinuclear de europio sin antena $[\text{Eu}_2\text{SW}_8]^{6+}$ (arriba a la izquierda), del compuesto dinuclear de europio con dos diferentes ligantes cromóforos $[\text{Eu}_2\text{SD}_2\text{P}_2]^{6+}$ (abajo a la izquierda), del compuesto dinuclear de terbio sin antena $[\text{Tb}_2\text{SW}_8]^{6+}$ (arriba a la derecha) y del compuesto dinuclear de terbio con un ligante antena $[\text{Tb}_2\text{ST}_2]^{6+}$ (abajo a la derecha). ($\lambda_{\text{exc}} = 396 \text{ nm}$ para $[\text{Eu}_2\text{SW}_8]^{6+}$ y $\lambda_{\text{exc}} = 358 \text{ nm}$ para los otros).^[3]

En los artículos descritos previamente se han informado compuestos dinucleares o polinucleares que presentan una luminiscencia mejorada por la óptima transferencia energética de ligantes cromóforos a los iones lantánidos, y en

algunos casos se han observado compuestos dinucleares con mayor intensidad lumínica con respecto a sus análogos mononucleares. Además de eso, aunque la luminiscencia no presente cambios, los compuestos dinucleares han presentado menor solubilidad, mayor estabilidad térmica y acoplamientos magnéticos entre los núcleos, lo que les podría permitir diferentes aplicaciones a los mononucleares.

También se han publicado artículos donde el objetivo no es mejorar la luminiscencia de los compuestos, lo que se busca es estudiar las interacciones entre los iones lantánidos. Debido al paramagnetismo de los iones lantánidos muchos trabajos de investigación estudian la naturaleza de las interacciones magnéticas en compuestos homo y heterodinucleares. Otros grupos de investigación buscan elucidar los mecanismos de transferencia de energía y las constantes de velocidad de estos procesos.

Un artículo publicado en 1992 por Karen D. Matthews y colaboradores, destaca la importancia del estudio de las interacciones entre los iones lantánidos en compuestos dinucleares de la siguiente manera: “Con cromóforos adecuados, tanto los compuestos dinucleares, como los mononucleares, pueden exhibir una deseable colecta de luz (efecto antena) y características de transferencia de excitón. Pero debido a la proximidad de los iones Ln^{3+} que forman el homo y heteropar en el quelato dinuclear $\text{Ln}^{3+}\text{-Ln}^{3+}$, el acoplamiento electrónico f-f, puede permitirnos controlar la cinética del decaimiento de la luminiscencia, la transferencia de excitones y los procesos de migración, así como las características de relajación del espín electrónico.”^[10]

En dicho artículo, se estudiaron las propiedades luminiscentes de compuestos dinucleares macrocíclicos con lantánidos y una base de Schiff compartimentada. Se concluyó que la base de Schiff es un buen sensibilizador de la luminiscencia para los iones lantánidos de Tb^{3+} y Eu^{3+} ($T < 110$ K), sin efectos de apagamiento por relajación cruzada. Sin embargo, para los homodinucleares de Sm^{3+} y Dy^{3+} el apagamiento por las interacciones intramoleculares de los iones es muy grande. Se observa que a 77 K la luminiscencia de Sm^{3+} y Dy^{3+} es muy débil y tiene corto tiempo de vida (≈ 400 ns) para los homodinucleares, pero para los heterodinucleares Gd-Ln (Ln = Sm y Dy) es más intensa y larga, incluso a temperatura ambiente ($16 \mu s$ para Sm y $\approx 14 \mu s$ para Dy a 77 K).^[10]

En un artículo publicado en 1996, Fujio Tanaka y Takeo Ishibashi determinaron las constantes de velocidad de transferencia de energía a distancias fijas de aproximadamente 4 Å para diferentes pares de iones lantánidos (III), utilizando mezclas de dímeros de compuestos de coordinación de lantánidos con el ligante tris(acetilacetonato), $Ln(acac)_3$, en cloroformo ($CHCl_3$). Las constantes de velocidad fueron determinadas midiendo el decaimiento de la luminiscencia del ion donador en el dímero a una longitud de onda fija. Se utilizaron los siguientes lantánidos como donadores, aceptores o ambos: Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+} .^[8]

Se informó que los dímeros Sm-Sm y Dy-Dy presentan tiempos de vida de la luminiscencia cortos, $\tau = 90$ ns en cloroformo, sin embargo, los mismos compuestos en disolución con DMSO tienen tiempos de vida de 1 μs . Esto se

debe a que disolventes coordinantes, como el DMSO, previenen la formación de dímeros y se propone que el apagamiento de la luminiscencia se debe a la transferencia de energía desde los estados emisivos de uno de los iones a los estados excitados no emisivos del otro ion, es decir relajación cruzada de los estados emisivos (figura 5.4).^[8]

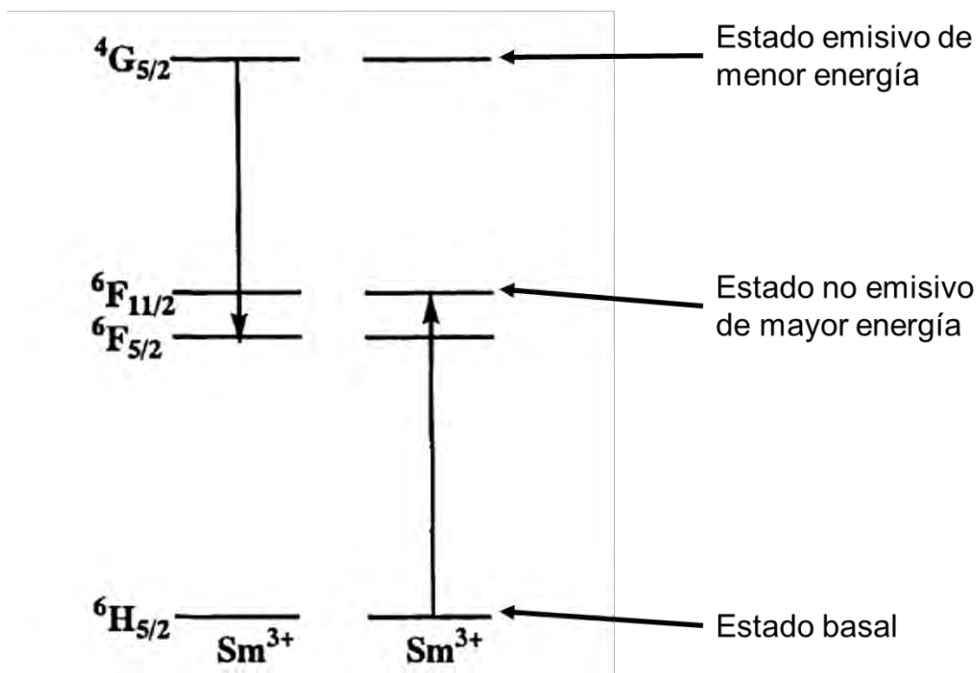


Figura 5.4. Diagrama de la relajación cruzada para un dímero Sm – Sm. Ion donador izquierda y ion aceptor derecha.^[8]

El oxalato es un ligante versátil, debido a que puede presentar diversos modos de coordinación en compuestos mononucleares, dinucleares y MOFs de una, dos y tres dimensiones.^[37] Además se ha observado que los ligantes con grupos carboxílicos presentan una opción viable para coordinarse con iones lantánidos,

debido a la alta afinidad de estos metales por los átomos donadores de densidad electrónica, como el oxígeno. Se han publicado artículos donde se informan interacciones magnéticas débiles, pero fuertes desde el punto de vista de transferencia de energía entre centros metálicos a través del oxalato en compuestos de coordinación con lantánidos y metales de transición, homodinucleares, heterodinucleares y poliméricos.^[38-41]

Una estructura similar, a la propuesta en este trabajo, fue publicada por Li-Qin Li y colaboradores en el año 2015. En su trabajo se presenta la síntesis y la caracterización, por medio de difracción de rayos X de monocristal, de dos compuestos dinucleares de cinc(II), los cuales tienen puentes de oxalato en diferentes modos coordinacionales y ligantes bencimidazólicos polidentados. El primer compuesto contiene al ligante bis(bencimidazol-2-il-metil)amina (bbma) y al oxalato que une a los dos iones de Zn^{+2} comportándose como un quelato bis-bidentado (figura 5.5); y el segundo está conformado por el ligante **ntb** y el oxalato como un ligante puente bis-monodentado (figura 5.6). Es importante observar que el modo de coordinación del puente de oxalato cambia debido a que el ligante **ntb** tiene 4 átomos donadores que se coordinan al ion de cinc, mientras que el bbma sólo tiene 3 y debido a que el Zn^{+2} tiene un número de coordinación fijo de 5, no permite que el puente de oxalato enlace ambos oxígenos disponibles para el modo de coordinación bis-bidentado.^[37] Este problema no se presenta con los iones lantánidos ya que pueden estabilizar distintos números de coordinación y ambientes de coordinación flexibles.

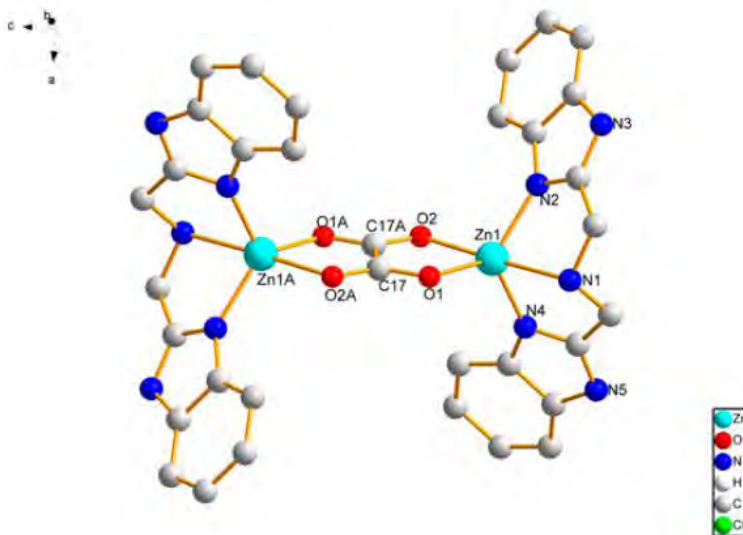


Figura 5.5. Estructura de rayos X de monocristal del catión del compuesto $[Zn_2(bbma)_2(\mu_2-\eta^4-ox)](ClO_4)_2$. Abajo a la derecha se encuentran las claves de colores de los átomos.

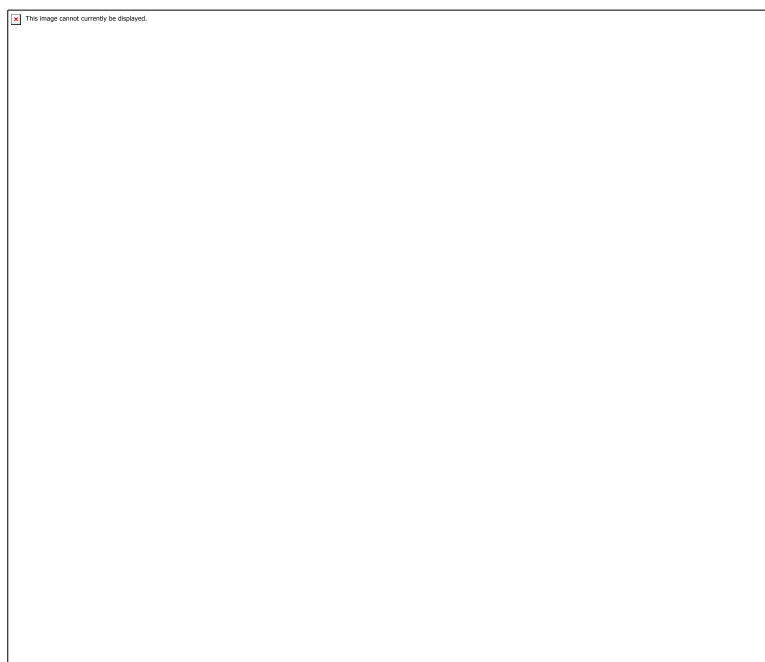


Figura 5.6. Estructura de rayos X de monocristal del catión del compuesto $[Zn_2(ntb)_2(\mu_2-\eta^2-ox)](ClO_4)_2 \cdot 4CH_3OH$. Abajo a la derecha se encuentran las claves de colores de los átomos.

En el año 2010 Xiu Jian Wuang describió la síntesis y caracterización de 4 diferentes MOFs con los iones lantánidos Nd^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} y Tb^{3+} .^[42] Estos MOF's están formados por ligantes bencimidazólicos y oxalato, y son redes bidimensionales que se organizaron a través de la formación de subunidades dinucleares tipo sándwich como bloques de construcción secundarios, de la forma general de $[\text{Ln}_2(\text{dpa})_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$, donde dpa es 2,2'-(2-metilbencimidazolio-1,3-dil)diacetato (Figura 5.7). Estos MOFs mostraron interacciones ferromagnéticas entre los iones lantánidos y más importante aún, se midieron tiempos de vida de la luminiscencia de 2.24 ms para el MOF de Eu y de 4.30 ms para el de Tb; lo cual representa una significativa sensibilización de la luminiscencia con respecto a los iones hidratados.^[36] En la figura 5.8 se exhiben los espectros de emisión en estado sólido y a temperatura ambiente de los MOFs de los iones europio y terbio, respectivamente.

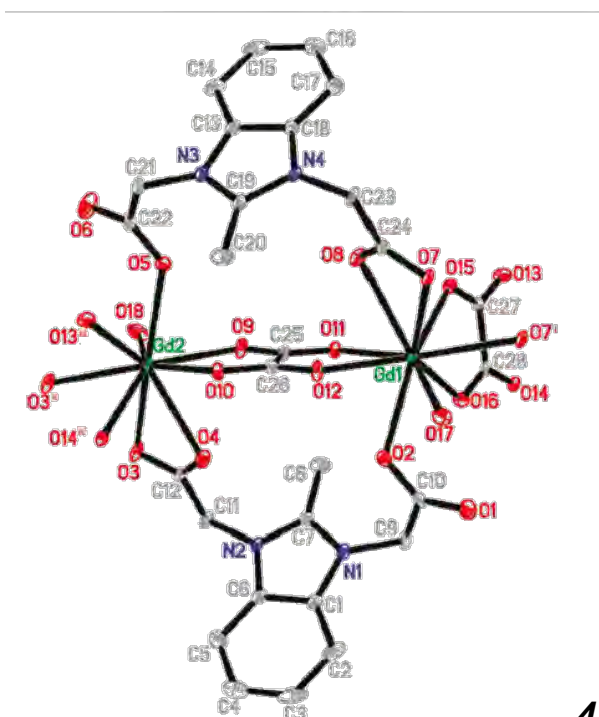


Figura 5.7. Estructura de rayos X de monocristal de la subunidad dinuclear tipo sándwich del MOF del Gd^{3+} , presenta la forma general de $[\text{Gd}_2(\text{dpa})_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$.^[42]

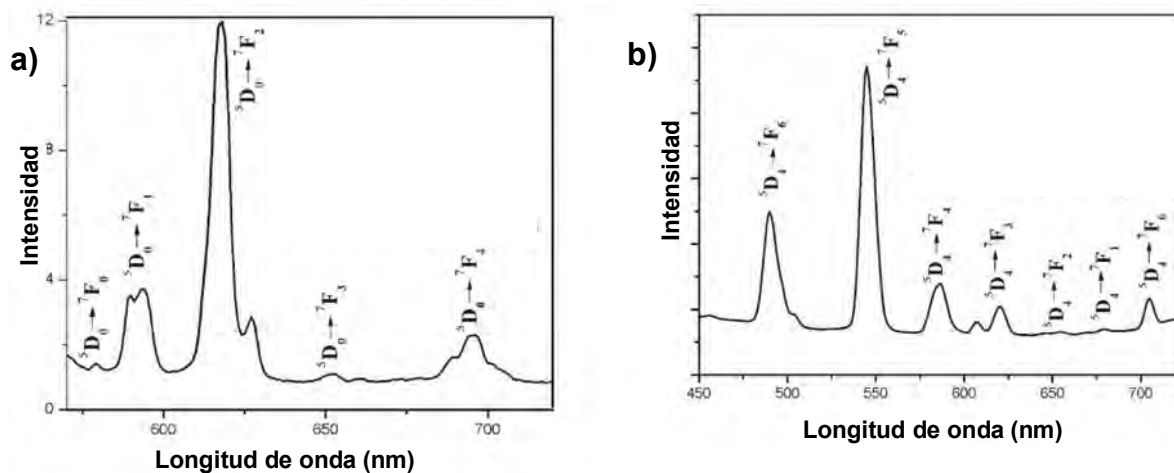


Figura 5.8. a) Espectro de emisión en estado sólido y a temperatura ambiente del MOF de Eu³⁺ a $\lambda_{exc} = 460$ nm. **b)** Espectro de emisión en estado sólido y a temperatura ambiente del MOF de Tb³⁺ a $\lambda_{exc} = 370$ nm.^[42]

6. Objetivos

1.10. General

- Sintetizar, caracterizar y estudiar las propiedades ópticas del compuesto orgánico tris(2-bencimidazolilmetil)amina (**ntb**), los compuestos de coordinación mononucleares con el **ntb** como ligante y un ion lantánido trivalente (Ln^{3+}), así como compuestos homodinucleares con **ntb**, Ln^{3+} y puente de oxalato (donde Ln^{3+} : Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} y Dy^{3+}).

1.11. Particulares

- Caracterizar los compuestos mediante las siguientes técnicas analíticas y espectroscópicas: análisis elemental, RMN ^1H , RMN ^{13}C , susceptibilidad magnética, espectroscopía de FTIR-ATR, espectroscopía electrónica de absorción por reflectancia difusa y espectroscopía de emisión estado sólido.
- Comparar las propiedades luminiscentes de los compuestos mononucleares con las sus respectivos compuestos homodinucleares y a partir de la comparación determinar el tipo de interacciones entre los iones lantánidos a través de puente de oxalato.

7. Justificación

Las propiedades luminiscentes características de los iones lantánidos trivalentes se pueden mejorar incorporándolos en compuestos de coordinación junto con algún ligante cromóforo apto para fungir como antena. Esta luminiscencia puede aumentar o disminuir para un compuesto de coordinación dinuclear aunque tenga la misma antena y el mismo ion lantánido trivalente que el compuesto mononuclear. El estudio de las propiedades luminiscentes de un compuesto dinuclear brinda información relacionada con las interacciones entre los centros metálicos de la molécula y, en caso de que existan, proponen nuevas aplicaciones, que su análogo mononuclear no presenta.

8. Reactivos e instrumentación

1.12. Reactivos

Compuesto	Marca	Pureza (%)
Acetona	J.T. Baker	99.80
Ácido oxálico	Sigma-Aldrich	≥ 99.00
Ácido trinitriloacético	Sigma-Aldrich	≥ 99.00
Alcohol etílico absoluto	J.T. Baker	99.90
Carbón activado	Aldrich	Darco® G-60, -100 malla, polvo*
Dy(NO ₃) ₃ •xH ₂ O	Aldrich	99.90
Eu(NO ₃) ₃ •5H ₂ O	Aldrich	99.90
o-fenilendiamina	Aldrich	99.50
Gd(NO ₃) ₃ •6H ₂ O	Aldrich	99.90
Metanol	J.T. Baker	99.97
Propilenglicol	Sigma-Aldrich	≥99.50
Sm(NO ₃) ₃ •6H ₂ O	Aldrich	99.90
Tb(NO ₃) ₃ •5H ₂ O	Aldrich	99.90

* Especificaciones.

1.13. Instrumentación

Técnica	Equipo	Ubicación
Análisis Elemental	Instrumental EA 1108 (CHNS-O).	Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación, Facultad de Química, edificio Mario Molina.
Balanza de susceptibilidad magnética	Sherwood Scientific Cambridge, UK.	Laboratorio 211 del Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Unidad de Posgrado, Facultad de Química.
Emisión (estado sólido)	Espectrofotómetro FluoroMax4, Horiba Scientific, con un intervalo óptico de 290-850 nm.	Laboratorio 213 del Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Unidad de Posgrado, Facultad de Química.
FTIR-ATR	Perkin Elmer FTIR-ATR 1605 en una ventana de 4000 a 400 cm^{-1} .	Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación, Facultad de Química, edificio Mario Molina.
RMN	VNMRS de Varian de 400MHz.	Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación, Facultad de Química, edificio Mario Molina.
UV-Vis (estado sólido)	Espectrómetro UV-vis Ocean Optics, modelo DT 1000 CE.	Laboratorio 213 del Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Unidad de Posgrado, Facultad de Química.

9. Desarrollo experimental

1.14. Síntesis del ligante tris(2-bencimidazolilmetil)amina

(ntb)

En un matraz de bola de 100 mL se preparó una disolución de 13.51 g de *orto*-fenilendiamina (125 mmol, 108.14 g / mol) en 75 mL de propilenglicol caliente y en agitación. A esta disolución se le agregaron 7.65 g de ácido nitrilotriacético (40 mmol, 191.25 g / mol) en estado sólido. La mezcla de reacción se colocó a reflujo durante 24 horas y posteriormente se apagó el calentamiento y se dejó enfriar hasta alcanzó la temperatura ambiente, manteniendo la agitación continua. Una vez a temperatura ambiente se vertió a un vaso de precipitados de 500 mL con aproximadamente 100 mL de agua con hielos para lograr la precipitación de un sólido café. El sólido se filtró al vacío y se dejó secar durante 24 horas. Posteriormente se recrystalizó el sólido café en metanol y utilizando carbón activado. La recrystalización se repitió 4 veces y después se lavaron los cristales blancos con 60 mL de acetona (3 x 20 mL). El producto se dejó secar al vacío durante 24 horas y se introdujo 2 horas más dentro de un horno a una temperatura de 120 °C. Se obtuvieron los siguientes resultados: Rendimiento: 64.8%. PF = 269 °C. Análisis elemental para $C_{24}H_{21}N_7 \cdot H_2O$ (C/E): %C (67.75 / 67.40), %H (5.45 / 5.66) y %N (23.04 / 23.07).

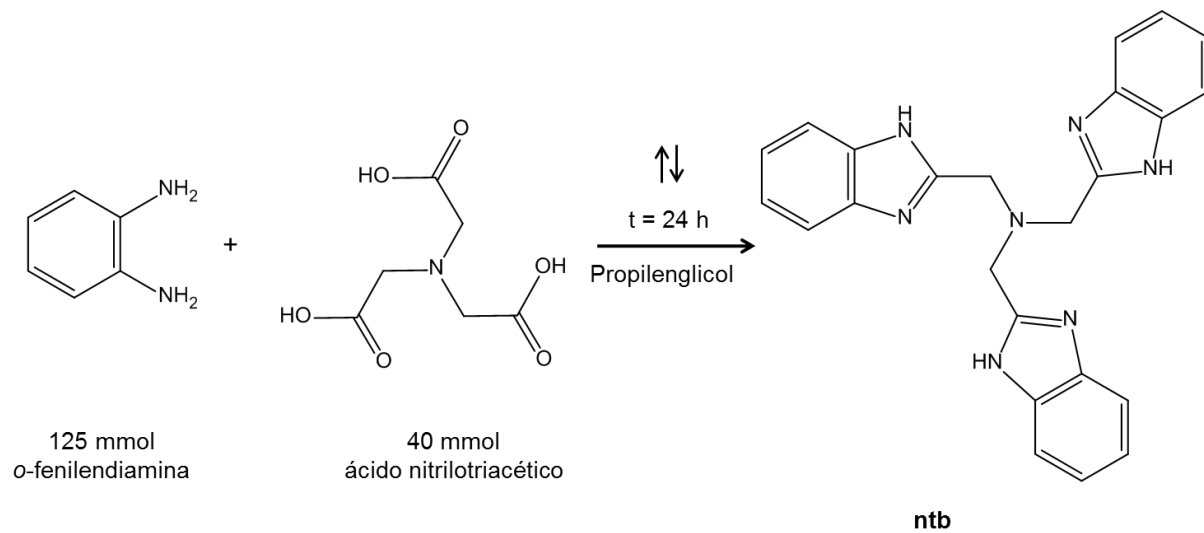


Figura 9.1. Esquema de reacción de la síntesis del ligante **ntb**

1.15. Síntesis general de los compuestos mononucleares

(Ln-ntb)

En un matraz de bola de 100 mL se disolvieron 0.8149 g (2.0 mmol, 407.47 g / mol) de **ntb** en aproximadamente 40 mL de etanol caliente y en agitación, a esta disolución se le agregó otra de 1.0 mmol de $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (donde Ln: Sm, Eu, Gd, Tb y Dy; y n: (Sm, Gd) = 6, (Eu, Tb) = 5 y Dy = x) en 10 mL de etanol. La mezcla de reacción se dejó a reflujo y agitación vigorosa durante 6 horas. El precipitado, un sólido de color blanco, se filtró al vacío y se lavó con 30 mL de etanol (3x10 mL). El compuesto se dejó secar al vacío durante 24 horas. Para los compuestos mononucleares con la fórmula general $[\text{Ln}(\text{ntb})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3) \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, donde Ln = Sm, Eu, Gd, Tb y Dy, se obtuvo el PF > 300 °C, además de los siguientes rendimientos y resultados de análisis elemental (C/E): **Sm**: R(%)= 87.3, %C (39.53 / 39.29), %H (3.45 / 3.36) y %N (17.73 / 17.46). **Eu**: R(%)= 85.4, %C (39.45 / 39.49), %H (3.44 / 3.22) y %N (17.70 / 17.44). **Gd**: R(%) = 83.8, %C (39.19 / 39.45), %H (3.42 / 3.11) y %N (17.58 / 17.30). **Tb**: R(%) = 85.5, %C (39.11 / 39.17), %H (3.41 / 2.92) y %N (17.54 / 17.72). **Dy**: R(%) = 81.9, %C (38.93 / 39.02), %H (3.39 / 2.73) y %N (17.46 / 17.30).

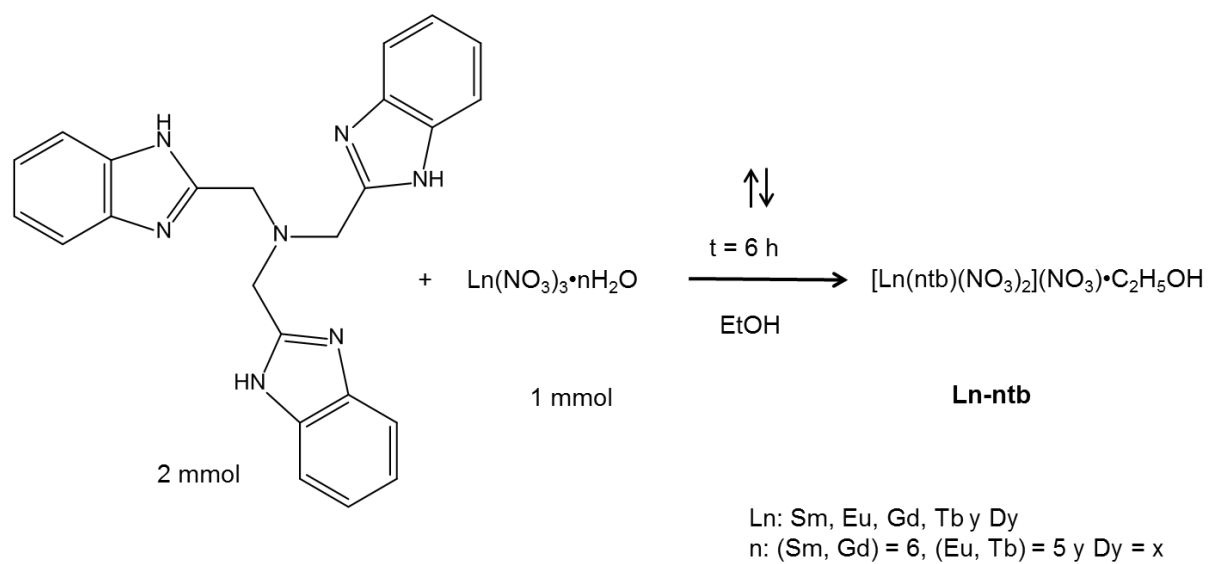


Figura 9.2. Esquema de reacción general de la síntesis de compuestos mononucleares (**Ln-ntb**)

1.16. Síntesis general de los compuestos dinucleares

(Ln₂ntb₂(μ-ox))

A un vaso de precipitados de 100 mL con una disolución de 0.8149 g de **ntb** (2.0 mmol, 407.47 g / mol) en 50 mL de etanol caliente se le agregó una disolución de 1.0 mmol de Ln(NO₃)₃·nH₂O (donde Ln: Sm, Eu, Gd, Tb y Dy; y n: (Sm, Gd) = 6, (Eu, Tb) = 5 y Dy = x) en 15 mL de etanol. La mezcla de reacción se dejó en agitación y calentamiento durante 2 horas. Posteriormente se le adicionó lentamente una disolución preparada previamente de 15 mL de etanol con 0.0450 g de ácido oxálico (0.5 mmol, 90.03 g / mol) y 140 μL de trietilamina (1 mmol, 101.19 g / mol y 0.726 g / mL), para provocar la desprotonación del ácido oxálico. La reacción permaneció durante 3 horas más bajo las mismas condiciones. Luego se apagó el calentamiento y se dejó enfriar hasta temperatura ambiente, manteniendo la agitación continua. El precipitado, un sólido de color blanco, se filtró al vacío, se lavó con 60 mL de etanol (3 x 20 mL) y se secó al vacío durante 24 horas. Posteriormente se realizaron lavados con 80 mL de MeOH (2 x 40 mL). El sólido se filtró nuevamente, se secó durante 24 horas al vacío y 2 horas más dentro de un horno a vacío y temperatura aproximada a 100 °C. Para los compuestos dinucleares con la fórmula general [(Ln(ntb)(NO₃))₂(μ-ox)](NO₃)₂·xH₂O, donde Ln = Sm, Eu, Gd, Tb y Dy, se obtuvo el PF > 300 °C, además de los siguientes rendimientos y resultados de análisis elemental (C/E): **Sm** (x = 8.5): R(%) = 50.7, %C (37.42 / 37.11), %H (3.71 / 3.35) y %N (15.71 / 16.11). **Eu** (x = 10): R(%) = 47.3, %C (36.73 / 36.76), %H (3.82 / 3.63) y %N

(15.42 / 15.82). **Gd** (x = 10): R(%) = 36.9, %C (36.49 / 36.34), %H (3.80 / 3.47) y %N (15.32 / 15.43). **Tb** (x = 8.5): R(%) = 32.8, %C (37.03 / 36.65), %H (3.66 / 3.08) y %N (15.54 / 15.98). **Dy** (x = 11.5): R(%) = 34.4, %C (35.68 / 35.57), %H (3.89 / 3.16) y %N (14.98 / 14.91).

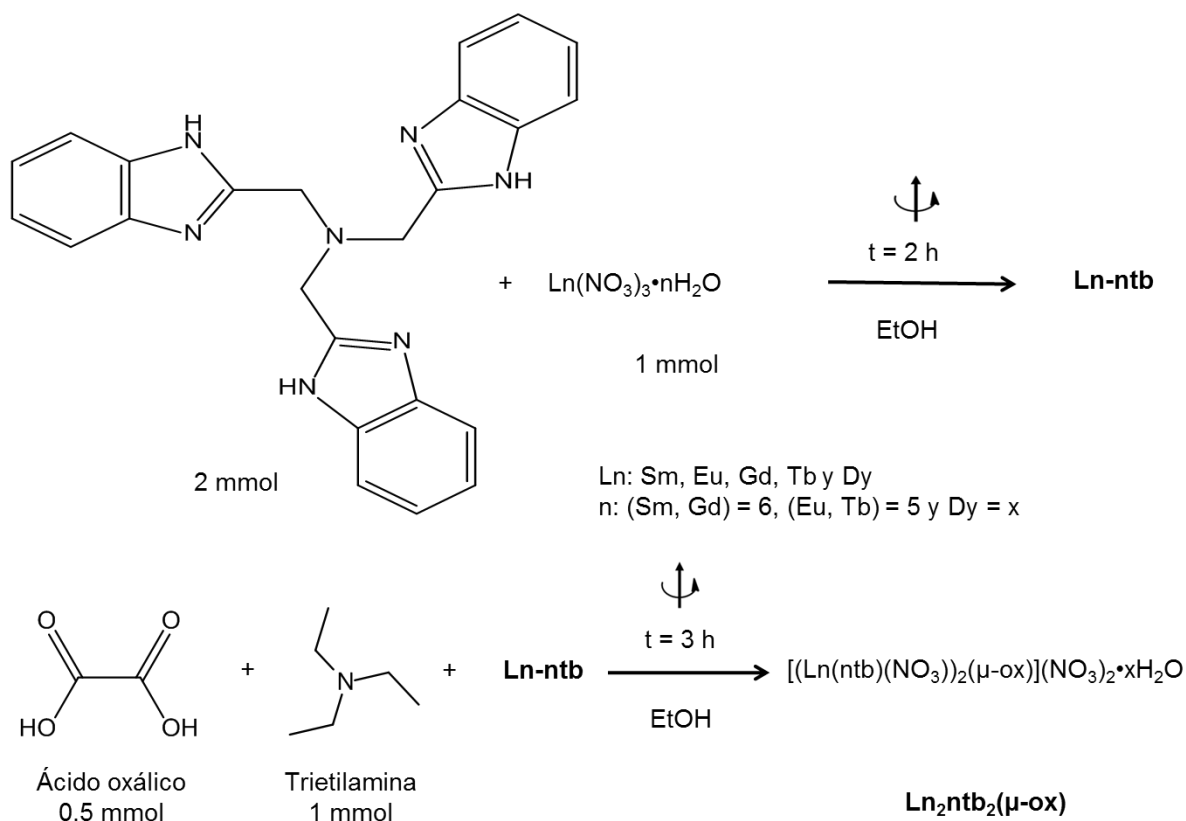


Figura 9.3. Esquema de reacción general de la síntesis de los compuestos homodinucleares (Ln₂ntb₂(μ-ox))

10. Resultados y discusión

En este proyecto se sintetizaron 6 nuevos compuestos de coordinación: 5 homodinucleares y un mononuclear, también se sintetizaron 4 compuestos mononucleares de coordinación previamente sintetizados y caracterizados por el mismo grupo de investigación, y el ligante **ntb**, que se utilizó como antena en todos los compuestos de coordinación. Los metales utilizados, fueron los iones lantánidos trivalentes Sm, Eu, Gd, Tb y Dy, además de la síntesis y caracterización de estos compuestos, se midieron sus propiedades luminiscentes.

1.17. Caracterización del ligante tris(2-bencimidazolimetil)amina (ntb)

El ligante **ntb** fue sintetizado de la manera descrita por Oki, A.R. en 1995^[43] y fue caracterizado mediante análisis elemental, FTIR-ATR, RMN ¹H, RMN ¹³C, HSQC, COSY y absorción UV-vis y emisión UV-vis-NIR, ambas en estado sólido y a temperatura ambiente.

El **ntb** se utilizó como antena debido a varias razones. La primera, es una molécula orgánica que posee propiedades luminiscentes, a causa de la conjugación de enlaces π en los anillos bencimidazólicos. La segunda, presenta de 4 nitrógenos disponibles para enlazarse al ion lantánido y muy probablemente con una constante de formación considerable. El efecto quelato previene la formación de enlaces entre iones metálicos y moléculas de disolventes próticos

(por ejemplo: H₂O, MeOH, EtOH, etc.), de esa manera, impide el apagamiento mediante vibraciones de enlace de alta energía. Adicionalmente, el ligante **ntb** obstaculiza la polimerización promovida por el ion oxalato.

La estructura del oxalato le permite ser un ligante puente versátil que puede presentar diferentes modos de coordinación (figura 10.1).^[44] Gracias a esta química de coordinación tan diversa, el oxalato puede formar compuestos de coordinación mononucleares, dinucleares y poliméricos de una, dos y tres dimensiones. La mayoría de las veces el modo de coordinación es bis-bidentado (figura 10.1 (d)); sin embargo, por la naturaleza de los enlaces de coordinación de los iones lantánidos, los modos de coordinación y la nuclearidad de los compuestos son difíciles de controlar en la reacción. Un ligante como el **ntb** logra impedir la polimerización que generan los oxalatos, porque es un ligante voluminoso y tetradentado. Muchos otros ligantes bencimidazólicos que forman quelatos bi o tridentados tienen mayores posibilidades de ser desplazados por el oxalato, ya que es una base de Lewis más dura.

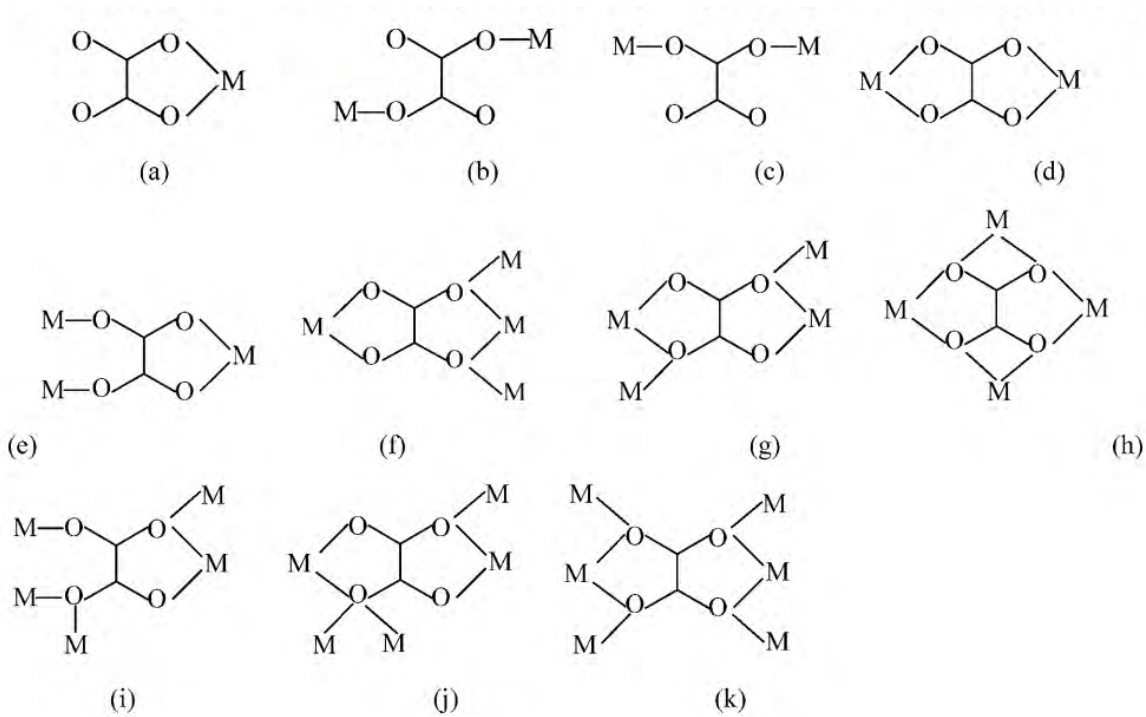


Figura 10.1. Diferentes modos de coordinación para el ion oxalato.^[44]

1.1.1. Espectroscopía FTIR-ATR

El ligante **ntb** es una molécula orgánica heterocíclica. Para su caracterización se realizó el espectro de IR (figura 10.2), ya que éste presenta vibraciones características de los grupos funcionales que lo constituyen.

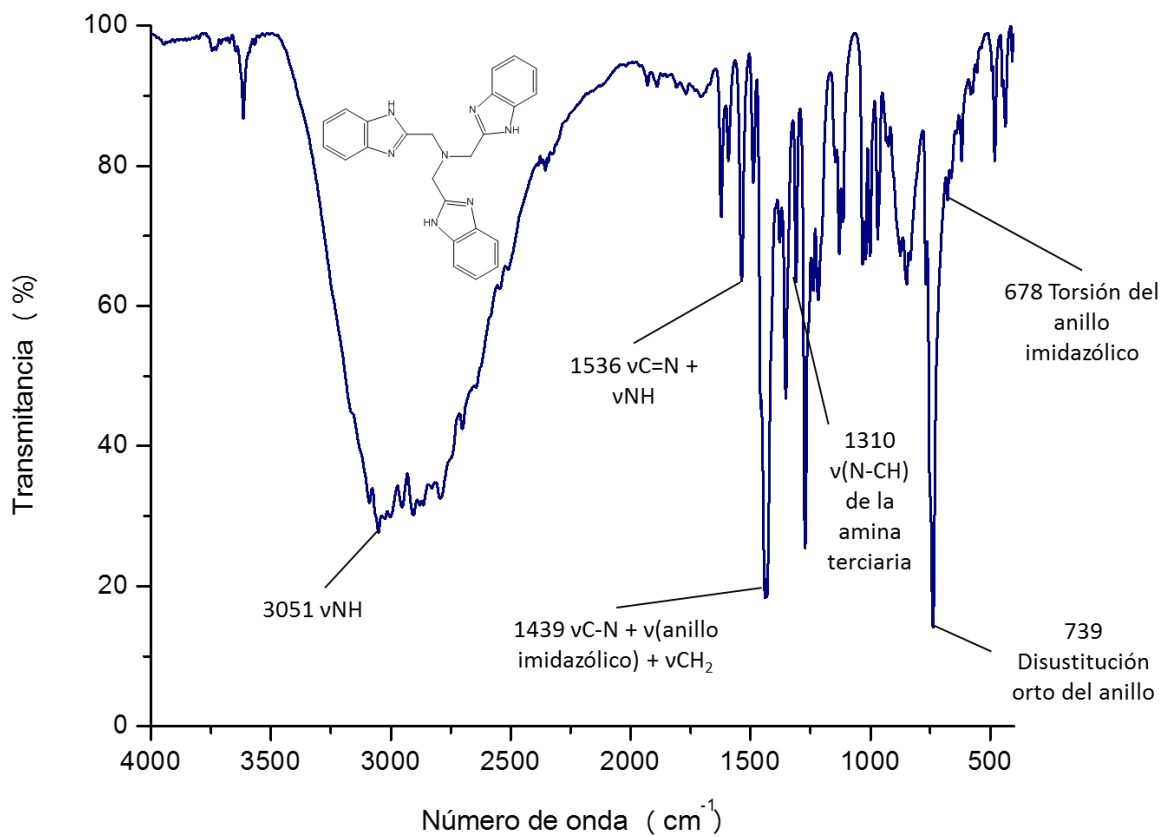


Figura 10.2. Espectro de FTIR-ATR para el ligante heterocíclico **ntb**.

Tabla 10.1. Asignación de las principales vibraciones del espectro de IR del **ntb** y su intensidad relativa.

Vibración	Número de onda (cm ⁻¹)	Intensidad
vNH	3051	Fuerte
vC=N + vNH	1536	Media
vC-N + v(anillo imidazólico) + vCH ₂	1439	Fuerte
v(N-CH) de la amina terciaria	1310	Débil
Disustitución orto del anillo	739	Fuerte
Torsión del anillo imidazólico	678	Débil

Se propone que la tautomería en el anillo imidazólico del bencimidazol disminuye la energía de vibración del enlace vNH. Por lo tanto, se encuentra a menor energía de un enlace vNH típico y su desplazamiento es más pronunciado al coordinarse con un ion Ln³⁺, debido a la pérdida del equilibrio tautomérico.^[22]

1.1.2. Resonancia Magnética Nuclear

El ligante **ntb** también se caracterizó utilizando la técnica espectroscópica de RMN ^1H , ^{13}C y RMN de dos dimensiones HSQC y COSY. Dichas técnicas se utilizan para elucidar la estructura molecular de compuestos (orgánicos en su mayoría) que tengan átomos de hidrógeno y carbono. Se asignaron las señales comparando los resultados experimentales obtenidos en este proyecto con los informados en la bibliografía.^[45-47] Adicionalmente, se utilizó el programa MestReNova para simular espectros de ^1H y ^{13}C .

A continuación se muestra el espectro obtenido experimentalmente para el **ntb** en DMSO (figura 10.3), en el cual se observan 4 señales. Cabe mencionar que debido a la simetría de la molécula, en el espectro sólo se asignan las señales de uno de los tres brazos bencimidazólicos del **ntb**, los desplazamientos químicos de los núcleos de los hidrógenos en cada brazo son equivalentes.

Asignando las señales de menor a mayor frecuencia, se observa un singulete que corresponde a los protones **H10** en 4.14 ppm. En la zona aromática del espectro (6 – 9 ppm) se muestran dos multipletes centrados en 7.16 y 7.55 ppm, y fueron asignados a los protones **H5** y **H6**, y **H4** y **H7**, respectivamente. Estas señales corresponden a un sistema AA'BB', observado en bencenos simétricamente orto-disustituidos. Por último, en 12.43 ppm se observa una señal debida al protón unido al nitrógeno del bencimidazol, **H1**, la señal es ancha y menos intensa. Los desplazamientos químicos y las características de las señales, indican que el protón del anillo imidazólico, **H1**, se encuentra deslocalizado en los átomos del

sistema N-C-N.^[46] Es posible observar estos desplazamientos químicos, la multiplicidad y la integración de las cuatro señales correspondientes al ligante **ntb** en la tabla 10.2.

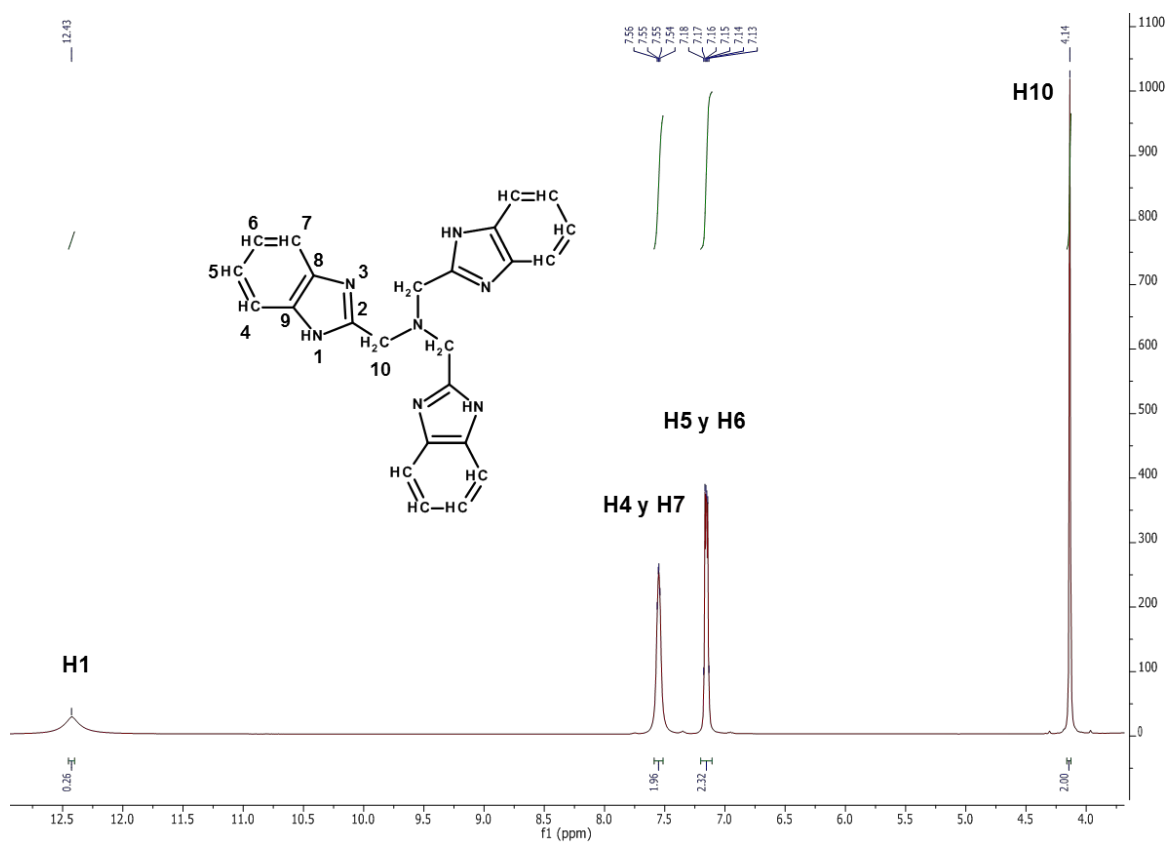


Figura 10.3. Espectro de ¹H RMN para el ligante **ntb** a 400 MHz en DMSO-d₆.

Tabla 10.2. Desplazamientos químicos simulados, experimentales e informados, en DMSO-d6, del espectro de ^1H RMN para el ligante **ntb**.^[45]

Núcleo	Señal			
	H10	H5 y H6	H4 y H7	H1
$\delta(\text{ppm})$ Sim. / Exp. / Inf.	4.55 / 4.14 / 4.12	7.16 / 7.16 / 7.19	7.51 / 7.55 / 7.60	12.18 / 12.43 / 12.1
Multiplicidad	Singulete	Multiplete	Multiplete	Singulete (ancho)
Integración	2.00	2.32	1.96	0.26

En el espectro de ^{13}C RMN se observan 7 señales correspondientes a los carbonos del ligante **ntb**: **C10** (51.88 ppm), **C4** (111.70 ppm), **C7** (118.95 ppm), **C5** y **C6** (121.96 ppm), **C9** (134.61 ppm), **C8** (143.60 ppm) y **C2** (152.58 ppm). Las señales de los carbonos **C9** y **C8** son menos intensas debido a que son carbonos cuaternarios. En el espectro simulado de RMN de carbono-13 las señales de **C5** y **C6** se encuentran separadas y presentan desplazamientos de 124.78 y 121.17 ppm respectivamente; mientras que en el espectro experimental estas señales se traslapan, a causa de la deslocalización del protón **H1** y de la densidad electrónica en el anillo imidazólico, y presentan una señal en 121.96 ppm. Además estos carbonos son los que se encuentran a más enlaces de distancia del anillo imidazólico, por eso estas señales se traslapan y las de los demás pares no. En la tabla 10.3 se comparan los desplazamientos simulados y experimentales del espectro de ^{13}C RMN para el ligante **ntb**.

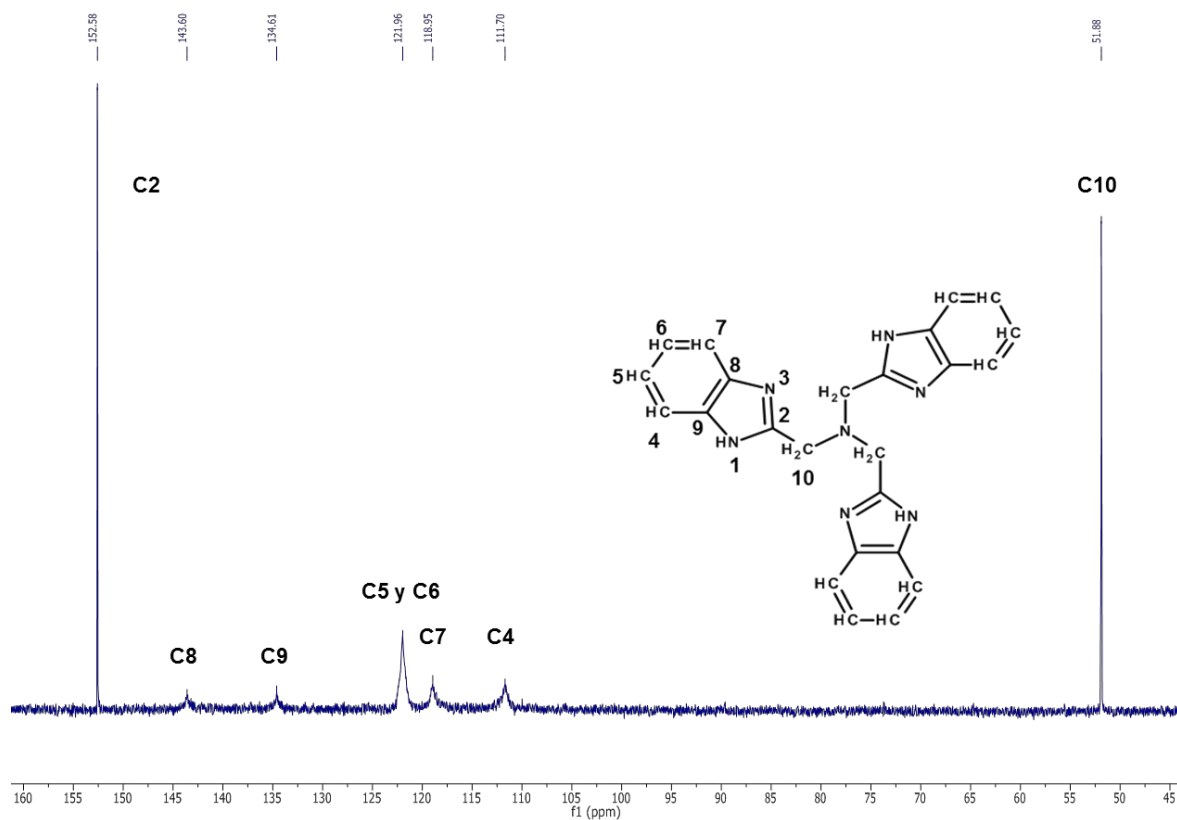


Figura 10.4. Espectro de ^{13}C RMN para el ligante **ntb** a 400 MHz en DMSO-d₆.

Tabla 10.3. Desplazamientos químicos simulados y experimentales en DMSO-d₆, del espectro de ^{13}C RMN para el ligante **ntb**.

Núcleo	Señal						
	C10	C4	C7	C6 y C5	C9	C8	C2
δ (ppm)	52.31 /	112.48 /	117.82 /	121.17 y	138.85 /	141.64 /	144.97 /
Sim. / Exp.	51.88	111.70	118.95	124.78 / 121.96	134.61	143.60	152.58

Para ratificar las asignaciones de los carbonos y protones de los espectros unidimensionales se utilizaron las técnicas de HSQC ^1H - ^{13}C y COSY ^1H - ^1H . En el espectro HSQC (figura 10.5), que correlaciona a los núcleos de hidrógeno con los de los carbonos, se observa que el multiplete asignado a los **H5** y **H6** (7.16 ppm) corresponde con el multiplete que fue asignado a las señales traslapadas de los **C5** y **C6** (121.96 ppm). Además ésta presenta la correlación entre el **C10** (51.88 ppm) y **H10** (4.14 ppm), lo que corrobora la previa asignación. Sin embargo, la correlación entre las señales de **H4** y **H7**, con **C4** y **C7** son mucho menos intensas y fue necesario ampliar el área donde se encuentran las señales para poder observarlas (figura 10.6).

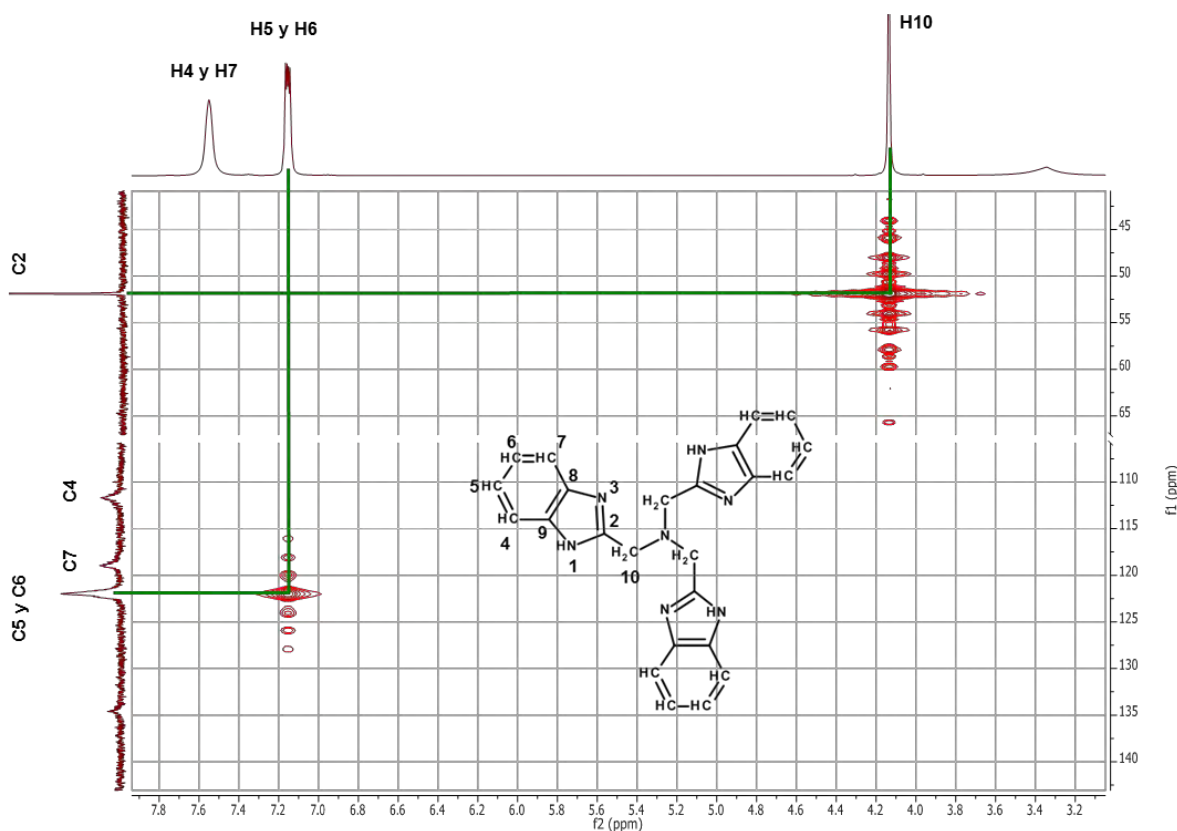


Figura 10.5. Espectro de HSQC para el ligante **ntb** en DMSO- d_6 .

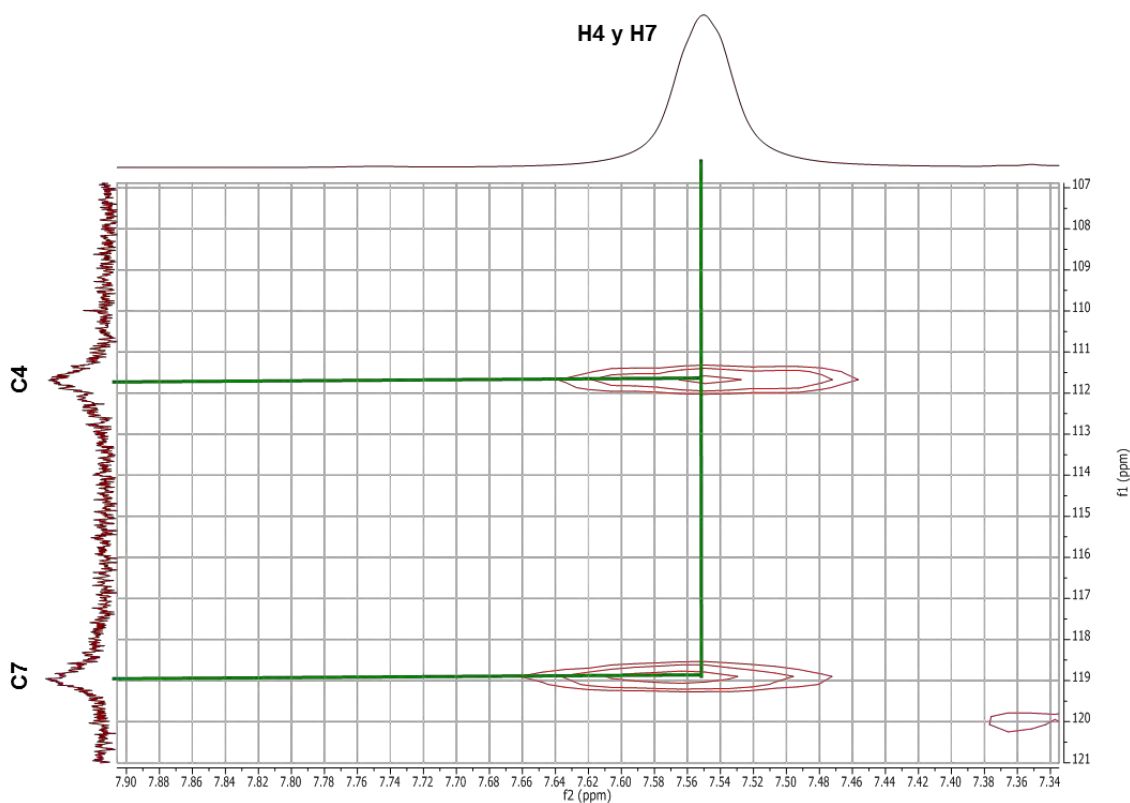


Figura 10.6. Acercamiento al área donde se observan las señales de **H4** y **H7** con **C4** y **C7** en el espectro de HSQC para el ligante **ntb** en DMSO-d₆.

En el espectro COSY la línea diagonal indica la correlación de un protón consigo mismo, por lo tanto el área de interés del espectro es la parte de arriba o debajo de la diagonal. Gracias al espectro COSY del ligante **ntb** podemos constatar que existe cercanía entre los protones **H4** y **H7**, y los protones **H5** y **H6**, ya que estos hidrógenos forman parte del benceno del bencimidazol.

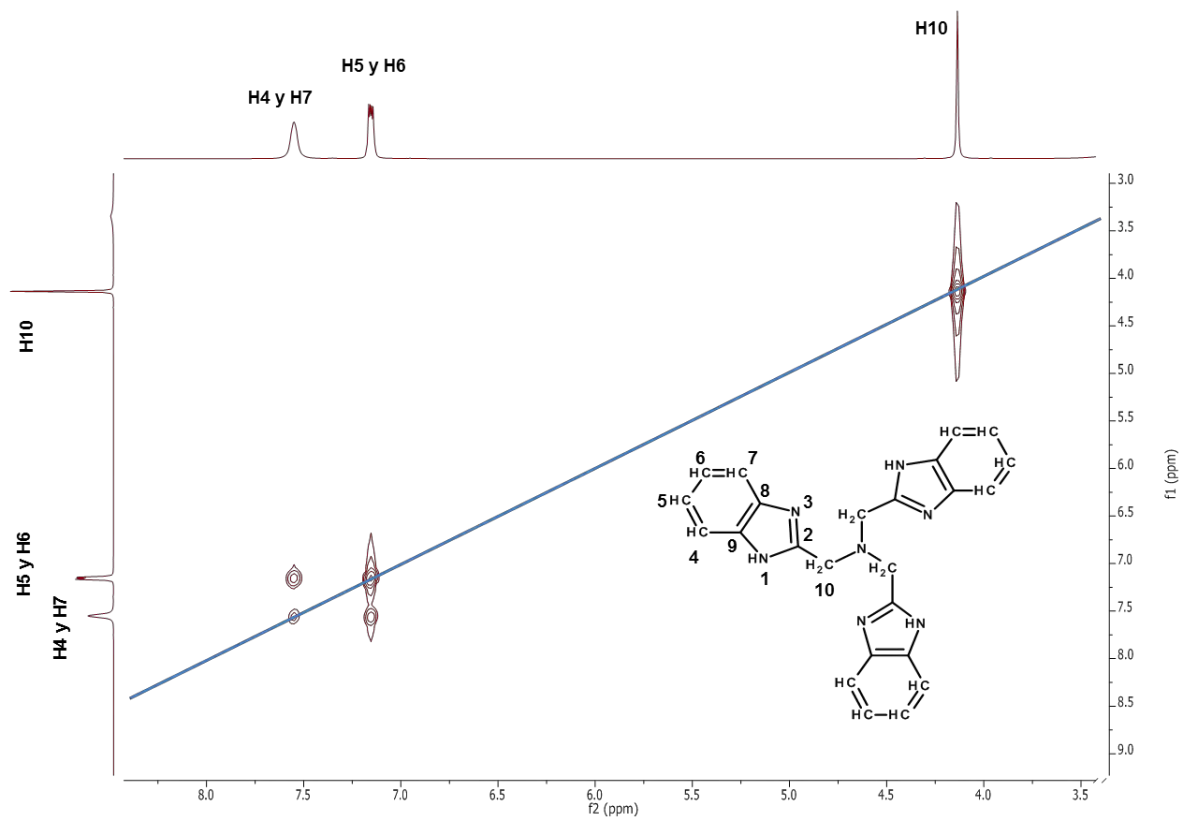


Figura 10.7. Espectro de COSY para el ligante *ntb* en DMSO-*d*₆.

1.1.3. Espectroscopía electrónica de absorción UV-Vis-NIR por reflectancia difusa

Se obtuvo el espectro electrónico de absorción en estado sólido y a temperatura de 298 K del ligante **ntb**. En él se puede observar una banda de absorción centrada en 266 nm (37594 cm^{-1}) la cual se asigna a la transición del estado fundamental al singulete excitado.

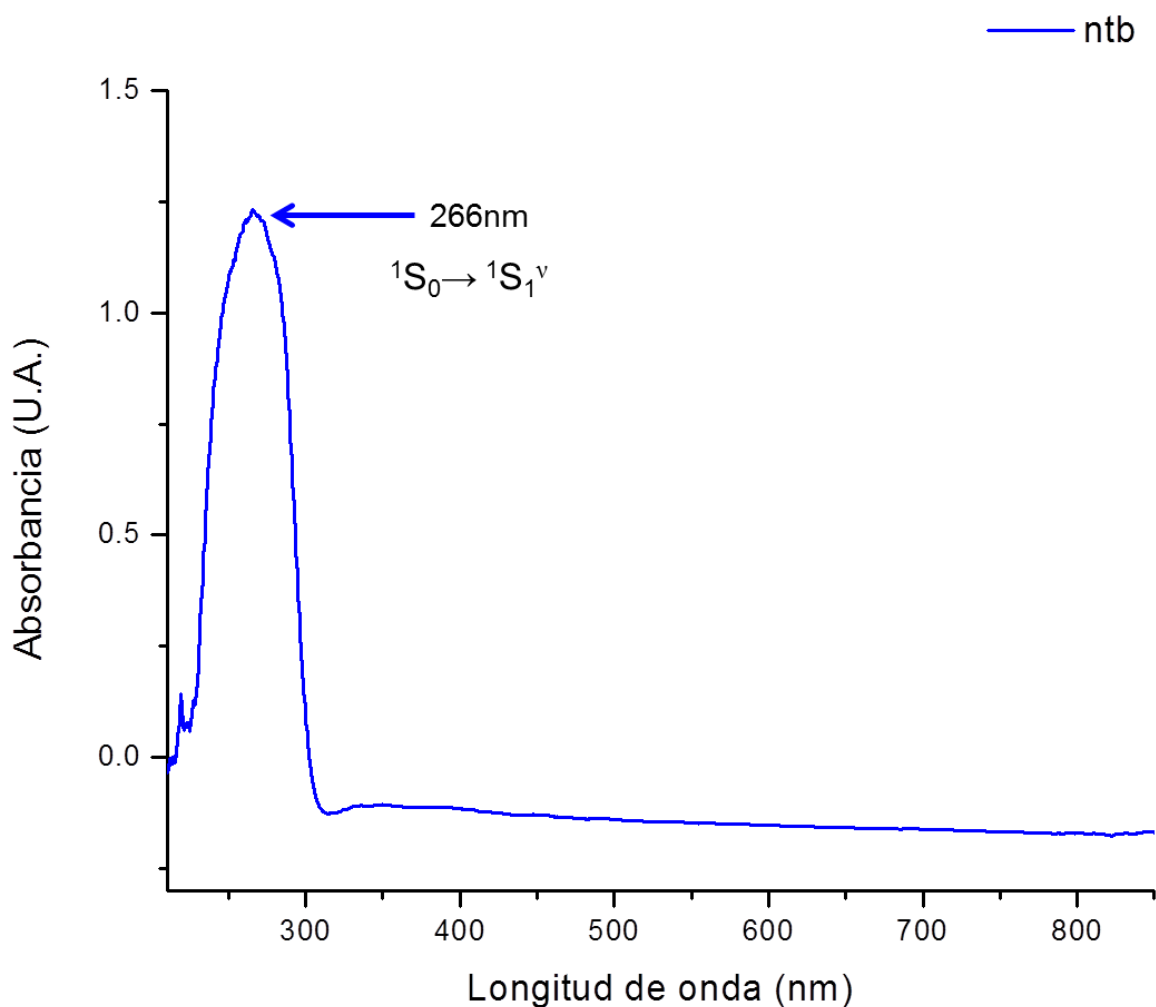


Figura 10.8. Espectro electrónico de absorción en estado sólido y a temperatura ambiente del ligante tris(2-bencimidazolilmetil)amina.

1.1.4. Espectroscopía de emisión por reflectancia difusa

Se obtuvo el espectro electrónico de emisión en estado sólido y a temperatura de 298 K del ligante **ntb**, se utilizó una longitud de onda de excitación de 266 nm (λ_{exc}). En él se aprecia una banda de emisión centrada en 309 nm (32362 cm^{-1}) la cual se asigna a la transición radiativa, $^1S_1 \rightarrow ^1S_0$.

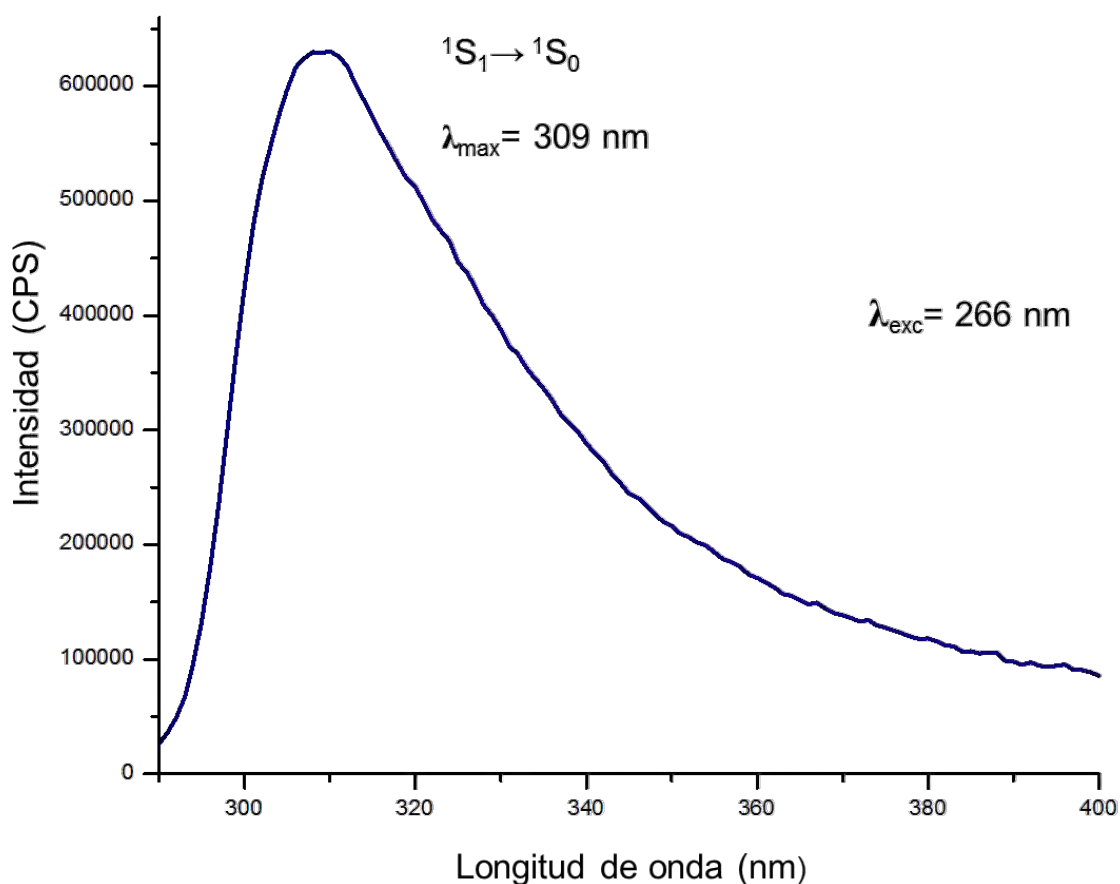


Figura 10.9. Espectro emisión en estado sólido y a temperatura ambiente del ligante tris(2-bencimidazolilmetil)amina ($\lambda_{\text{exc}} = 266 \text{ nm}$).

1.18. Caracterización de los compuestos de coordinación mononucleares

Se sintetizaron 5 compuestos mononucleares con el ligante **ntb** y los iones lantánidos Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} y Dy^{3+} . Cabe mencionar que los compuestos con los lantánidos Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} y Dy^{3+} , fueron sintetizados previamente durante el proyecto de maestría de la Dra. Daniela Olea Román,^[36] pero el compuesto que contiene el ion Sm^{3+} no se había informado. Los compuestos fueron caracterizados por medio de análisis elemental, espectroscopía IR, susceptibilidad magnética y espectroscopía de absorción y de emisión, ambas en estado sólido.

Los 5 compuestos presentan la misma fórmula general: $[\text{Ln}(\text{ntb})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3) \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ y se les abrevió como **Ln-ntb** (Ln = Sm, Eu, Gd, Tb y Dy).

1.1.1. Susceptibilidad Magnética

El valor del momento magnético efectivo (μ_{eff}) fue calculado utilizando el método de Gouy. Se observa que los valores experimentales son cercanos a los encontrados en la bibliografía para los 5 iones lantánidos: Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} y Dy^{3+} (tabla 10.4.).^[48]

Tabla 10.4. Momento magnético efectivo calculado para los compuestos mononucleares y informado para los iones lantánidos trivalentes.^[48]

Compuesto	μ_{eff} experimental (M.B)	μ_{eff} informado (M.B) ^[48]
Sm-ntb	1.48	1.5
Eu-ntb	3.12	3.4
Gd-ntb	7.47	8.0
Tb-ntb	9.43	9.5
Dy-ntb	10.72	10.6

1.1.2. Espectroscopía FTIR-ATR

Se obtuvieron los espectros de infrarrojo en estado sólido y a temperatura ambiente para los 5 compuestos mononucleares $[\text{Ln}(\text{ntb})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3) \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, donde Ln = Sm, Eu, Gd, Tb y Dy. Los 5 espectros tienen la misma forma y presentan las mismas vibraciones. Por lo tanto, se considera que tiene la misma conectividad y solamente se muestra el espectro del compuesto con el ion Tb^{3+} .

En el espectro (figura 10.10) se observan las señales esperadas para el ligante **ntb**, algunas se encuentran desplazadas y otras no, debido a que estos grupos no se encuentran involucrados con la coordinación con el lantánido y solamente se utilizan como referencia. Los desplazamientos a mayor energía de las señales ν NH, ν C=N, ν C-N y torsión del anillo bencimidazólico, corroboran la coordinación

del ion lantánido a uno de los nitrógenos del bencimidazol y la pérdida del equilibrio tautomérico.

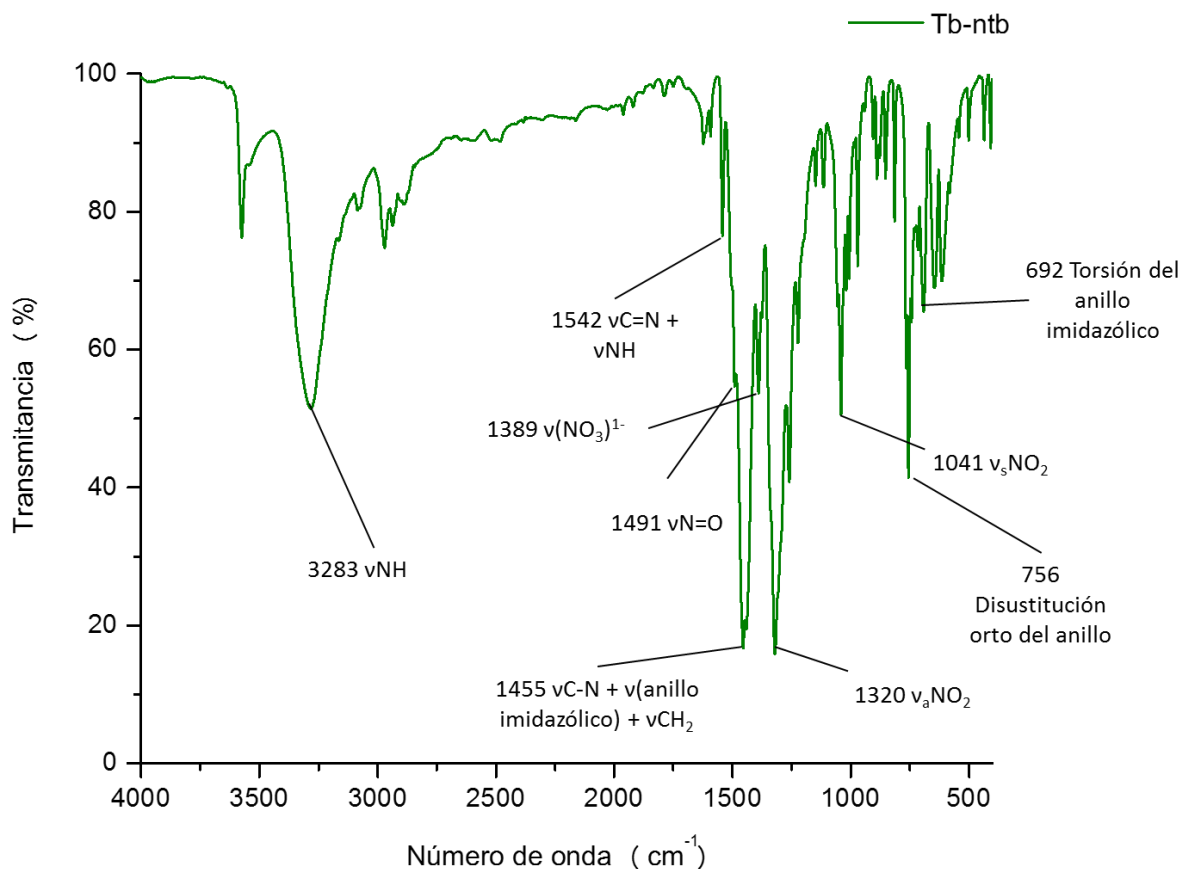


Figura 10.10. Espectro de FTIR-ATR para el compuesto mononuclear **Tb-ntb** a temperatura ambiente.

En la tabla 10.5 se muestra la comparación de los máximos de las vibraciones de los espectros de los 5 compuestos mononucleares y el ligante **ntb**. Todas las señales de los compuestos mononucleares presentan los mismos desplazamientos e intensidades entre ellas.

Tabla 10.5. Asignación de las principales bandas vibracionales del **ntb** y los 5 compuestos monocleares (**Ln-ntb**) con la fórmula general $[\text{Ln}(\text{ntb})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Vibración (cm^{-1})	ν_{NH}	$\nu_{\text{C=N}} + \nu_{\text{NH}}$	$\nu_{\text{C-N}} + \nu_{\text{(anillo imidazólico)}}$	ν (anillo imidazólico)	Disust. orto del anillo	Torsión del anillo imidazólico
ntb	3051	1536	1439	969	739	678
Sm-ntb	3294	1540	1455	969	755	692
Eu-ntb	3282	1541	1454	970	756	692
Gd-ntb	3263	1541	1454	970	756	693
Tb-ntb	3283	1542	1455	970	756	692
Dy-ntb	3293	1542	1456	970	755	691

Es importante destacar que las sales de lantánidos utilizadas contenían nitratos, en el espectro de IR de la sal $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ se pueden observar las siguientes vibraciones $\nu_{\text{N=O}}$ (ν_1) en 1448 cm^{-1} , ν_{aNO_2} (ν_5) tiene dos máximos de igual intensidad en 1315 y 1291 cm^{-1} , y ν_{sNO_2} (ν_2) con máximo en 1036 cm^{-1} . La separación de ν_1 y ν_5 brinda información del modo de coordinación del nitrato al centro metálico,^[49] una separación de alrededor 115 cm^{-1} indica que el modo de coordinación es monodentado y una diferencia cercana a 186 cm^{-1} indica que es bidentado. Tomando en cuenta estos valores se puede proponer que para la sal

del ion Tb^{3+} existen ambos modos de coordinación del nitrato (los valores de $\Delta(v_1 - v_5)$ son 133 y 157 cm^{-1}), además de varias moléculas de agua en la esfera de coordinación. En la tabla 10.6 se muestran los valores de las bandas vibracionales asignadas a los nitratos en los 5 compuestos mononucleares, asimismo se puede observar una banda de menor intensidad que corresponde a un nitrato iónico. Gracias a estos resultados se propone que de los 3 aniones nitratos, dos se encuentran coordinados al ion lantánido de modo de coordinación bidentado y uno está como nitrato iónico.

Tabla 10.6. Vibraciones características para nitratos bidentados coordinados y iónicos en los compuestos mononucleares.

Vibración (cm^{-1})	$\nu_{N=O}$ (v_1)	$\nu_a NO_2$ (v_5)	$\nu_s NO_2$ (v_2)	$\Delta(v_1 - v_5)$	$\nu(NO_3)^{1-}$
Sm-ntb	1489	1316	1039	173	1388
Eu-ntb	1490	1318	1039	172	1389
Gd-ntb	1489	1318	1040	171	1389
Tb-ntb	1491	1320	1041	171	1389
Dy-ntb	1492	1321	1041	171	1389

1.1.3. Espectroscopía electrónica de absorción UV-Vis-NIR por reflectancia difusa

Se obtuvo el espectro electrónico de absorción en estado sólido y a temperatura ambiente para los 5 compuestos mononucleares. Todos los compuestos presentan el mismo máximo de absorción, que concuerda con el del ligante libre. El máximo de absorción se encuentra en 266 nm sin cambios para los 5 compuestos y corresponde a la transición $^1S_0 \rightarrow ^1S_1^v$ del ligante (figura 10.11).

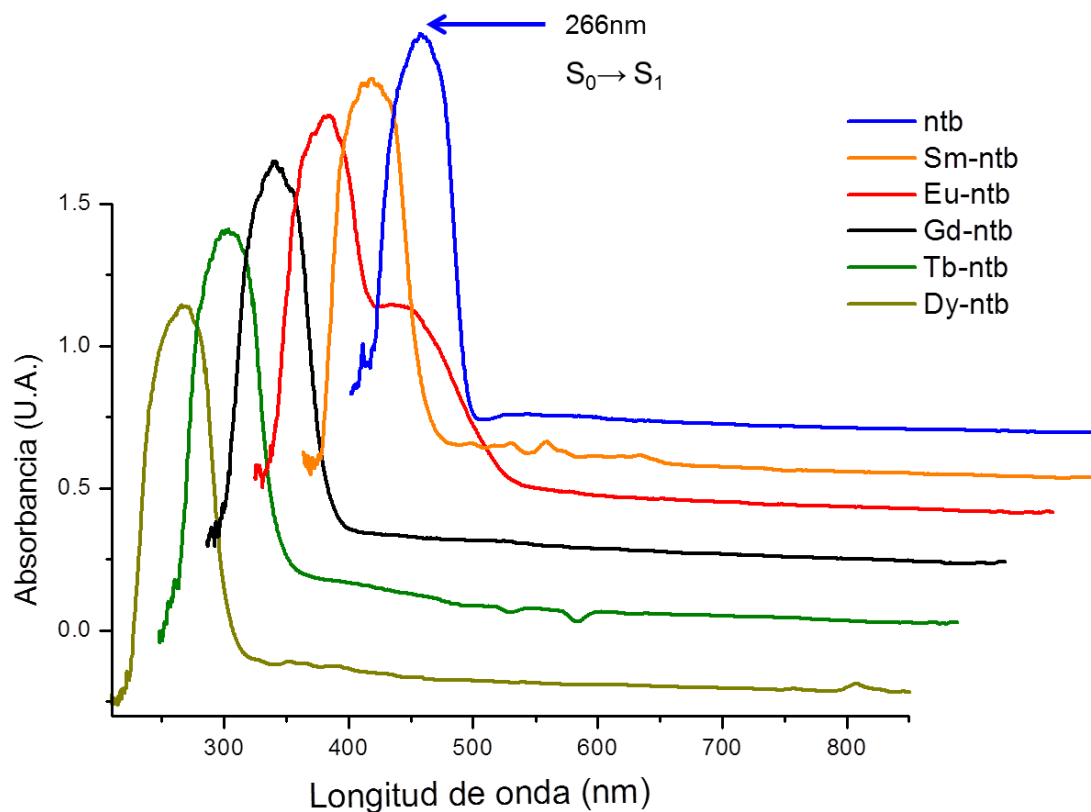


Figura 10.11. Espectros electrónicos de absorción por reflectancia difusa para los 5 compuestos mononucleares **Ln-ntb** y para el ligante **ntb**. T = 298 K.

En los espectros de absorción por reflectancia difusa de los compuestos **Sm-ntb** y **Dy-ntb**, se pueden observar transiciones intraconfiguracionales f-f de baja intensidad. En algunos casos los niveles energéticos se encuentran muy cerca uno del otro, lo que ocasiona que una transición sea la suma de dos estados distintos. A continuación se presentan los acercamientos a las áreas en los espectros donde se presentan dichas transiciones de absorción de energía y una tabla con las longitudes de onda de cada una (figuras 10.12, 10.13 y tabla 10.7).

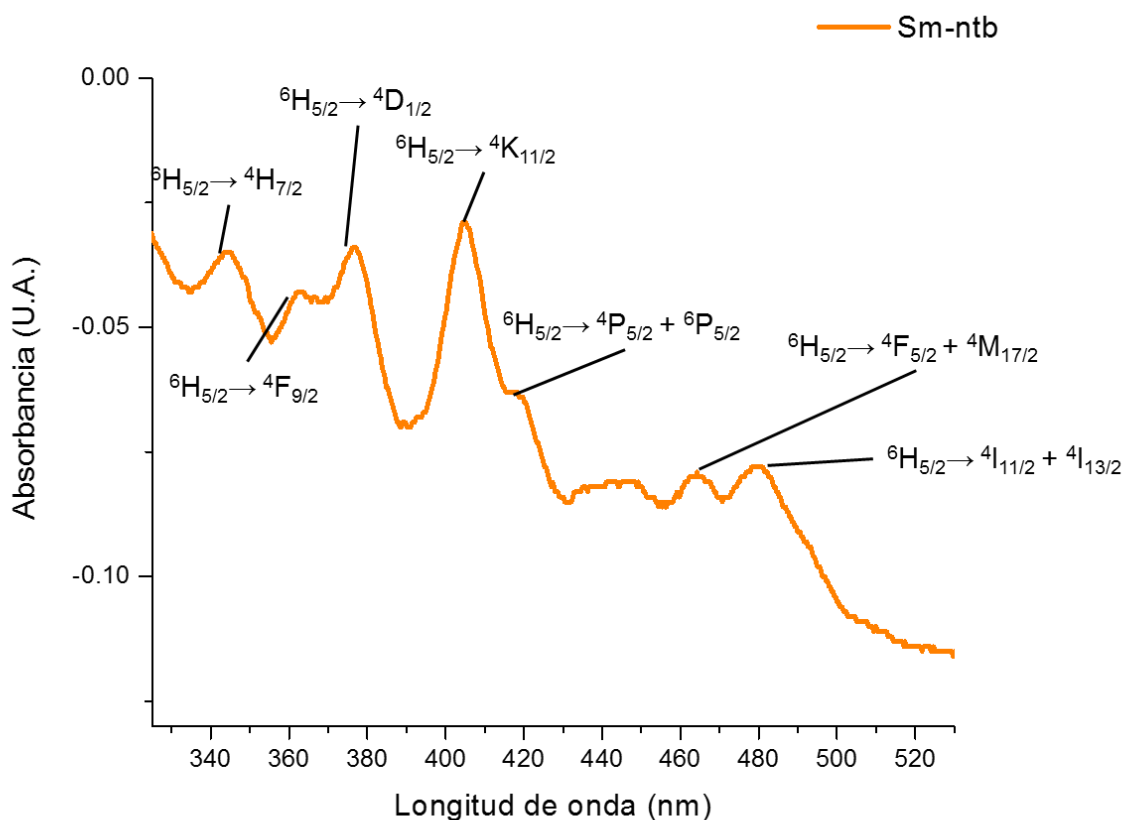


Figura 10.12. Acercamiento al espectro de absorción en estado sólido y T = 298 K, del compuesto **Sm-ntb**.

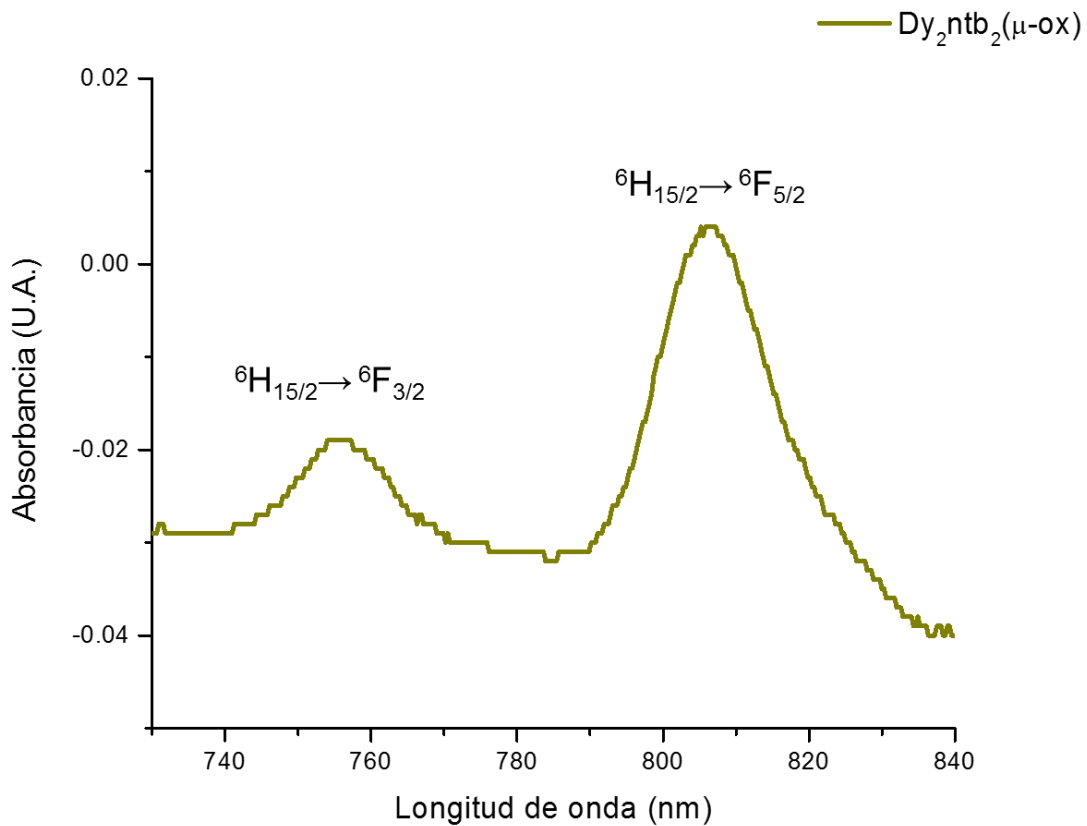


Figura 10.13. Acercamiento al espectro de absorción en estado sólido y $T = 298$ K, del compuesto **Dy-ntb**.

Las asignaciones de las transiciones de los iones lantánidos de la tabla 10.7 y las figuras 10.12 y 10.13, fueron realizadas por medio de la comparación de las transiciones informadas en la literatura.^[50]

Tabla 10.7. Transiciones f-f observadas en los espectros de absorción de estado sólido de los compuestos **Sm-ntb** y **Dy-ntb**.^[50]

Ln^{3+}	Transición	λ (nm)	No. de onda (cm^{-1})
Sm³⁺	${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{H}_{7/2}$	344	29070
	${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$	362	27624
	${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{D}_{1/2}$	377	26525
	${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{K}_{11/2}$	405	24691
	${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{P}_{5/2} + {}^6\text{P}_{5/2}$	420	23810
	${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{5/2} + {}^4\text{M}_{17/2}$	464	21552
	${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2} + {}^4\text{I}_{13/2}$	480	20833
Dy³⁺	${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{3/2}$	757	13210
	${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{5/2}$	807	12392

1.1.4. Espectroscopía de emisión por reflectancia difusa

Se realizaron los espectros de emisión en estado sólido y $T = 298 \text{ K}$ de los 5 compuestos mononucleares en donde se observan transiciones radiativas características para cada ion lantánido, excepto las de Gd^{3+} porque su estado emisor es de mayor energía que los estados excitados del ligante, por lo tanto, la transferencia de energía no se genera y no presenta luminiscencia (tabla 10.8 y

figuras 10.14, 10.15, 10.16 y 10.17). Cabe mencionar que para obtener espectros de emisión en el intervalo de longitudes de onda entre 400 y 700 nm, la región donde se presentan la mayoría de las transiciones más importantes de los cinco iones lantánidos utilizados en este proyecto, se empleó una $\lambda_{exc} = 365$ nm.

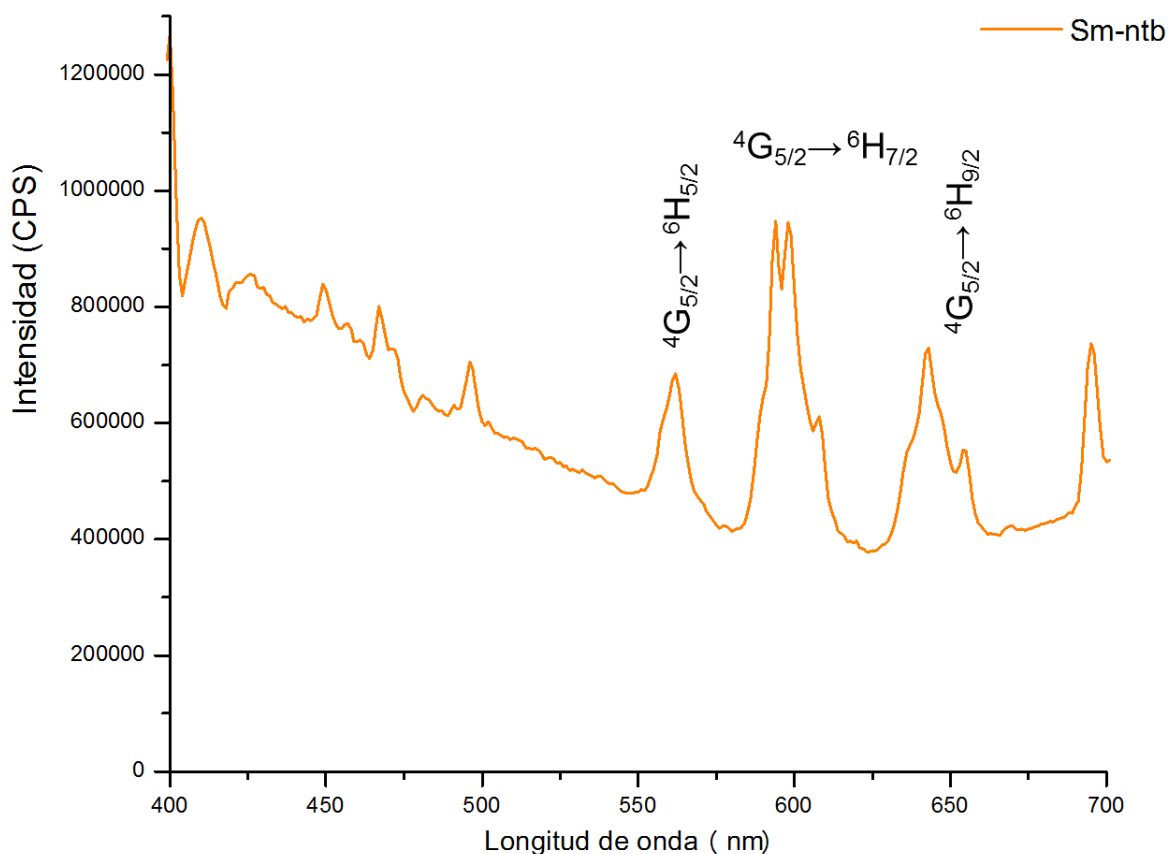


Figura 10.14. Espectro de emisión en estado sólido del compuesto **Sm-ntb**.

T = 298 K y $\lambda_{exc} = 365$ nm.

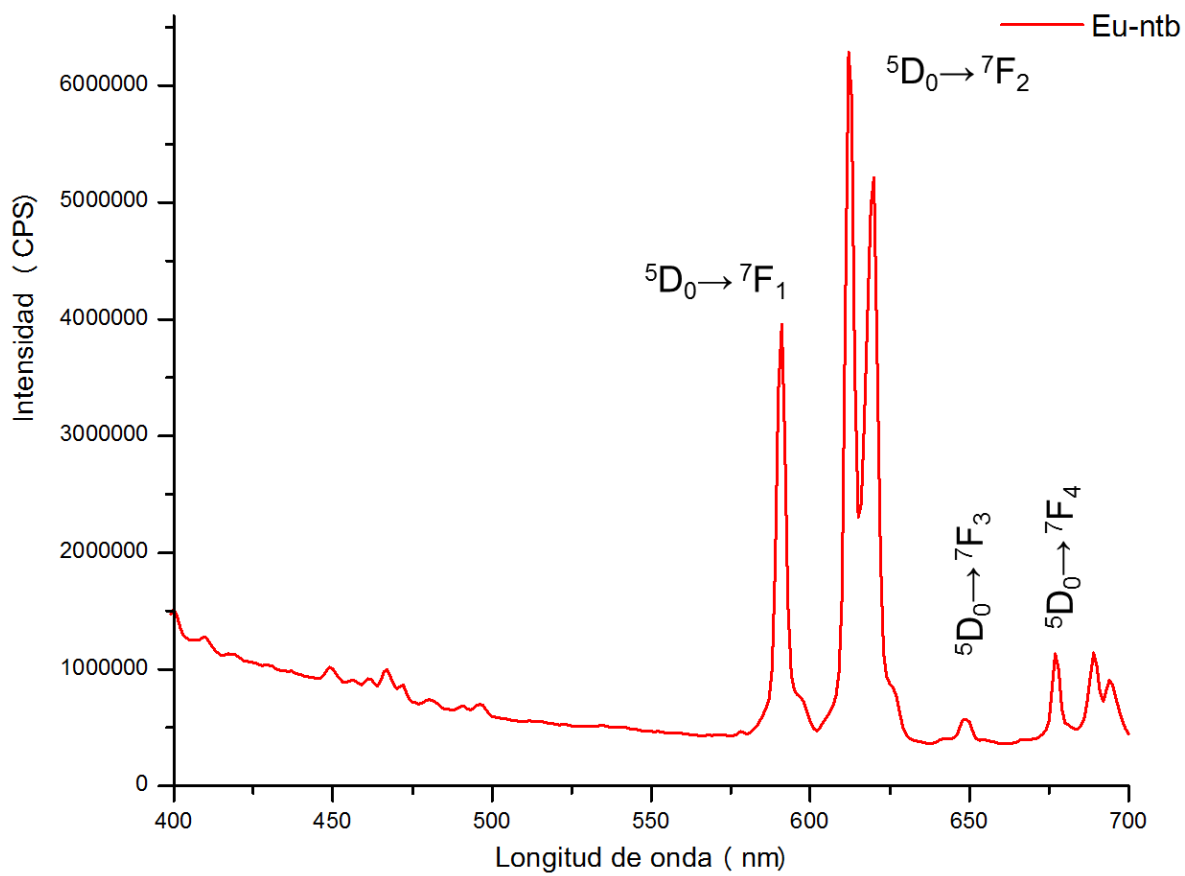


Figura 10.15. Espectro de emisión en estado sólido del compuesto **Eu-ntb**.

T = 298 K y $\lambda_{exc} = 365$ nm.

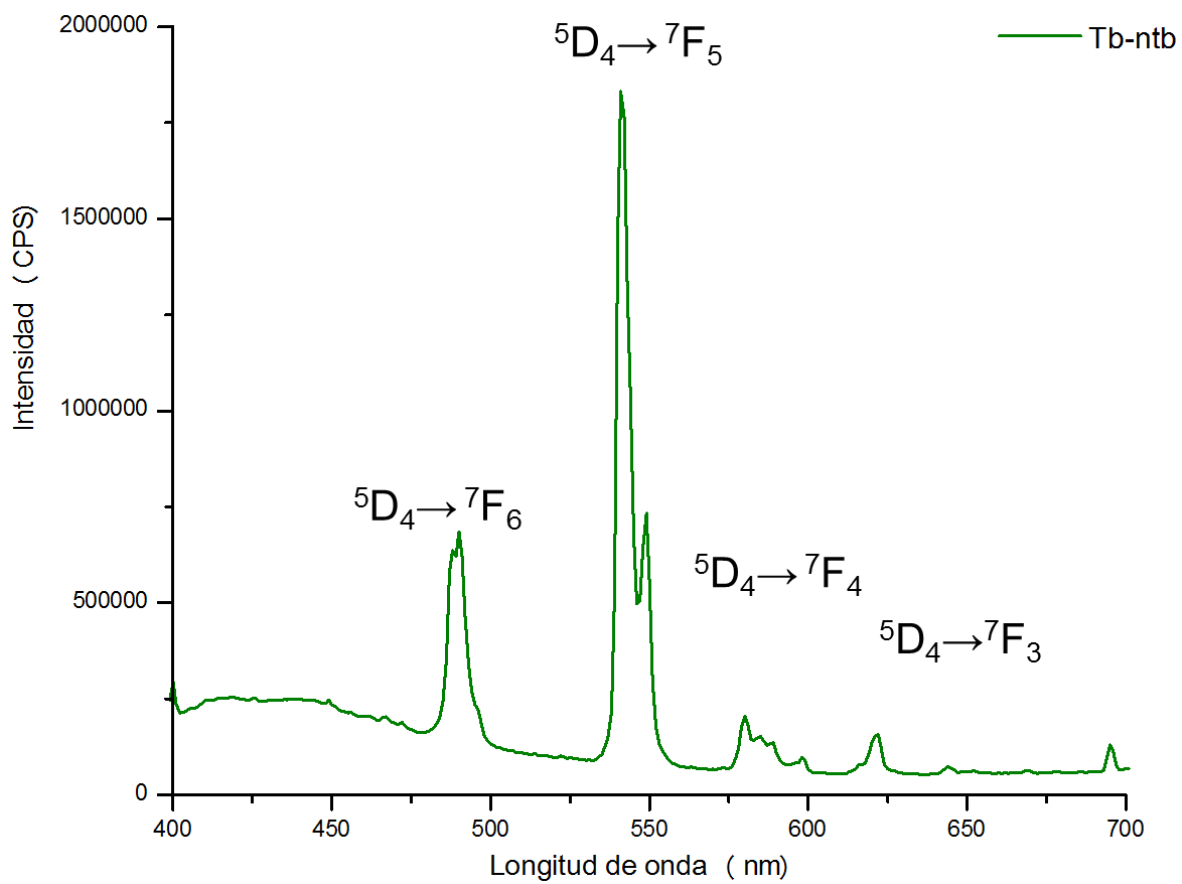


Figura 10.16. Espectro de emisión en estado sólido del compuesto **Tb-ntb**.

T = 298 K y $\lambda_{exc} = 365$ nm.

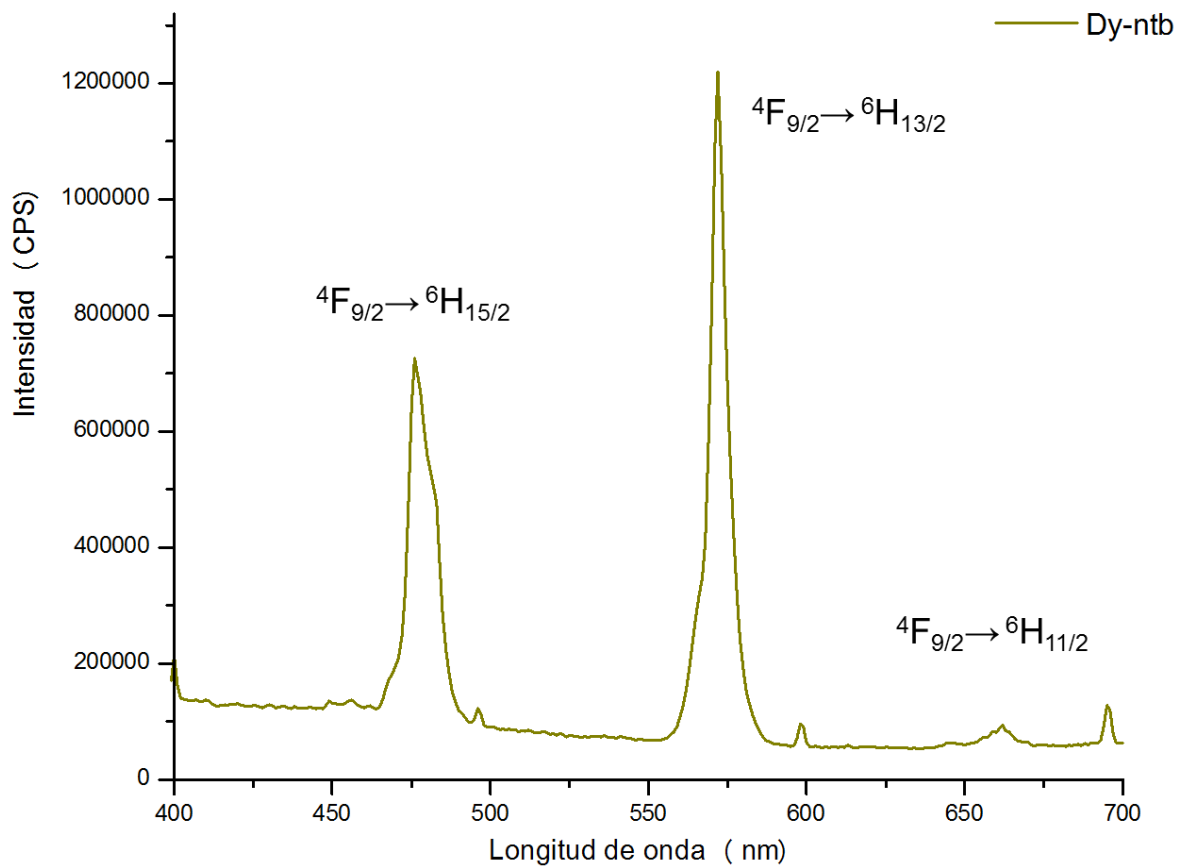


Figura 10.17. Espectro de emisión en estado sólido del compuesto **Dy-ntb**.

T = 298 K y $\lambda_{exc} = 365$ nm.

Debido al efecto TREL, como se mencionó en el marco teórico (ver pág. 29), si existe una buena transferencia de energía de la especie donadora a la especie receptora, la intensidad de la emisión del donador disminuye y la intensidad de la emisión del receptor aumenta. En el caso del efecto antena, el ligante debe funcionar como donador y el ion lantánido como receptor de la transferencia de energía. Esto quiere decir que, si la transferencia de energía es óptima la intensidad relativa de la emisión característica del ligante debe disminuir y la del ion lantánido debe aumentar. Por lo tanto, si se observan los espectros de emisión de los 4 lantánidos luminiscentes se pueden acomodar los compuestos donde se observa una mayor sensibilización de la luminiscencia con el **ntb** de la siguiente manera: Tb > Dy > Eu > Sm.

Tabla 10.8. Transiciones f-f observadas en los espectros de emisión de estado sólido y a temperatura ambiente de los 4 compuestos mononucleares luminiscentes.

Ln^{3+}	Transición	λ (nm)	No. de onda (cm^{-1})
Sm^{3+}	${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$	562	17794
	${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$	594	16835
	${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$	643	15552
	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$	591	16920
Eu^{3+}	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$	612	16340
	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$	649	15408
	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$	677	14771
Tb^{3+}	${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_6$	490	20408
	${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$	541	18484
	${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_4$	580	17241
	${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_3$	621	16103
Dy^{3+}	${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$	476	21008
	${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$	572	17483
	${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$	662	15156

1.1.1. Propuesta estructural para compuestos mononucleares

Con base en la interpretación de los resultados obtenidos por las diferentes técnicas de caracterización, se propone que todos los compuestos de coordinación mononucleares **Ln-ntb** tienen un número de coordinación de 8. En la esfera de coordinación que se propone, está presente el ligante **ntb** coordinado de manera tetradentada a través de tres nitrógenos de los benimidazoles y uno de la amina terciaria. Además, se encuentran dos nitratos coordinados de modo bidentado y el otro nitrato se encuentra en estado iónico. A continuación se muestra una simulación de los compuestos de coordinación realizada en el programa Avogadro.

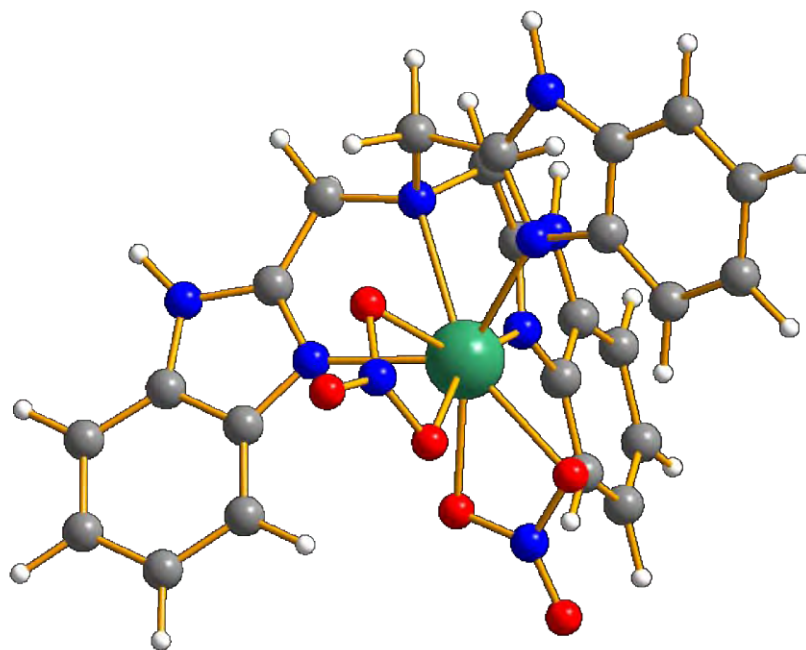


Figura 10.18. Propuesta estructural para los 5 compuestos mononucleares de coordinación con la fórmula general $[\text{Ln}(\text{ntb})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3) \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (donde Ln: Sm, Eu, Gd, Tb y Dy).

1.19. Caracterización de los compuestos de coordinación dinucleares

Se sintetizaron 5 nuevos compuestos homodinucleares con el ligante **ntb**, los iones lantánidos Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} y Dy^{3+} , y una molécula de oxalato que actúa como puente entre los iones. Los compuestos fueron caracterizados por medio de análisis elemental, espectroscopía IR y espectroscopía de absorción y de emisión, ambas en estado sólido.

Los 5 compuestos homodinucleares presentan la misma fórmula general: $[(\text{Ln}(\text{ntb})(\text{NO}_3))_2(\mu\text{-ox})](\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, lo único que cambia es el número de moléculas de agua de cristalización y se les abrevió como **$\text{Ln}_2\text{ntb}_2(\mu\text{-ox})$** ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$ y Dy).

1.1.2. Espectroscopía FTIR-ATR

Se obtuvieron los espectros de IR en estado sólido y a temperatura ambiente para los 5 compuestos homodinucleares $[(\text{Ln}(\text{ntb})(\text{NO}_3))_2(\mu\text{-ox})](\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ donde $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$ y Dy , y $x = 8.5$ para Sm y Tb , 10 para Eu y Gd , y 11.5 para Dy . Los 5 espectros tienen la misma forma y presentan las mismas vibraciones, por lo tanto se considera que tiene la misma conectividad y solamente se muestra el espectro del compuesto con el ion Tb^{3+} (figura 10.19).

En la tabla 10.9 se muestran contrastados los máximos de las señales de los espectros de los 5 compuestos dinucleares y el ligante **ntb**. Todas las señales de

los compuestos dinucleares presentan los mismos desplazamientos e intensidades entre ellas.

Tabla 10.9. Asignación de las principales bandas vibracionales del **ntb** y los 5 compuestos dinucleares (**Ln₂ntb₂(μ-ox)**).

Vibración (cm ⁻¹)	vNH	vC=N + vNH	vC-N + v(anillo imid.)	v(anillo imid.)	Disust. orto	Torsión del anillo imid.	vC=O
ntb	3051	1536	1439	969	739	678	-
Sm₂ntb₂(μ-ox)	3279	1541	1455	962	741	694	1633
Eu₂ntb₂(μ-ox)	3280	1542	1455	962	743	695	1632
Gd₂ntb₂(μ-ox)	3284	1543	1455	962	744	694	1635
Tb₂ntb₂(μ-ox)	3263	1542	1455	969	744	701	1623
Dy₂ntb₂(μ-ox)	3263	1543	1456	969	743	701	1640

La discusión de los desplazamientos de las señales debido a la coordinación del ligante con los diferentes metales fue discutida en la sección 10.2.2 y los desplazamientos se mantienen similares para los compuestos dinucleares. Cabe mencionar que debido a la coordinación del puente de oxalato se presenta una vibración intensa en 1623 cm⁻¹, la cual corresponde al estiramiento del enlace C=O de los dos grupos carboxílicos que contiene el oxalato. Para corroborar este resultado se obtuvieron también los espectros de infrarrojo del ácido oxálico y del

oxalato de sodio. En ambos espectros se presenta la vibración ν_a C=O, en 1682 cm^{-1} para el ácido oxálico y en 1626 cm^{-1} para el oxalato de sodio. Esto ratifica la propuesta de que el oxalato como puente se encuentra desprotonado.

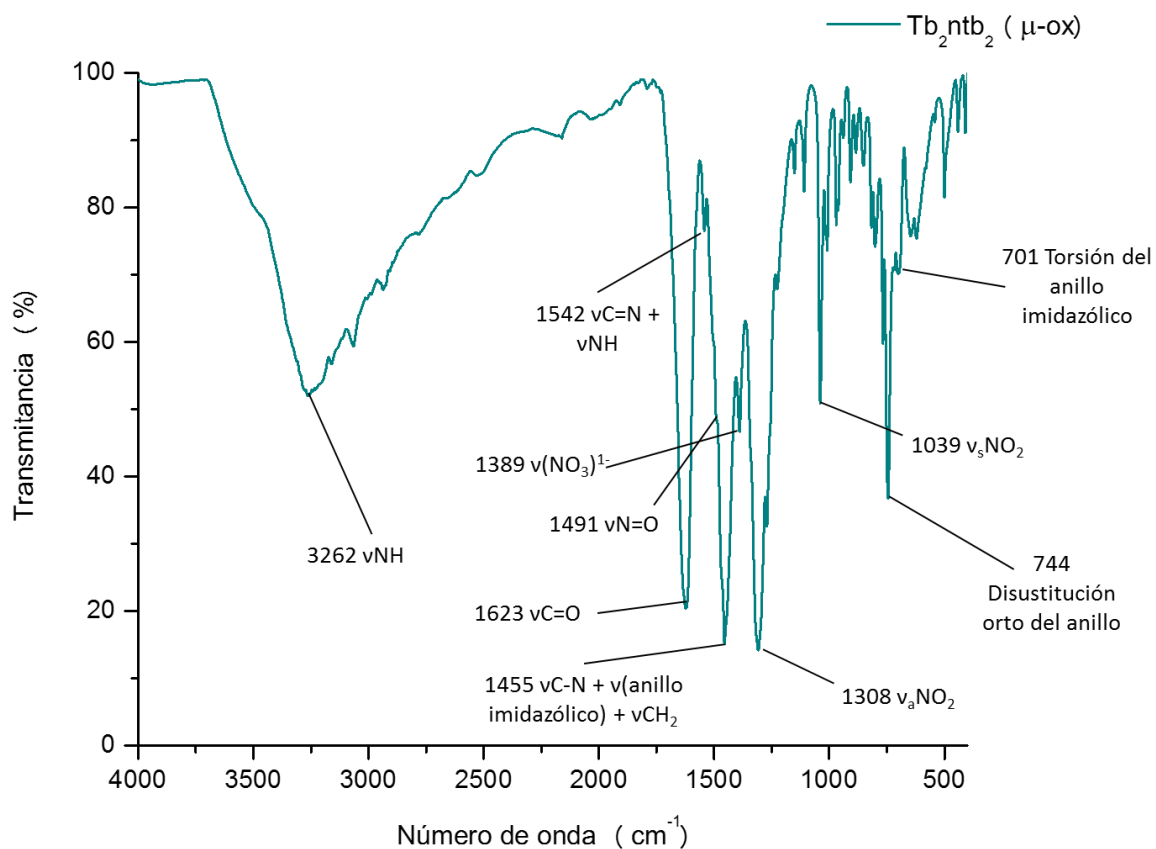


Figura 10.19. Espectro de FTIR-ATR para el compuesto dinuclear $\text{Tb}_2\text{ntb}_2(\mu\text{-ox})$ a temperatura ambiente.

En la tabla 10.10 se muestran las bandas asignadas los nitratos contenidos en los compuestos dinucleares. Haciendo también el mismo análisis que se realizó para los compuestos monucleares, se propone que hay un nitrato coordinado de modo bidentado a cada ion lantánido y dos nitratos como contraiones.

Tabla 10.10. Vibraciones características para nitratos bidentados coordinados y iónicos en los compuestos dinucleares.

Vibración (cm ⁻¹)	$\nu_{\text{N=O}}$ (ν_1)	$\nu_{\text{a NO}_2}$ (ν_5)	$\nu_{\text{s NO}_2}$ (ν_2)	$\Delta(\nu_1 - \nu_5)$	$\nu(\text{NO}_3)^{1-}$
Sm₂ntb₂(μ-ox)	1490	1307	1038	183	1389
Eu₂ntb₂(μ-ox)	1489	1307	1039	182	1390
Gd₂ntb₂(μ-ox)	1491	1309	1039	182	1390
Tb₂ntb₂(μ-ox)	1490	1308	1039	182	1390
Dy₂ntb₂(μ-ox)	1489	1316	1039	173	1390

1.1.3. Espectroscopía electrónica de absorción UV-Vis-NIR por reflectancia difusa

Se obtuvo el espectro electrónico de absorción en estado sólido y a temperatura ambiente para los 5 compuestos dinucleares. Todos los compuestos presentan el mismo máximo de absorción, el cual también es el mismo máximo del ligante libre.

El máximo de absorción se encuentra en 266 nm sin cambios para los 5 compuestos y corresponde a la transición ${}^1S_0 \rightarrow {}^1S_1$ del ligante (figura 10.20).

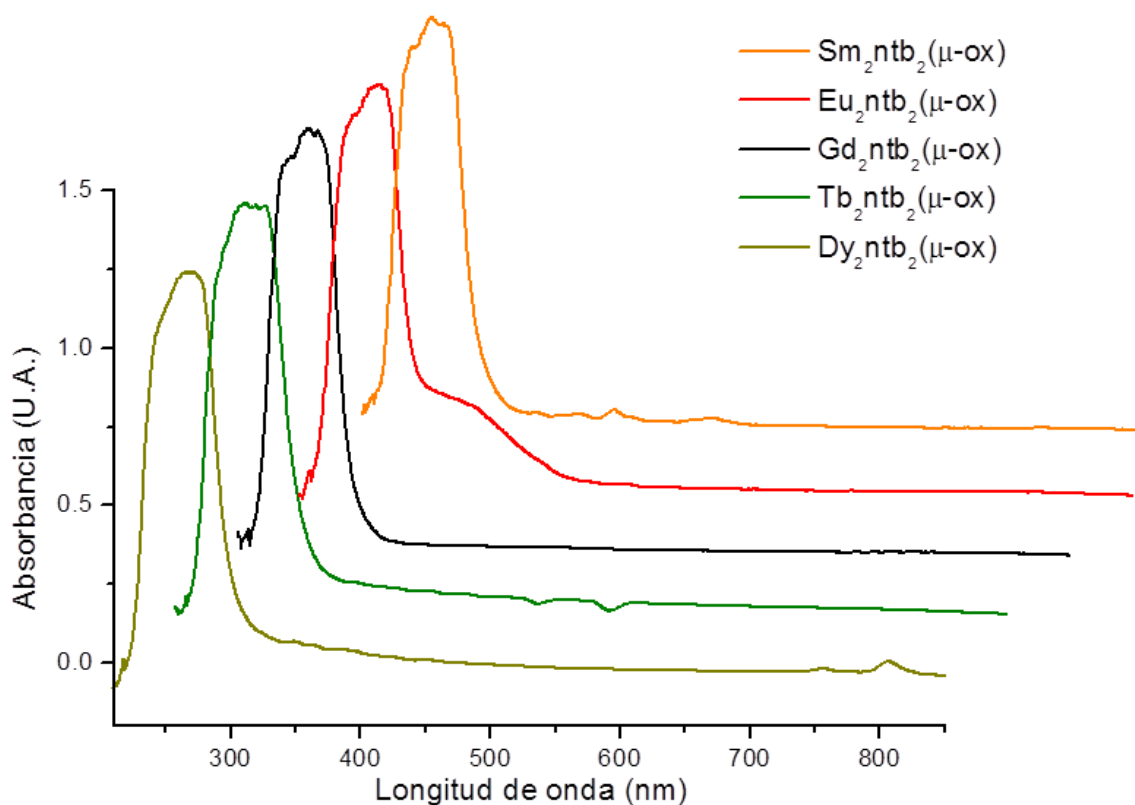


Figura 10.20. Espectros electrónicos de absorción por reflectancia difusa para los 5 compuestos dinucleares $\text{Ln}_2\text{ntb}_2(\mu\text{-ox})$. $T = 298 \text{ K}$.

Como se discutió en la sección 10.2.3 (ver pág. 79), para los compuestos que contienen los iones de Sm^{3+} y Dy^{3+} , es posible observar transiciones intraconfiguracionales f-f. En el caso de los compuestos dinucleares de estos iones se observan las mismas transiciones. (ver tabla 10.7 en la pág. 81).

1.1.4. Espectroscopía de emisión por reflectancia difusa

Se realizaron los espectros de emisión en estado sólido y $T = 298\text{ K}$ de los 5 compuestos dinucleares en donde se observan transiciones radiativas características para cada ion lantánido, excepto Gd^{3+} porque la brecha energética es demasiado grande y no presenta luminiscencia (tabla 10.11 y figuras 10.21, 10.22, 10.23 y 10.24). De la misma manera que para los mononucleares se empleó una $\lambda_{\text{exc}} = 365\text{ nm}$.

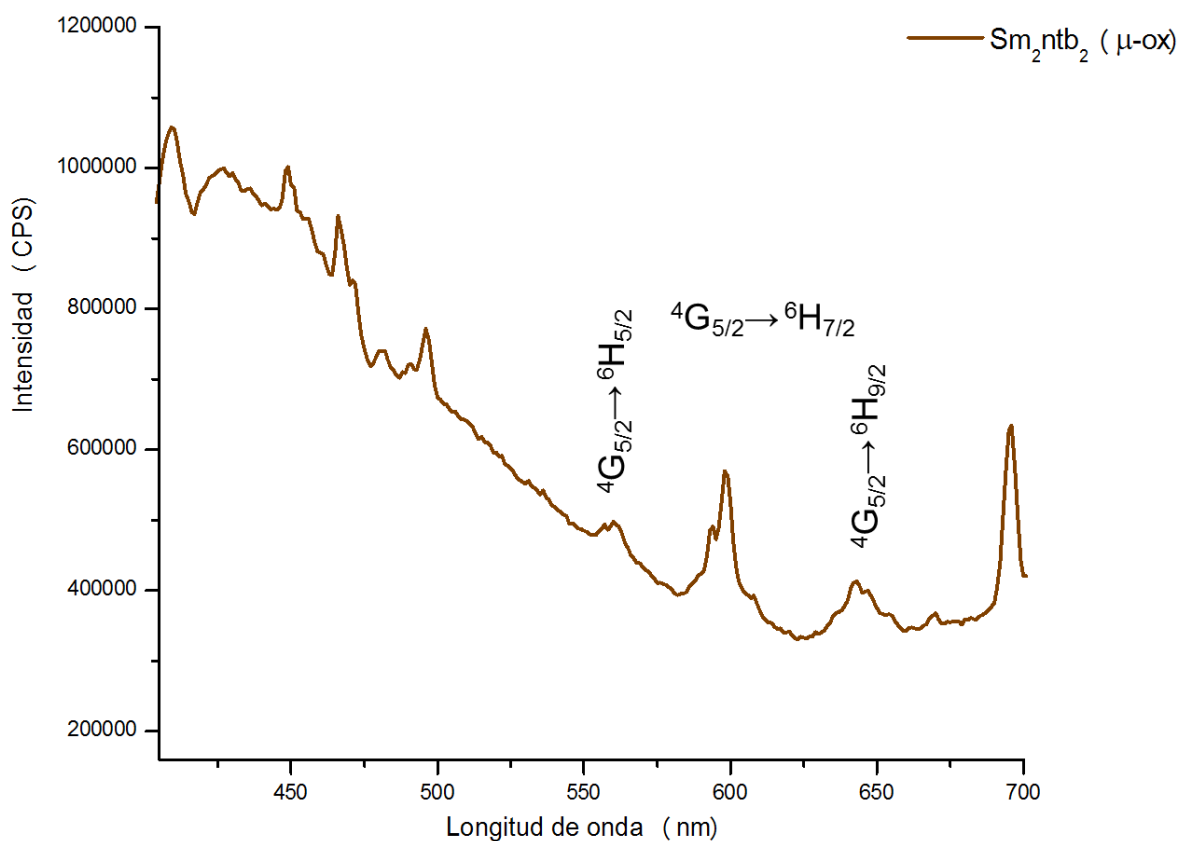


Figura 10.21. Espectro de emisión en estado sólido del compuesto **$\text{Sm}_2\text{ntb}_2(\mu\text{-ox})$** . $T = 298\text{ K}$ y $\lambda_{\text{exc}} = 365\text{ nm}$.

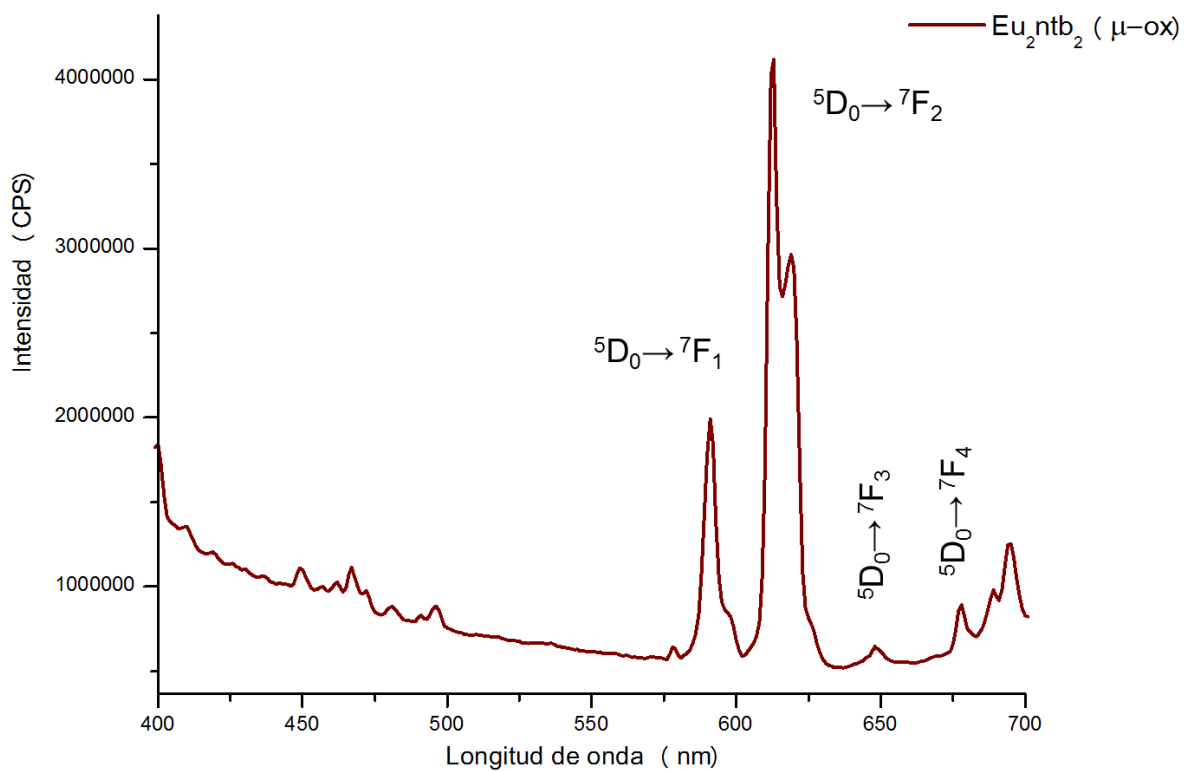


Figura 10.22. Espectro de emisión en estado sólido del compuesto $\text{Eu}_2\text{ntb}_2(\mu\text{-ox})$.

$T = 298 \text{ K}$ y $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$.

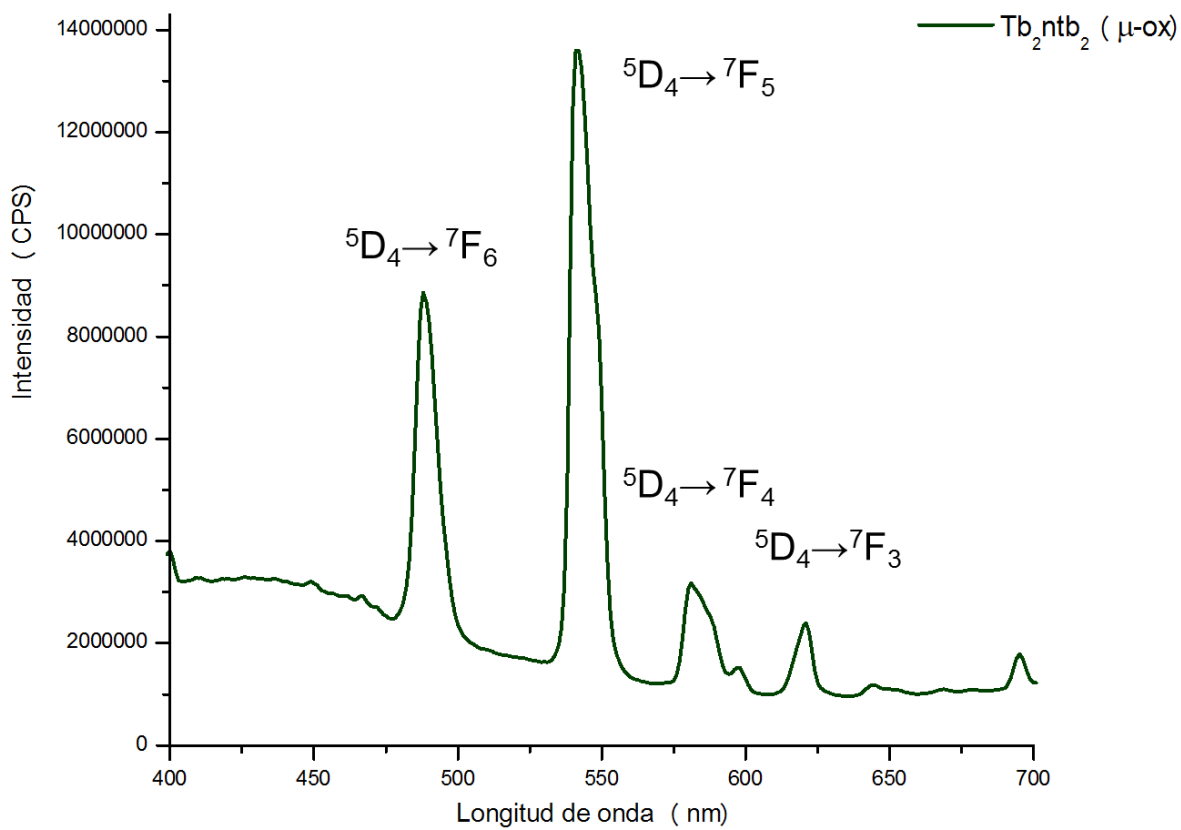


Figura 10.23. Espectro de emisión en estado sólido del compuesto $\text{Tb}_2\text{ntb}_2(\mu\text{-ox})$.

$T = 298 \text{ K}$ y $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$.

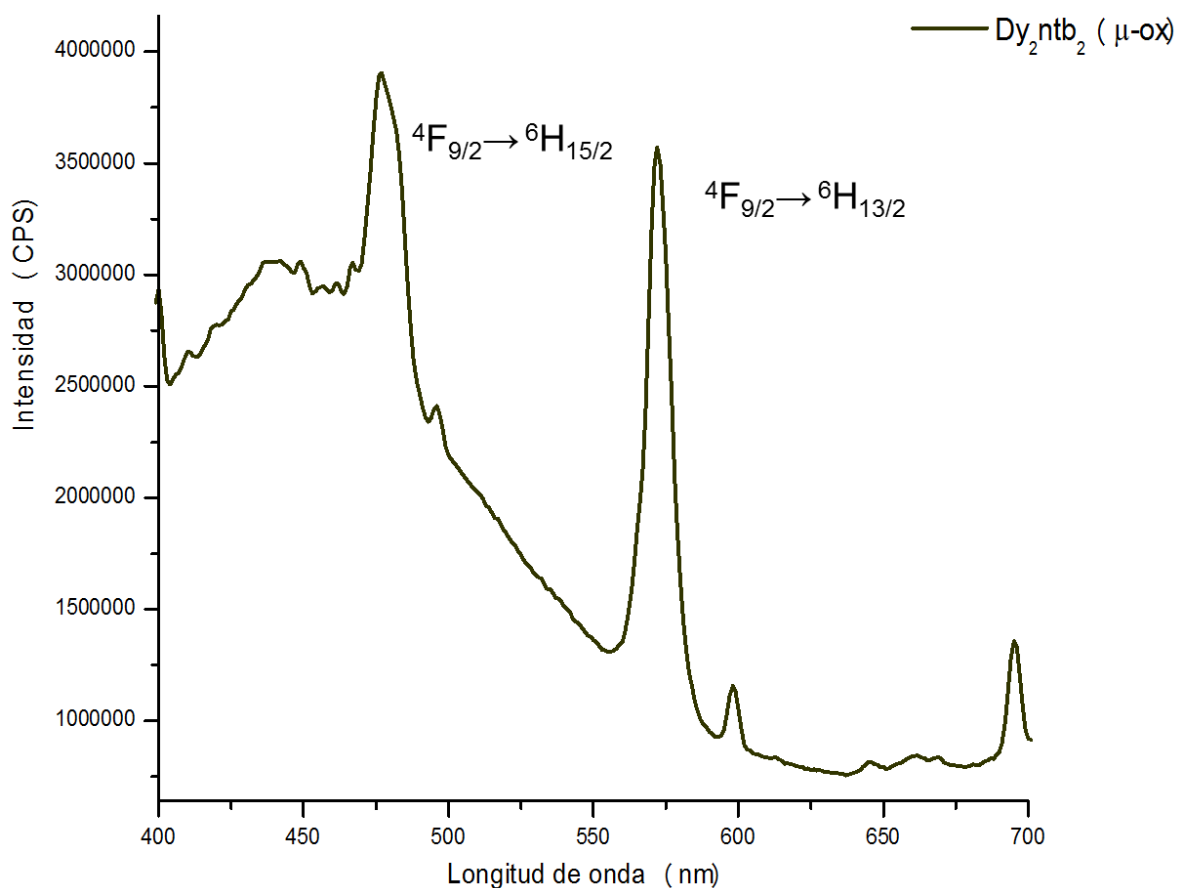


Figura 10.24. Espectro de emisión en estado sólido del compuesto **Dy₂ntb₂(μ-ox)**.

T = 298 K y $\lambda_{exc} = 365$ nm.

En los 4 espectros se observan las transiciones esperadas para cada lantánido; sin embargo, la forma de los espectros y la intensidad de las señales no es igual que para los compuestos mononucleares. La comparación y análisis de las diferencias entre los espectros de los compuestos mononucleares y homodinucleares se presenta en la siguiente sección. En la tabla 10.11 se enlistan las transiciones más importantes para cada lantánido, su longitud de onda y número de onda. Si se analizan los espectros de la misma manera que se hizo

para los mononucleares, se debe tomar en cuenta que la región de menor longitud de onda corresponde a la emisión del ligante, por lo tanto, si la transferencia de energía ligante a metal es eficiente, las señales características de cada ion lantánido deberían ser más intensas que la región de la izquierda de los espectros. Para los compuestos con Eu y Tb, siguen siendo de mayor intensidad las transiciones f-f, y para los compuestos de Sm y Dy la transferencia de energía no es eficiente aunque se observan las transiciones f-f en los espectros. Ordenando de mayor sensibilización de la luminiscencia a menor los 5 compuestos dinucleares, a partir de los espectros de emisión en sólido, quedarían de la siguiente manera: Tb > Eu > Dy > Sm.

Tabla 10.11. Transiciones f-f observadas en los espectros de emisión de estado sólido y a temperatura ambiente de los 5 compuestos dinucleares.

Ln^{3+}	Transición	λ (nm)	No. de onda (cm^{-1})
Sm³⁺	$^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$	560	17857
	$^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$	598	16722
	$^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$	643	15552
Eu³⁺	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	591	16920
	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	613	16313
	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$	648	15432
	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$	678	14749
Tb³⁺	$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$	489	20449
	$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$	541	18484
	$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$	581	17212
	$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$	621	16103
Dy³⁺	$^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$	477	20964
	$^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$	572	17483

1.1.5. Propuesta estructural para compuestos dinucleares

Con base en la interpretación de los resultados obtenidos por las diferentes técnicas de caracterización, se propone que los dos iones lantánidos en cada uno de los compuestos de coordinación homodinucleares $\text{Ln}_2\text{ntb}_2(\mu\text{-ox})$ tienen número de coordinación de 8. En la esfera de coordinación que se propone, para cualquiera de los dos lantánidos del dinuclear, está presente un ligante **ntb** coordinado de manera tetradentada a través de tres nitrógenos de los benimidazoles y uno de la amina terciaria. Además se encuentran un nitrato coordinado de modo bidentado y el puente de oxalato también coordinado de forma bidentada al ion lantánido. Se sugiere que el puente de oxalato desplaza a uno de los nitratos coordinados por cada ion del compuesto mononuclear y quedan dos nitratos como contraiones para el compuesto dinuclear. A continuación se muestra una simulación de los compuestos de coordinación realizada en el programa Avogadro.

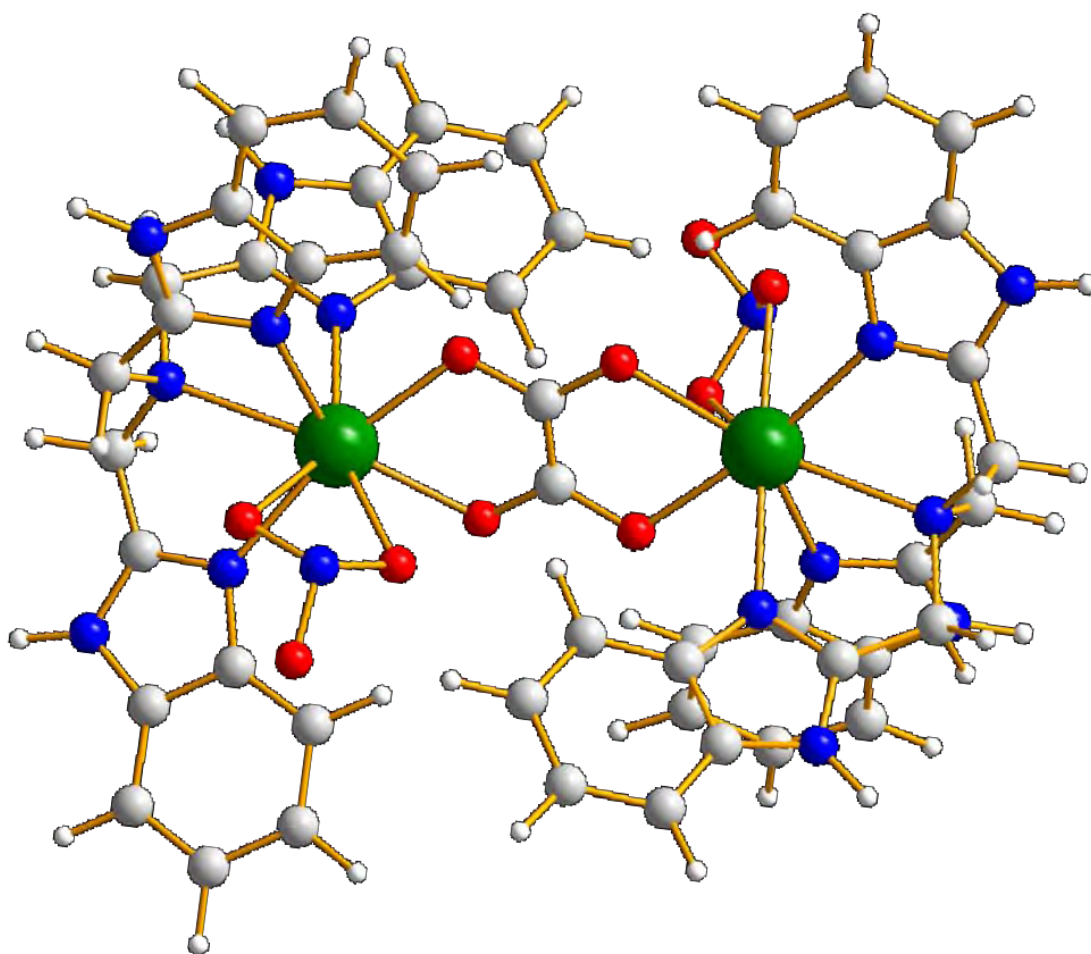


Figura 10.25. Propuesta estructural para los 5 compuestos homodinucleares de coordinación con la fórmula general $[(Ln(ntb)(NO_3))_2(\mu\text{-ox})](NO_3)_2 \cdot xH_2O$, donde Ln = Sm, Eu, Gd, Tb y Dy, y $x = 8.5$ para Sm y Tb, 10 para Eu y Gd, y 11.5 para Dy.

1.20. Comparación de propiedades luminiscentes

Se realizó un análisis cualitativo de la luminiscencia de los compuestos dinucleares por medio de la comparación de los espectros de emisión, no se hizo análisis del espectro de absorción porque los espectros de los dinucleares son prácticamente iguales que los espectros de los mononucleares y esto concuerda con lo esperado, ya que la antena sigue siendo la misma. La comparación de los espectros de emisión de los compuestos en estado sólido se puede utilizar para un análisis cualitativo, donde se contrastan intensidades relativas y la forma de los espectros. Sin embargo, para un análisis cuantitativo se deben de determinar los tiempos de vida de la luminiscencia y los rendimientos cuánticos de cada compuesto.

A continuación se presentan cuatro gráficas donde se comparan los espectros de emisión en estado sólido y $T = 298\text{ K}$, del compuesto mononuclear y dinuclear para cada ion lantánido que presenta luminiscencia (figuras 10.26, 10.28, 10.29 y 10.30). En las cuatro figuras, el espectro del compuesto mononuclear está en rojo y el del compuestos dinuclear en negro. Además, se presentan los diagramas de los niveles energéticos 4f de los compuestos dinucleares de Sm y Dy (figuras 10.27 y 10.31).

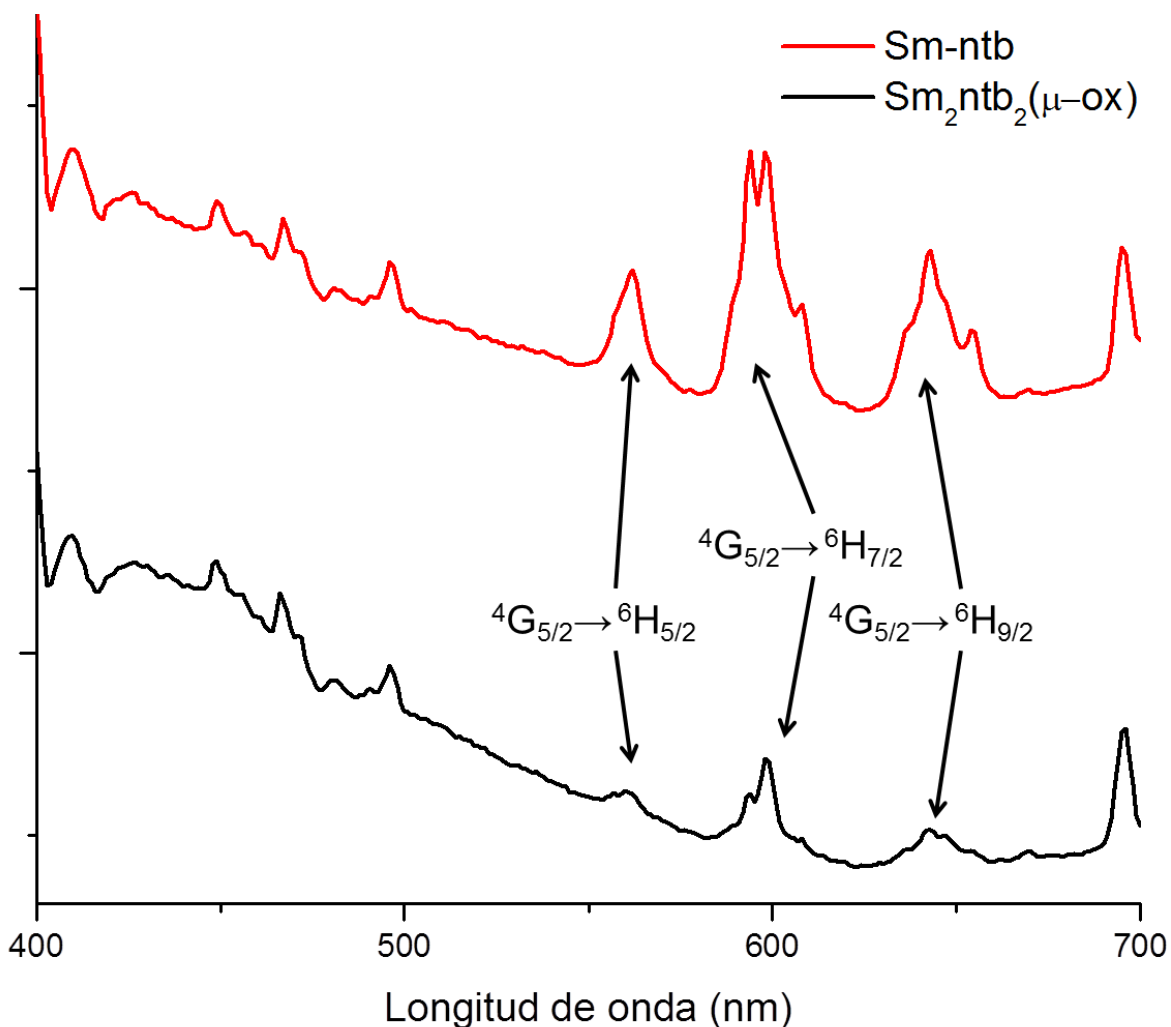


Figura 10.26. Comparación de los espectros de emisión en estado sólido del compuesto mononuclear de Sm^{3+} (**Sm-ntb** en color rojo) y del compuesto dinuclear (**$\text{Sm}_2\text{ntb}_2(\mu\text{-ox})$** en color negro). Las transiciones del estado emisor de menor energía a los estados no emisivos se encuentran señaladas.

Se observa como la intensidad relativa de las transiciones radiativas del samario(III) disminuye de manera significativa en el compuesto dinuclear con respecto a la del mononuclear. Esto se debe a una interacción entre los iones

Sm^{3+} que se genera a través del puente de oxalato del tipo acoplamiento dipolo-dipolo y genera una transferencia de energía llamada relajación cruzada (ver pág. 30 y 31). Este tipo de apagamiento funciona con los mecanismos descritos en la figura 10.27.

Se han reportado tres diferentes transferencias de energía entre iones cercanos de samario(III), las cuales son no radiativas y van desde el estado emisor del ion donador (izquierda) a uno de los estados no emisivos excitados, y desde el estado fundamental del ion aceptor a un estado no emisor excitado (derecha).^[51] Para que estas transferencias se lleven a cabo, la brecha energética entre los niveles energéticos inicial y final del donador debe ser muy cercana a la brecha de los niveles del aceptor. Las transferencias mostradas en la figura 10.27, son las siguientes: ${}^4\text{G}_{5/2} + {}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{11/2} + {}^6\text{F}_{5/2}$ (flecha roja), ${}^4\text{G}_{5/2} + {}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{9/2} + {}^6\text{F}_{9/2}$ (flecha azul) y ${}^4\text{G}_{5/2} + {}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{7/2} + {}^6\text{F}_{11/2}$ (flecha verde). Después de transferir la energía de un ion a otro la cercanía entre los niveles de energía del ${}^6\text{F}_{11/2}$ al ${}^6\text{H}_{5/2}$ permite que la energía decaiga de forma vibracional hasta el estado basal.

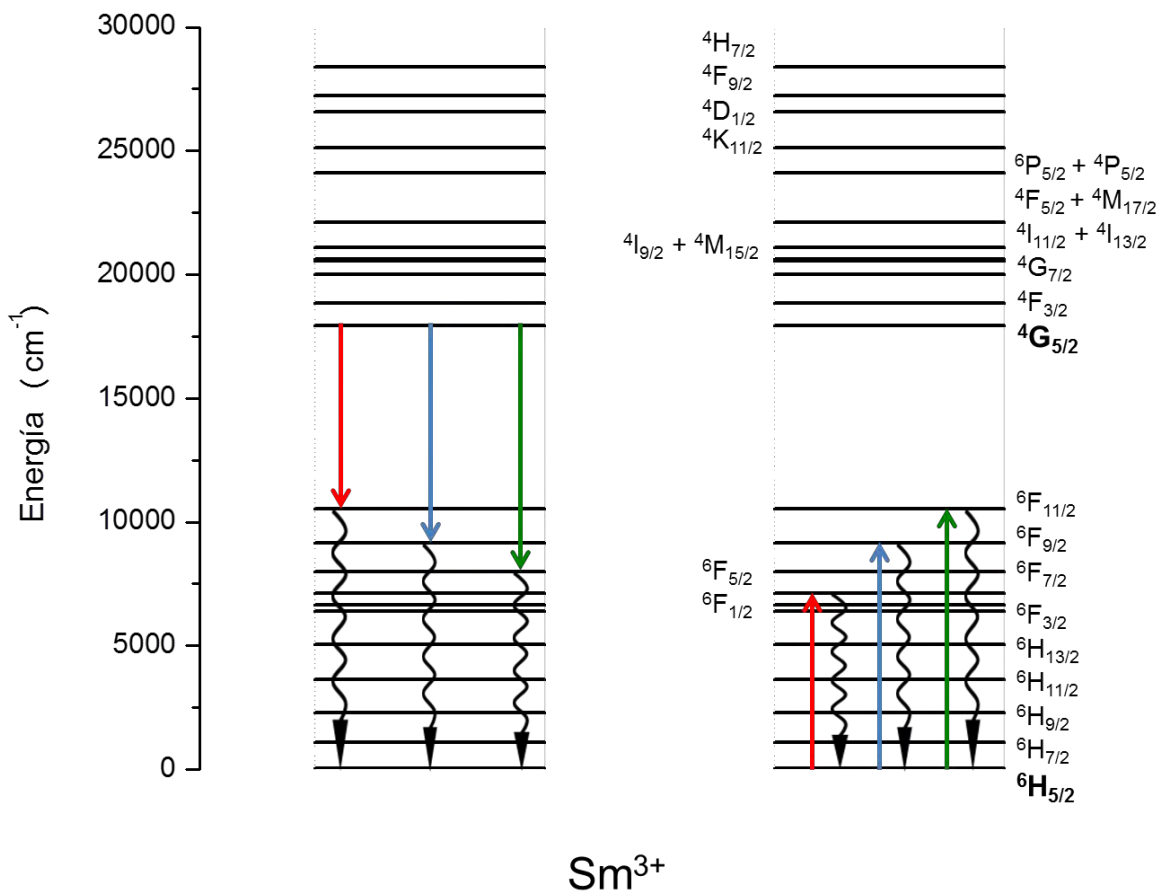


Figura 10.27. Representación de las transferencias de energía entre el ion donador (izquierda) y el aceptor (derecha) en el compuesto dinuclear de Sm³⁺. Las flechas continuas representan la transferencia de energía y las flechas onduladas la relajación vibracional, ninguno de los dos procesos es emisoro. En negritas se encuentran los términos del estado emisoro de menor energía y el estado fundamental. Las transferencias son las siguientes: $4G_{5/2} + 6H_{5/2} \rightarrow 6F_{11/2} + 6F_{5/2}$ (flecha roja), $4G_{5/2} + 6H_{5/2} \rightarrow 6F_{9/2} + 6F_{9/2}$ (flecha azul) y $4G_{5/2} + 6H_{5/2} \rightarrow 6F_{7/2} + 6F_{11/2}$ (flecha verde). La energía de los estados electrónicos mostrados en este diagrama fue calculada para un ion Sm³⁺ (ac.).^[52]

En las figuras 10.28 y 10.29, se presenta la comparación de los espectros de emisión de los compuestos de Eu^{3+} y Tb^{3+} , respectivamente. En ambos espectros se puede observar una ligera disminución de la luminiscencia; sin embargo, las intensidades relativas no presentan grandes cambios y los espectros conservan casi la misma forma.

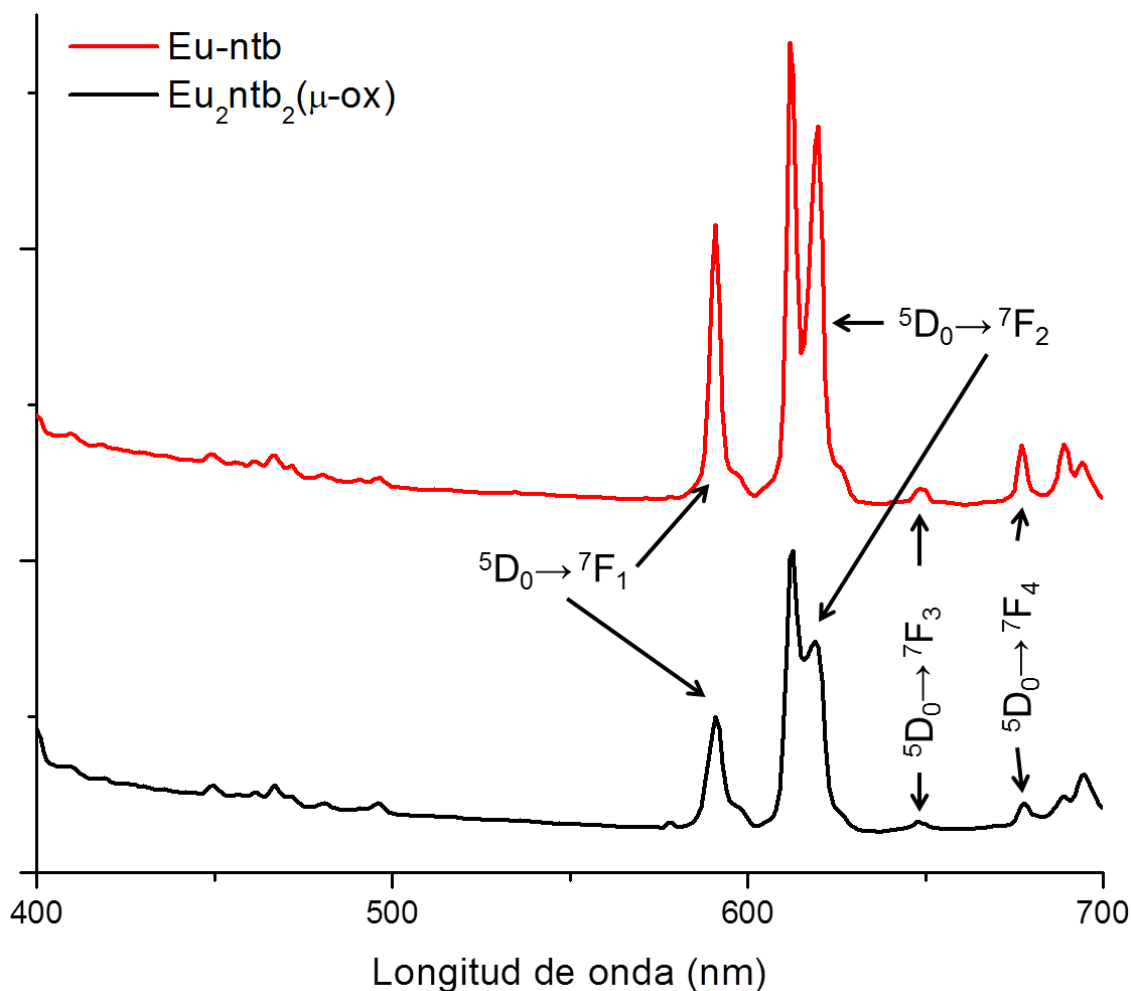


Figura 10.28. Comparación de los espectros de emisión en estado sólido del compuesto mononuclear de Eu^{3+} (**Eu-ntb** en color rojo) y del compuesto dinuclear (**Eu₂ntb₂(μ-ox)** en color negro). Las transiciones del estado emisor de menor energía a los estados no emisivos se encuentran señaladas.

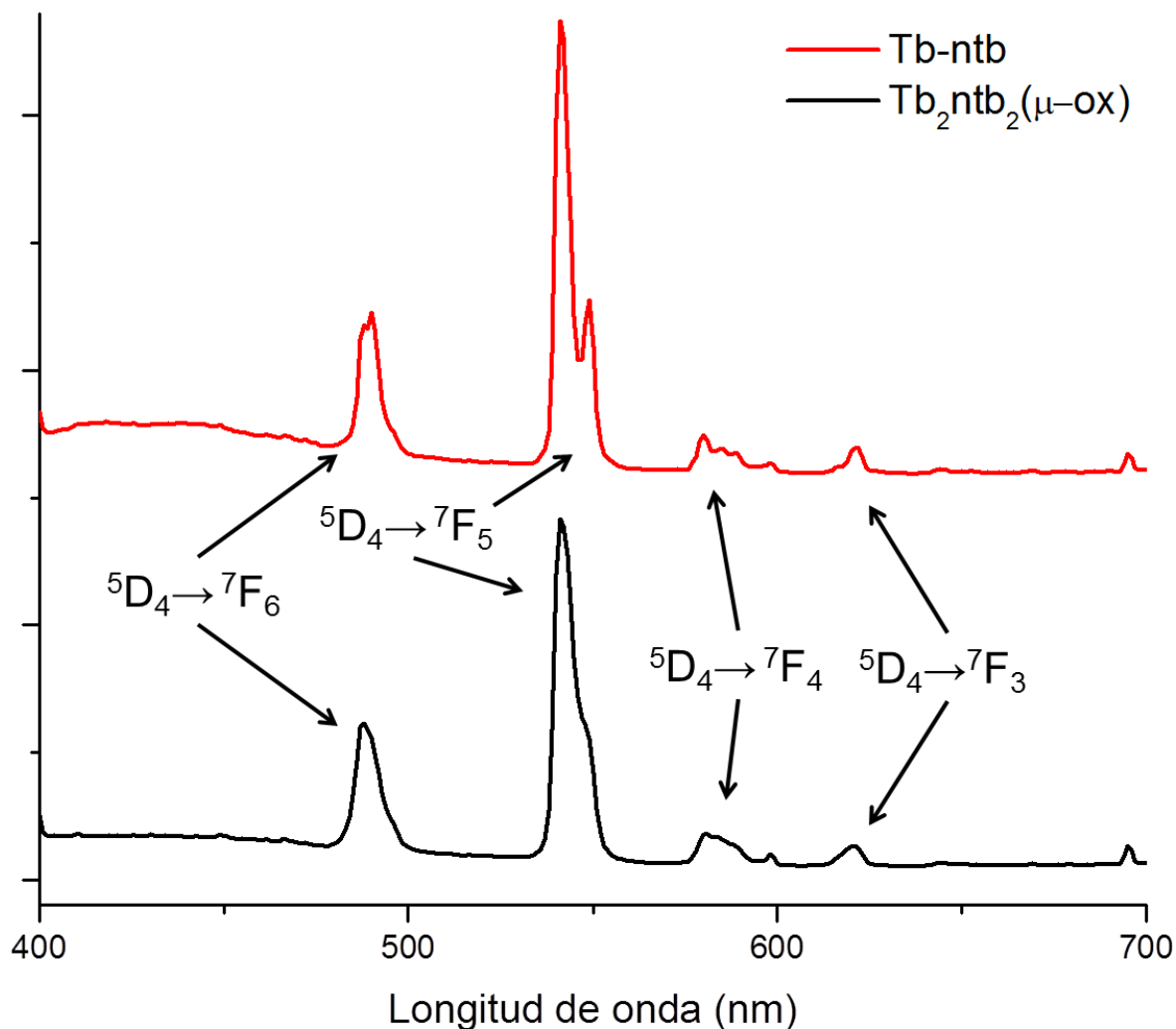


Figura 10.29. Comparación de los espectros de emisión en estado sólido del compuesto mononuclear de Tb^{3+} (**Tb-ntb** en color rojo) y del compuesto dinuclear (**Tb₂ntb₂(μ-ox)** en color negro). Las transiciones del estado emisor de menor energía a los estados no emisivos se encuentran señaladas.

También se han informado procesos de relajación cruzada para los iones de Eu^{3+} y Tb^{3+} , sin embargo, esta relajación cruzada no desactiva al estado emisor ni presenta grandes decaimientos de la luminiscencia. Porque existe una diferencia mayor en energía entre el estado emisor de menor energía y el estado no emisor

de mayor energía de estos iones (ejemplo de relajación cruzada del Eu^{3+} en pág. 31).^[8-10 y 24]

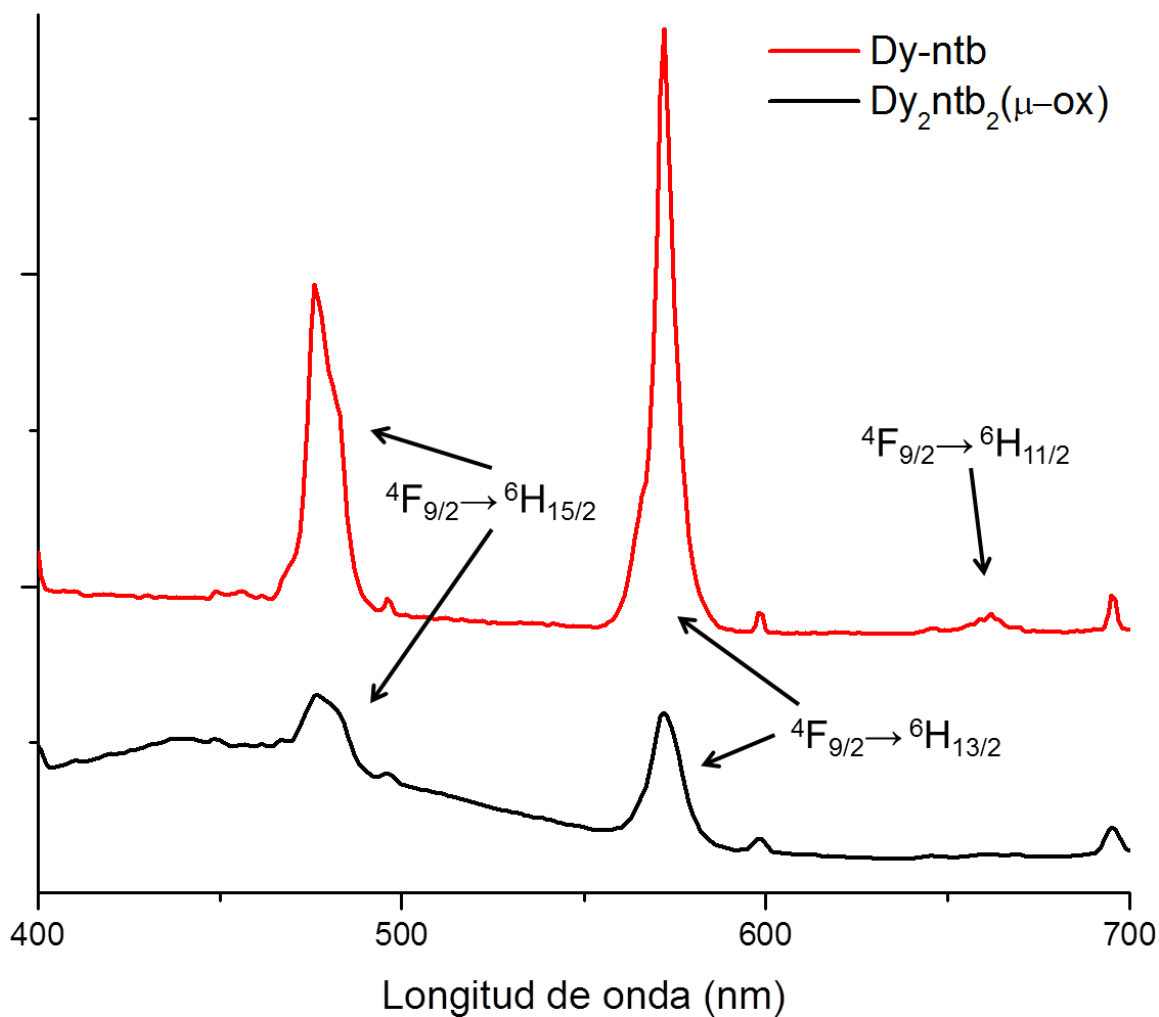


Figura 10.30. Comparación de los espectros de emisión en estado sólido del compuesto mononuclear de Dy^{3+} (**Dy-ntb** en color rojo) y del compuesto dinuclear (**Dy₂ntb₂(μ-ox)** en color negro). Las transiciones del estado emisor de menor energía a los estados no emisivos se encuentran señaladas.

Para el caso de los compuestos de disprosio(III), el apagamiento de la luminiscencia es el más pronunciado. En la figura 10.30 se aprecia una disminución significativa de la emisión del ion, a tal grado que la transición ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ desaparece en el espectro de emisión del compuesto dinuclear. Esto también es provocado por relajación cruzada como en el caso del Sm^{3+} , para el Dy^{3+} se han reportado dos transferencias de energía que generan esta relajación cruzada y se encuentran representadas en la figura 10.31.^[53]

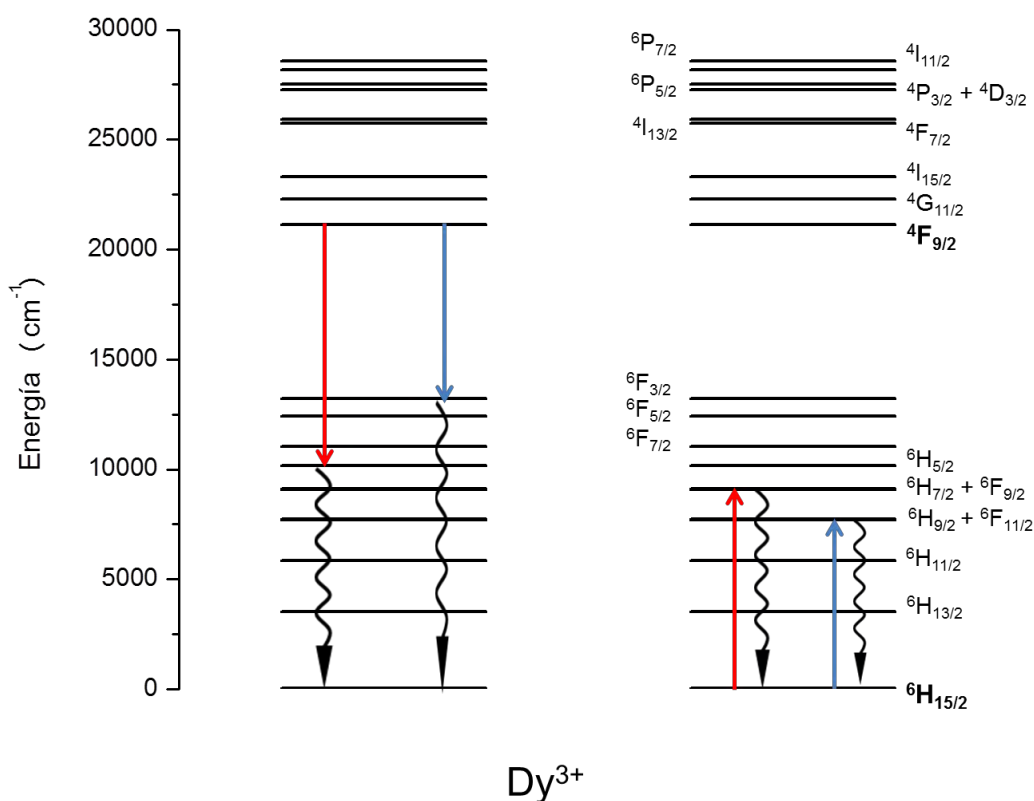


Figura 10.31. Representación de las transferencias de energía, entre el ion donador (izquierda) y el aceptor (derecha) en el compuesto dinuclear de Dy^{3+} . Las flechas continuas representan la transferencia de energía y las flechas onduladas la relajación vibracional, ninguno de los dos procesos es emisivo. En negritas se

encuentran los términos del estado emisor de menor energía y el estado fundamental. Las transferencias son las siguientes: ${}^4F_{9/2} + {}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6H_{5/2} + {}^6H_{7/2}$ (flecha roja) y ${}^4F_{9/2} + {}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6F_{3/2} + {}^6H_{9/2}$ (flecha azul). La energía de los estados electrónicos mostrados en este diagrama fue calculada para un ion Dy^{3+} (ac.).^[52]

Los resultados obtenidos en este proyecto concuerdan con la teoría de la ley de la brecha de energía (en inglés: *energy gap law theory*), la cual dice que mientras mayor sea la diferencia energética entre el estado emisor de menor energía y el estado no emisor de menor energía, menor es el efecto del apagamiento de la luminiscencia.^[1] La brecha energética entre esos estados es de 7407 cm^{-1} para el Sm^{3+} (${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6F_{11/2}$),^[52] 12235 cm^{-1} para el Eu^{3+} (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$),^[54] 14626 cm^{-1} para el Tb^{3+} (${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_0$)^[55] y 7932 cm^{-1} para el Dy^{3+} (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6F_{3/2}$).^[52]

Por último se muestran en la figura 10.32 todas las transiciones del ligante y los iones lantánidos Sm, Eu, Tb y Dy, que se lograron observar y asignar en los espectros de absorción y emisión en estado sólido.

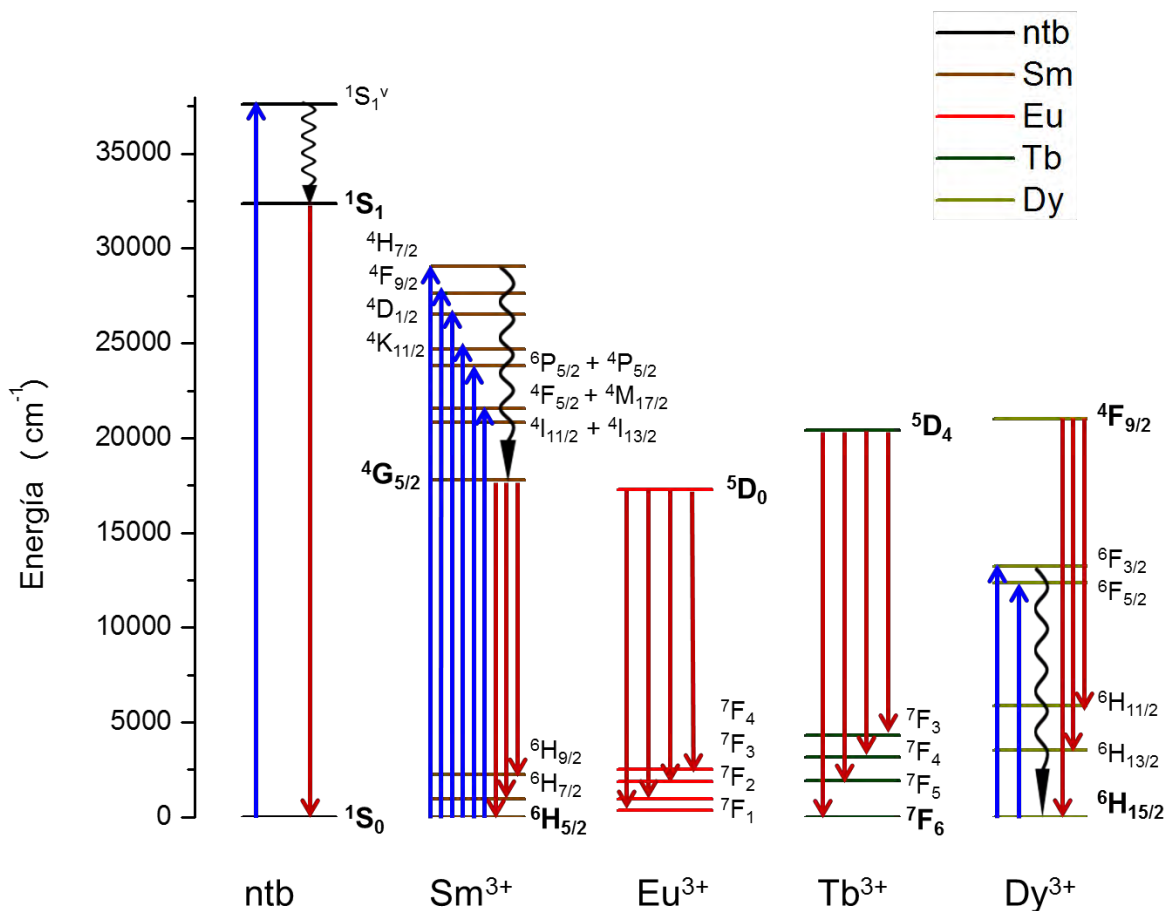


Figura 10.32. Todas las transiciones del ligante y los iones lantánidos Sm, Eu, Tb y Dy, que se lograron observar y asignar en los espectros de absorción y emisión en estado sólido. Las flechas continuas azules representan absorción, las rojas emisión y las flechas onduladas la relajación vibracional. En negritas se encuentran los términos del estado emisor de menor energía y el estado fundamental.

11. Conclusiones

- Se sintetizaron 5 compuestos de coordinación mononucleares: $[\text{Ln}(\text{ntb})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)\cdot\text{EtOH}$ (donde Ln: Sm, Eu, Gd, Tb y Dy) y 5 compuestos dinucleares: $[(\text{Ln}(\text{ntb})(\text{NO}_3))_2(\mu\text{-ox})](\text{NO}_3)_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (donde Ln: Sm, Eu, Gd, Tb y Dy). Fueron caracterizados mediante espectroscopía IR, de absorción y emisión en el UV-Vis-NIR, análisis elemental y susceptibilidad magnética.
- Comparando los espectros de emisión en estado sólido de los lantánidos utilizados en este trabajo, se concluye que los compuestos dinucleares de los iones Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} y Dy^{3+} , presentan transferencias de energía $\text{Ln}^{3+}\rightarrow\text{Ln}^{3+}$ no radiativas y debido a eso la intensidad de la luminiscencia disminuye.
- Los iones Sm^{3+} y Dy^{3+} se ven afectados mayormente por estas transferencias de energía, debido a que tienen una brecha energética menor entre el estado emisor de menor energía y el estado no emisor de mayor energía.

12. Referencias

- 1) Klink, S. I. (2000). *Synthesis and photophysics of light-converting lanthanide complexes*. Tesis doctoral, Universidad de Twente, Enschede, Países Bajos.
- 2) Bünzli, J.-C.G., Froidevaux, P., & Piguet, C. (1994) Light-Converting Molecular Devices: Energy-Transfer Processes in Lanthanide Dinuclear Complexes. *Advance Materials Research, Vols. 1-2*, 1-10.
- 3) de Souza, K.M.N., Batista, H.J., Belian, M.F., Silva, W.E., & Silva, J.A.B. (2015). A comparative study of the structure and luminescence of mono- and dinuclear crown-ether lanthanide compounds. *Journal of Luminescence*, 170(2), 571-587.
- 4) Fomina, I.G., Dobrokhotova, Z.V., Kazak, V.O., Aleksandrov, G.G., Lysenko, K.A., Puntus, L.N., Gerasimova, V.I., Bogomyakov, A.S., Novotortsev, V.M., & Eremenko, I.L. (2012) Synthesis, Structure, Thermal Stability, and Magnetic and Luminescence Properties of Dinuclear Lanthanide(III) Pivalates with Chelating N-Donor Ligands. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2012(22), 3595–3610.
- 5) Mingyan, W., Feilong, J., Youfu, Z., Rui, F., Lian, C., & Maochu, H. (2012). Photoluminescence and 1D chain-like structures with dinuclear lanthanide (III) units featuring bipyridine-tetracarboxylate. *Inorganic Chemistry Communications*, 15, 25-28.

- 6) Irfanullah, M., & Iftikhar, K. (2009). New dinuclear lanthanide(III) complexes based on 6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-2,2-dimethyl-3,5-octadione and 2,2'-bipyrimidine. *Inorganic Chemistry Communications*, 12, 296-299.
- 7) Xu, H.-B., Li, J., Shia, L.-X., & Chen, Z.-N. (2011). Sensitized luminescence in dinuclear lanthanide(III) complexes of bridging 8-hydroxyquinoline derivatives with different electronic properties. *Dalton Trans.*, 40, 5549-5556.
- 8) Tanaka, F., & Ishibashi, T. (1996). Energy transfer between lanthanide ions in dinuclear complexes. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 92(7), 1105-1110.
- 9) Patroniak, V., Baxter, P.N.W., Lehn, J.-M., Hnatejko, Z., & Kubicki, M. (2004). Synthesis and Luminescence Properties of New Dinuclear Complexes of Lanthanide(III) Ions. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2004(11), 2379-2384.
- 10) Mathews, K.D., Bailey-Folkes, S.A., Kahwa, I.A., McPherson, G.L., O'Mahoney, C.A., Ley, S.V., Williams, D.J., Groombridge, C.J., & O'Connor, C.A. (1992). Luminescence Dynamics and ¹³C NMR Characteristics of Dinuclear Complexes Exhibiting Coupled Lanthanide(III) Cation Pairs. *J. Phys. Chem.* 96(17), 7021-7027.
- 11) Halka, M., & Nordstrom, B. (2011). *Lanthanides and actinides*. Nueva York: Facts On File, Inc.

- 12) Cotton S., (2006), *Lanthanide and actinide Chemistry*, Rutland, U.K.: Ed. Board.
- 13) Goering, P. L. (2004). 14 The Lanthanides. En E. Merian, M. Anke, M. Inhat, & M. Stoepler (Edits.), *Elements and their Compounds in the Environment* (2 ed., págs. 867-878). Weinheim: WILEY-VCH.
- 14) Rivera, V.A.G., Ferri, F.A. & Marega Jr., E. (2012). Chapter 11: Localized Surface Plasmon Resonances: Noble Metal Nanoparticle Interaction with Rare-Earth Ions. En Dr. Ki Young Kim (Ed.), *Plasmonics - Principles and Applications* (págs. 283-312). Sao Paulo, Brasil: InTech.
- 15) Castellan, G. (1998). *Fisicoquímica* (2 ed.). México: Addison Wesley Longman de México S.A. de C.V.
- 16) Parker, D., & Williams, J. A. (1996). Getting excited about lanthanide complexation chemistry. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*(18), 3613-3628.
- 17) de Bettencourt-Dias, A. (Ed.). (2014). *Luminescence of Lanthanide Ions in Coordination compounds and Nanomaterials*. Chichester, U.K.: John Wiley and Sons, Ltd.
- 18) Werts, M.H.V. (2005). Making sense of lanthanide luminescence. *Science Progress*, 88(2), 101-131.
- 19) Huang, C. (Ed.). (2010). *Rare Earth Coordination Chemistry: Fundamentals and Applications*. Singapore: John Wiley and Sons.

- 20) Durán-Hernández, J. (2015). *Luminiscencia de compuestos de coordinación trinucleares con iones lantánidos (III) y Zn (III)*. Tesis de licenciatura, Facultad de química, UNAM, México, D.F.
- 21) Bünzli, J.-C. G., & Eliseeva, S. V. (2011). Basics of Lanthanide Photophysics. En P. Hänninen, & H. Härmä (Edits.), *Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects* (Vol. 7, págs. 1-46). Berlin: Springer.
- 22) Armenta-Jaime, E. (2016). *Propiedades ópticas de compuestos de coordinación de lantánidos con ligantes aromáticos*. Tesis de licenciatura, Facultad de química, UNAM, México, D.F.
- 23) Vuojola, J. (2013). *Luminescent Lanthanide Reporters: New Concepts for Use in Bioanalytical Applications*. Tesis doctoral, Universidad de Turku, Turku, Finlandia.
- 24) Stouwdam, J. W. (2004). *Lanthanide-Doped Nanoparticles as the Active Optical Medium in Polymer-Based Devices*. Tesis doctoral, Universidad de Twente, Twente, Países Bajos.
- 25) Güdel, H.U., & Pollnau, M. (2000). Near-infrared to visible photon upconversion processes in lanthanide doped chloride, bromide and iodide lattices. *Journal of Alloys and Compounds*, 303-304, 307-315.
- 26) Villanueva-Delgado, P. (2012). *Caracterización del NaYF₄ impurificado con Yb³⁺ y Tm³⁺ y sus potenciales aplicaciones en biomedicina*. Tesis de maestría, Universidad de Cantabria, Facultad de Ciencias, Santander, España.

- 27) Aarts, L. (2009). *Downconversion for Solar Cells with Lanthanide Ion Couples*. Tesis doctoral, Universidad de Utrecht, Utrecht, Países Bajos.
- 28) Aarts, L., Jaqx, S., van der Ende, B.M., & Meijerink, A. (2011). Downconversion for the Er^{3+} , Yb^{3+} couple in KPb_2Cl_5 – A low-phonon frequency host. *Journal of Luminescence*, 131(2), 608-613.
- 29) van Wijngaarden, J.T., Scheidelaar, S., Vlugt, T.J.H., Reid, M.F., & Meijerink, A. (2010). Energy transfer mechanism for downconversion in the (Pr^{3+} , Yb^{3+}) couple. *Physical Reviews B*, 81, 155112.
- 30) Armelao, L., Quici, S., Barigelletti, F., Accorsi, G., Bottaro, G., Cavazzini, M. & Tondello, E. (2010). Design of luminescent lanthanide complexes: From molecules to highly efficient photo-emitting materials. *Coordination Chemistry Reviews*, 254(5-6), 487–505.
- 31) Alombert-Goget, G., Ristic, D., Chiansera, A., Varas, S., Ferrari, M., Righini, G. C., & Boulard, B. (2011). Rare-earth doped materials enhance silicon solar cell efficiency. *SPIENewsroom*.
- 32) Bünzli J.-C.G. (2013). *Lighting up cells with lanthanide self-assembled helicates*. Interface Focus 3: 20130032.
- 33) Andolina, C.M., & Morrow, J.R. (2011). Luminescence Resonance Energy Transfer in Heterodinuclear Ln^{III} Complexes for Sensing Biologically Relevant Anions. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2011(1), 154-164.
- 34) André, N., Jensen, T.B., Scopelliti, R., Imbert, D., Elhabiri, M., Hopfgartner, G., Piguet, C., & Bünzli, J.C. (2004). Supramolecular

- Recognition of Heteropairs of Lanthanide Ions: A Step toward Self-Assembled Bifunctional Probes. *Inorganic Chemistry* 43(2), 515-529.
- 35) Chauvin, A.-S., Comby, S., Song, B., Vandevyver, C.D.B., & Bünzli, J.-C.G. (2008). A Versatile Ditopic Ligand System for Sensitizing the Luminescence of Bimetallic Lanthanide Bio-Imaging Probes. *Chem. Eur. J.*, 2008(14), 1726-1739.
- 36) Olea-Román, D. (2011). *Estudio de propiedades luminiscentes de compuestos de coordinación con lantánidos y ligantes bencimidazólicos*. Tesis de maestría, Instituto de investigaciones en materiales, UNAM, México, D.F.
- 37) Li, Q.-L., Li, M., Zhang, H., Li, S., & Nie, F.-M. (2014). Synthesis, structures, and fluorescent properties of two oxalato-bridge dinuclear zinc(II) complexes with tridentate and tetradentate polybenzimidazole ligands. *Journal of Coordination Chemistry*, 67(5), 847-856.
- 38) Sanada, T., Suzuki, T., Yoshida, T., & Kaizaki, S. (1998) Heterodinuclear Complexes Containing d- and f-block Elements: Synthesis, Structural Characterization, and Metal-Metal Interactions of Novel Chromium (III)-Lanthanide(III) Compounds Bridged by Oxalate. *Inorg. Chem.*, 37(18), 4712-4117.
- 39) Decurtins, S., Gross, M., Schmalle, H.W., & Ferlay, S. (1998). Molecular Chromium(III)-Lanthanide(III) Compounds (Ln = La, Ce, Pr, Nd) with a Polymeric, Ladder-Type Architecture: A Structural and Magnetic Study. *Inorg. Chem.*, 37(10), 2443-2449.

- 40) Triki, S., Bérézovsky, F., Pala, J.S., Coronado, E., Gómez-García, C.J., Modesto-Clemente, J., Riou, A., & Molinié, P. (2000). Oxalato-Bridged Dinuclear Complexes of Cr(III) and Fe(III): Synthesis, Structure, and Magnetism of $[(C_2H_5)_4N]_4[MM'(ox)(NCS)_8]$ with $MM' = CrCr, FeFe,$ and $CrFe$. *Inorg. Chem.*, *39*(17), 3771-3776.
- 41) Ohba, M., Tamaki, H., Matsumoto, N., & Okawa, H. (1993). Oxalate-Bridged Dinuclear Cr(III)-M(II) (M = Cu, Ni, Co, Fe, Mn) Complexes: Synthesis, Structure, and Magnetism. *Inorg. Chem.*, *32*(23), 5385-5390.
- 42) Wang, X.-J., Cen, Z.-M., Ni, Q.-L., Jiang, X.-F., Lian, H.-C., Gui, L.-C., Zou, H.-H., & Wang, Z.-Y. (2010). Synthesis Structures, and Properties of Functional 2-D Lanthanide Coordination Polymers $[Ln_2(dpa)_2(C_2O_4)_2(H_2O)_2]_n$ (dpa = 2,2'-(2-methylbenzimidazolium-1,3-diyl)diacetate, $C_2O_4^{2-}$ = oxalate, Ln = Nd, Eu, Gd, Tb). *Crystal Growth & Design*, Vol. 10, 2960-2968.
- 43) Oki, A.R., Bommarreddy, P.R., Zhang, H., & Hosmane, N. (1995) Manganese (II) complex of the 'tripod' ligand tris(2-benzimidazolylmethyl)amine. Five-coordinate and six-coordinate Mn(II) in the crystal structure. *Inorganica Chimica Acta*, *231*, 109-114.
- 44) Lu, J., Zhao, K., Fang, Q.-R., Xu, J.-Q., Yu, J.-H., Zhang, X., Bie, H.-Y., & Wang, T.-G. (2005). Synthesis and Characterization of Four Novel Supramolecular Compounds Based on Metal Zinc and Cadmium. *Crystal Growth & Design*, *5*(3), 1091-1098.

- 45) Wu, H., Ying, W., Pen, L., Gao, Y., & Yu, K. (2004). Synthesis, Crystal Structure, and Properties of Novel Five-Coordinate Complexes of Zinc(II) and Copper(II) with tris(2-Benzimidazolylmethyl)amine. *SYNTHESIS AND REACTIVITY IN INORGANIC AND METAL-ORGANIC CHEMISTRY*, 34(6), 1019-1030.
- 46) Thompson, L.K., Ramaswamy, B.S., & Seymour, E.A. (1977). Cobalt(II) and Zinc(II) complexes of the "tripod" ligand tris(2-benzimidazolylmethyl)amine. Some five-coordinate derivatives and some with mixed stereochemistries. *Canadian Journal of Chemistry*, 55, 878-888.
- 47) Nieto, C.I., Cabildo, P., García, M.A., Claramunt, R.M., Alkorta, I., & Elguero, J. (2010). An experimental and theoretical NMR study of NH-benzimidazoles in solution and in the solid state: proton transfer and tautomerism. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 10, 1620-1629.
- 48) Chamizo-Guerrero, J.A. (1976). *Susceptibilidad magnética*. Tesis de licenciatura, Facultad de química, UNAM, México, D.F.
- 49) Nakamoto, K. (1986). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Wiley-Interscience Publications.
- 50) Carnall, W.T., Fields, P.R., & Rajnak, K. (1968). Electronic Energy Levels in the Trivalent Lanthanide Aqua Ions. I. Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pm^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , and Tm^{3+} . *The Journal of Chemical Physics*, 49(10), 4424-4442.

- 51) Luxbacher, T., Fritzer, H.P., & Flint, C.D. (1996). Cross relaxation and energy transfer in $\text{Cs}_2\text{NaSm}_x\text{Eu}_y\text{Y}_{1-x-y}\text{Cl}_6$. *Acta Physica Polonica A*, 90(1), 161-168.
- 52) Liu, F.S. (2005). Optical spectra of Ln^{3+} (Nd^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+})-doped Y_3GaO_6 . *Journal of Luminescence*, 111(1), 61-68.
- 53) Murali Mohan, M. (2014). Spectral properties of Dy^{3+} -doped potassium niobate silicate glasses for white light emission. *International Journal of Scientific & Engineering Research*, 5(2), 819-824.
- 54) Binnemans, K. (2015). Interpretation of europium(III) spectra. *Coordination Chemistry Reviews* 295, 1-45.
- 55) Couwenberg, I., Binnemans, K., De Leebeeck, H., & Görller-Walrand, C. (1998). Spectroscopic properties of the trivalent terbium ion in the huntite matrix $\text{TbAl}_3(\text{BO}_3)_4$. *Journal of Alloys and Compounds* 274, 157-163.