



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**Luminiscencia de compuestos de coordinación con iones lantánidos (III) y el  
ligante 1,2-bis[(1H-bencimidazol-2-1-il)metoxilen]benceno.**

**TESIS**

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q. Erika Armenta Jaime

Dra. Silvia Elena Castillo Blum  
Laboratorio 214, Estudios de Posgrado, Departamento de Química Inorgánica y  
Nuclear, Facultad de Química, UNAM

Ciudad de México, noviembre 2018



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**Luminiscencia de compuestos de coordinación con iones lantánidos (III) y el  
ligante 1,2-bis[(1H-bencimidazol-2-1-il)metoxilen]benceno.**

**TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

**MAESTRO EN CIENCIAS**

**P R E S E N T A**

**Q. Erika Armenta Jaime**

Dra. Silvia Elena Castillo Blum  
Laboratorio 214, Estudios de Posgrado, Departamento de Química Inorgánica y  
Nuclear, Facultad de Química, UNAM.



Ciudad de México, noviembre 2018

## Jurado asignado

Presidente Dr. José Norberto Farfán García

Vocal Dra. María del Pilar Carreón Castro

Vocal Dr. Jorge Peón Peralta

Vocal Dr. Hiram Isaac Beltrán Conde

Secretario Dr. Ernesto Rivera García

Los resultados de este trabajo fueron presentados en los siguientes congresos:

Presentación en modalidad oral con el título "*Estudio de la luminiscencia de compuestos de coordinación con iones lantánidos (III) y el ligante 1,2-bis[(1H-bencimidazol-2-1-il)metoxilen]benceno*" en el 53° Congreso mexicano de química, del 2 al 5 de octubre del 2018, Ciudad de México.

Presentación en modalidad oral con el título "*Synthesis of luminescent lanthanide coordination compounds: Study of optical properties*" en Symposium G3 photochimie inorganique el 7 de mayo del 2018, Montreal, Canadá.

---

Dra. Silvia Elena Castillo Blum

Asesora

---

Q. Erika Armenta Jaime

sustentante.

## **Agradecimientos**

El proyecto de tesis fue desarrollado gracias al apoyo financiero del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación tecnológica (PAPIIT), DGAPA IN218917.

Al Proyecto CONACyT CB 2012-178851

Al Programa de Apoyo a la Incorporación de Personal Académico de Tiempo Completo (PAIP) 50009036.

Al CONACyT por la beca otorgada para la realización de estudios de maestría, No. 606084

Al CONACyT por la beca mixta asignada para realizar una estancia de estudios en la Universidad de Montreal, Canadá.

A la Dra. Silvia Elena Castillo Blum, por todo su apoyo en la realización de este trabajo y por la motivación que siempre me ha dado en muchos aspectos de mi vida.

A los técnicos de la Unidad de Servicios de Apoyo a la investigación y a la industria (USAI); a la Q. Marisela Gutiérrez, a la M. en C. Nayeli López Balbiaux, M. en I. Víctor Hugo Lemus Neri y a la M. en C. Rosa Isela del Villar Morales.

Al jurado asignado por la Coordinación del Programa por sus aportaciones a este trabajo: al Dr. José Norberto Farfán García, Dra. María del Pilar Carreón Castro, al Dr. Jorge Peón Peralta, al Dr. Hiram Isaac Beltrán Conde y al Dr. Ernesto Rivera García.

A la Bióloga Patricia Fierro, a la Dra. Karla P. Salas Martin por todo su apoyo.

A la M. en C. Naytzé por su ayuda con los rayos X de monocristal.

**Luminiscencia de compuestos de coordinación con iones lantánidos (III) y el  
ligante 1,2-bis[(1H-benzimidazol-2-yl)metoxil]benzeno.**

## Índice

### Índice de abreviaturas

### Resumen

### Capítulo 1. Antecedentes

<b>1.1.- Marco teórico.....</b>	<b>1</b>
1.1.1.- <i>Transiciones inter e intraconfiguracionales.....</i>	2
1.1.2.- <i>Contracción lantánida.....</i>	6
1.1.3- <i>Efecto antena.....</i>	6
1.1.4.- <i>Mecanismos de transferencia de energía.....</i>	8
1.1.5.- <i>Apagamiento de la luminiscencia.....</i>	10
1.1.6.- <i>Rendimiento cuántico y tiempo de vida.....</i>	11
1.1.7.- <i>Reglas de selección.....</i>	12
1.1.8.- <i>Espectroscopia de fluorescencia de alta resolución temporal.....</i>	14
<b>1.2.- Antecedentes de derivados bencimidazólicos como grupos antena....</b>	<b>15</b>
<b>1.3.- Justificación .....</b>	<b>21</b>

### Capítulo 2. Objetivos.

2.1.- <i>Hipótesis .....</i>	22
2.2.- <i>Objetivo general.....</i>	22
2.3.- <i>Objetivos particulares .....</i>	22

### Capítulo 3. Desarrollo Experimental.

3.1.- <i>Reactivos.....</i>	23
3.2.- <i>Síntesis del ligante 1,2-bis[(1H-bencimidazol-2-1-il)metoxilen]benceno (mbb).....</i>	24
3.3.- <i>Procedimiento general para la síntesis de los compuestos de coordinación con mbb y los iones lantánidos (III).....</i>	24.

## Capítulo 4. Resultados y discusión

<b>4.1.- Caracterización estructural y estudio de las propiedades luminiscentes del ligante <i>mbb</i>.....</b>	<b>27</b>
4.1.1.- Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).....	27
4.1.2.- Espectroscopia Raman.....	28
4.1.3.- Análisis termogravimétrico (TGA).....	30
4.1.4.- Resonancia Magnética Nuclear $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ y bidimensional HSQC, COSY.....	31
4.1.5.- Espectroscopia de absorción en disolución.....	36
4.1.6.- Comparación entre los espectros de absorción y emisión en estado sólido.....	37
4.1.7.- Comparación entre los espectros de absorción y excitación en estado sólido.....	38
4.1.8.- Determinación estructural de rayos X de monocristal.....	40
<b>4.2.- Caracterización estructural y estudio de las propiedades luminiscentes de los compuestos de coordinación.....</b>	<b>43</b>
4.2.1.- Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).....	43
4.2.2.- Espectroscopia Raman de los compuestos de coordinación .....	46
4.2.3.- Conductividad eléctrica y susceptibilidad magnética .....	51
4.2.4.- Espectroscopia de absorción en estado sólido.....	52
4.2.5.- Espectroscopia de emisión en estado sólido, determinación de los tiempos de vida y rendimientos cuánticos absolutos.....	54
4.2.6.- Estudio de las propiedades luminiscentes del compuesto $[\text{Sm}(\textit{mbb})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3) \bullet 0.5(\text{MeCN})(\text{H}_2\text{O})$ mediante espectroscopia de alta resolución temporal usando una cámara de ráfaga.....	72
<b>4.3.- Conclusiones .....</b>	<b>75</b>
<b>4.4.- Prospectivas.....</b>	<b>76</b>
<b>4.5.- Bibliografía .....</b>	<b>77</b>
<b>4.6.- Anexos .....</b>	<b>82</b>
4.6.1.- Espectros Raman para los compuestos de coordinación .....	82



4.6.2.- Espectros de absorción en estado sólido para los compuestos de coordinación.....	83
4.6.3.- Curvas de decaimiento .....	87
4.6.4.- Cálculos computacionales.....	89
4.6.5.- Resonancia Magnética Nuclear de $^1\text{H}$ para los compuestos de lantano y lutecio.....	94
4.6.6.-Espectros de infrarrojo por ATR para los compuestos de coordinación.....	99

## Índice de abreviaturas

<b>TE</b>	Transferencia de energía
<b>nm</b>	nanómetro
<b>DE</b>	Dipolo eléctrico
<b>DM</b>	Dipolo magnético
<b>FRET</b>	Transferencia de energía por resonancia tipo Förster
<b>NC</b>	Número de coordinación
<b>ms</b>	milisegundo
<b>LMCT</b>	Transferencia de carga ligante-metal (por sus siglas en inglés)
<b>MLCT</b>	Transferencia de carga metal-ligante (por sus siglas en inglés)
<b>UV</b>	Ultravioleta
<b>D</b>	Donador
<b>A</b>	Aceptor
<b>T<sub>1</sub></b>	Primer estado triplete excitado
<b>S<sub>1</sub></b>	Primer estado singulete excitado
<b>TA</b>	Temperatura ambiente
<b>ISC</b>	Cruzamiento intersistemas (por sus siglas en inglés)
<b>IC</b>	Conversión interna (por sus siglas en inglés)
<b>mbb</b>	1,2-bis[(1H-bencimidazol-2-1-il)metoxilen]benceno
<b>Ln</b>	Lantánido
<b>Φ</b>	Rendimiento cuántico absoluto
<b>τ</b>	Tiempo de vida
<b>RMN <sup>1</sup>H</b>	Resonancia magnética nuclear de protón
<b>RMN <sup>13</sup>C</b>	Resonancia magnética nuclear de carbono
<b>HSQC</b>	Correlación Heteronuclear Cuántica Individual
<b>COSY</b>	Espectroscopia de correlación (por sus siglas en inglés)
<b>ppm</b>	partes por millón
<b>dd</b>	doble de dobles
<b>ddd</b>	doble doble doblete

## Resumen

El estudio de compuestos con lantánidos ha tenido gran interés a causa de sus propiedades magnéticas y espectroscópicas únicas, que los convierten en materiales potenciales para aplicaciones en: imagenología médica, tecnologías LED y OLED, sensores, celdas solares, marcas de seguridad y radioterapia.<sup>[1,2]</sup>

Los lantánidos presentan luminiscencia causada principalmente por transiciones  $f \rightarrow f$  las cuales, al ser prohibidas por la regla de Laporte, ocasionan que sus tiempos de vida sean largos (del orden de ms y  $\mu$ s). Sin embargo, su absorptividad molar es baja y por ende su emisión es débil, lo cual dificulta su estudio espectroscópico. Una forma de mejorar su absorción, es mediante la adición de un cromóforo capaz de transferir energía al ión lantánido, además de protegerlo de las posibles rutas de apagamiento con el disolvente.

En este trabajo se estudió el compuesto 1,2-bis[(1H-bencimidazol-2-1-il)metoxilen]benceno (abreviado como ***mbb***) como posible donador de energía para los iones lantánido. Se sintetizaron 14 compuestos de coordinación, en relación estequiométrica 1:1 (L:M, donde L=***mbb*** y M= La<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> y Lu<sup>3+</sup>). Se caracterizaron mediante técnicas analíticas y espectroscópicas tales como: análisis elemental, resonancia magnética nuclear (para ***mbb*** y los compuestos de Lu y La), espectroscopia infrarroja, espectroscopia Raman, susceptibilidad magnética, conductividad eléctrica, espectroscopia de absorción, excitación y emisión en estado sólido. Se midieron los tiempos vida y rendimientos cuánticos absolutos de las transiciones hipersensitivas (correspondientes a cada compuesto) para samario, europio, terbio y disprosio, cuyos valores se encuentran entre 0.07 a 1.47 ms y 0.03 a 0.93 %, respectivamente.

Con base en dichos resultados, se encontró que existe una transferencia de energía por parte del ligante ***mbb*** hacia los iones: Pr<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>,

Dy<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup>, siendo más eficiente para Sm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> y Dy<sup>3+</sup>, en comparación con los iones emisores en el infrarrojo cercano (Pr<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup>).

En conclusión, **mbb** funcionó como antena, principalmente, para los iones emisores en el visible. Con la finalidad de explicar lo anterior, se realizaron cálculos computacionales a nivel DFT y TD-DFT (para conocer la energía de los estados excitados del ligante) cuyos valores de S<sub>1</sub> y T<sub>1</sub> son de 39 172 cm<sup>-1</sup> y 34 373 cm<sup>-1</sup> respectivamente, los cuales, al ser tan energéticos, no mostraron un acoplamiento óptimo con los estados emisivos de los iones del infrarrojo. Adicionalmente, mediciones de alta resolución temporal (usando un láser con duración de pulso de 29.2 ps), indicaron que el ligante pierde gran parte de su emisión de manera no radiativa, mediante relajación vibracional, lo cual disminuyó la eficiencia cuántica de los compuestos.

## Capítulo 1. Antecedentes

### 1.1. Marco teórico

Los iones lantánidos presentan luminiscencia causada, principalmente, por transiciones  $f \rightarrow f$  las cuales, al ser prohibidas por la regla de Laporte, ocasiona que sus tiempos de vida sean largos, en comparación con moléculas orgánicas y metales del bloque d. La protección que las capas 5s y 5p le confieren a los orbitales  $f$ , provoca que dichas transiciones se vean poco afectadas por el entorno químico, resultando en emisiones finas y localizadas con desplazamientos de Stokes grandes [3]. Dentro de sus características químicas se encuentran:

- 1.- Su estado de oxidación predominante es 3+.
- 2.-Presentan números de coordinación entre 6-12, aunque se han informado de 2-4.
- 3.-Su geometría es determinada por efectos estéricos más que por efectos de campo cristalino (ver figura 1.1.1)
- 4.-Forman compuestos con carácter predominantemente iónico intercambiando ligantes por moléculas de disolvente con facilidad.
- 5.-Prefieren coordinarse mediante átomos altamente electronegativos (F, O y N).
- 6.-Su configuración electrónica en estado de oxidación 3+, es del tipo  $[Xe]4f^n$  ( $n=0-14$ )

En el caso de cerio, praseodimio, samario, europio, terbio, tulio e iterbio, pueden ser oxidados o reducidos adquiriendo números de oxidación de 2+ y 4+ ( $Ce^{4+}$ ,  $Pr^{4+}$ ,  $Sm^{2+}$ ,  $Eu^{2+}$ ,  $Tb^{4+}$ ,  $Tm^{2+}$  e  $Yb^{2+}$ ) [4].

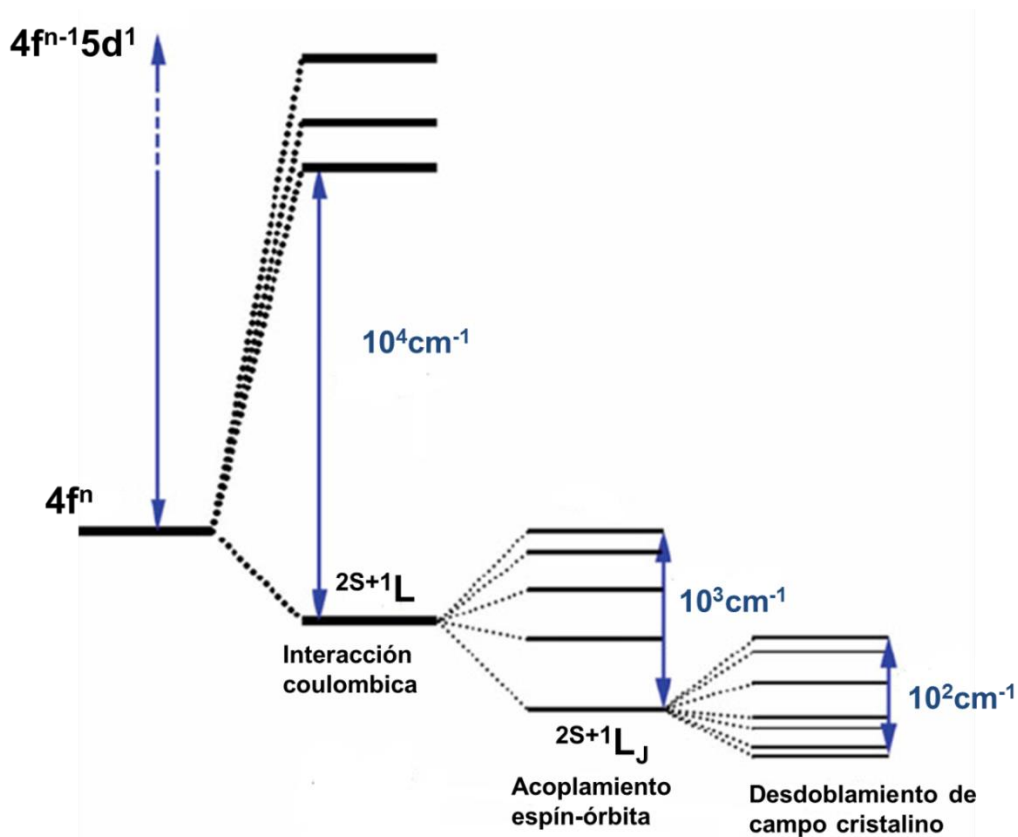


Figura 1.1.1. Tipos de desdoblamientos sobre los estados de  $\text{Eu}^{3+}$ . El efecto de campo cristalino es más débil ( $10^2 \text{ cm}^{-1}$ ) en los lantánidos comparado con los metales de transición.

### 1.1.1.- Transiciones inter e intraconfiguracionales.

Además de transiciones  $f \rightarrow f$ , algunos lantánidos involucran sus orbitales d, cuyas bandas son anchas con tiempos de vida más cortos. <sup>[5]</sup>  $\text{Ce}^{\text{III}}$  y  $\text{Eu}^{\text{II}}$  presentan bandas del tipo  $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$ . Terbio es otro ejemplo en el que se observan transiciones interconfiguracionales  $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$ .<sup>[6]</sup>

En la literatura se han sintetizado compuestos heterocíclicos combinando metales de transición con elementos del bloque f, con la finalidad de aumentar el ancho de banda de absorción. Entre los metales más utilizados se encuentran:  $\text{Zn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ru}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cr}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ir}^{\text{III}}$ ,  $\text{Pt}^{\text{II}}$ ,  $\text{Pd}^{\text{II}}$ ,  $\text{Os}^{\text{II}}$  y  $\text{Re}^{\text{I}}$ .<sup>[7]</sup>

Un fenómeno común en ciertos lantánidos, es la presencia de estados de transferencia de carga (LMCT y MLCT) los cuales, dependiendo de su energía, pueden apagar o mejorar la luminiscencia. Bandas LMCT son observadas en la región UV, y tienen un papel fundamental en la sensibilización [8]. Las transferencias de carga metal-ligante (MLCT, por sus siglas en inglés) se encuentran a mayor energía y regularmente no interfieren (en excepción de Ce<sup>3+</sup> y Tb<sup>3+</sup>).

Las transiciones son promovidas por los operadores dipolo eléctrico (paridad impar) y dipolo magnético (paridad par) aunque, de acuerdo con la regla de Laporte, niveles con la misma simetría no pueden ser conectados por un mecanismo de dipolo eléctrico, por lo cual son consideradas prohibidas o de baja probabilidad. Sin embargo, la interacción con un campo ligante no-centrosimétrico, favorece la mezcla de estados electrónicos (relajación de las reglas de selección) convirtiéndose en transiciones forzadas o de dipolo inducido. Algunas de ellas son más sensibles a cambios en el ambiente químico y son conocidas como **hipersensitivas** [9]. Las transiciones por dipolo magnético son permitidas y presentan una intensidad más débil.

La fuerza del oscilador para los operadores DE y DM se describen con las siguientes ecuaciones:

$$D_{ED} = e^2 \sum \Omega_\lambda |\langle \psi || U^\lambda || \psi' \rangle|^2 \quad (1.1.1.1)$$

Donde **e** es la carga del electrón,  $\Omega_\lambda$  parámetro de Judd-Ofelt (en cm<sup>2</sup>) y  $U^\lambda$  es el tensor de la forma irreducible para el operador dipolo eléctrico. Cabe mencionar que la teoría de Judd-Ofelt es la más usada actualmente para explicar las transiciones en lantánidos [10].

$$D_{MD} = \left( \frac{eh}{4\pi mc} \right) |\langle \psi || L + 2S || \psi' \rangle|^2 \quad (1.1.1.2)$$

Aquí  $h$  es la constante de Planck,  $c$  la velocidad de la luz,  $m$  la masa del electrón y  $L+2S$  corresponden al momento angular total orbital ( $L$ ) y de espín ( $S$ ). Los operadores DE ( $\mu_e$ ) y DM ( $\mu_m$ ) se definen como:

$$\mu_e = \Sigma q r \quad (1.1.1.3)$$

y

$$\mu_m = 1/2m[L + 2S] \quad (1.1.1.4)$$

Donde  $q$  y  $r$  son la carga y el vector de posición del electrón y  $m$ ,  $L$  y  $S$  (definidas anteriormente) son la masa, el momento angular orbital ( $L$ ) y de espín ( $S$ ) del electrón, respectivamente.

En la figura 1.1.1.1, se muestra el diagrama de Diecke, el cual contiene la energía de los niveles para todos los iones lantánidos, en estado de oxidación 3+, incluyendo sus desdoblamientos causados por el fuerte acoplamiento espín-orbita.<sup>[11]</sup>





Figura 1.1.1.1. Diagrama de Diecke para los iones lantánidos.

### 1.1.2.- Contracción lantánida.

Para las tierras raras, de manera general, a medida que aumenta el número atómico, el radio atómico disminuye. A pesar de ser una tendencia observada en todas las series de la tabla periódica, en los elementos del bloque f es aún más evidente, debido a que dichos orbitales son difusos y no permiten que los electrones se distribuyan en las capas externas 5s y 5p (ver figura 1.1.2.1), teniendo constantes de apantallamiento menores y por ende una mayor atracción nuclear <sup>[4]</sup>.

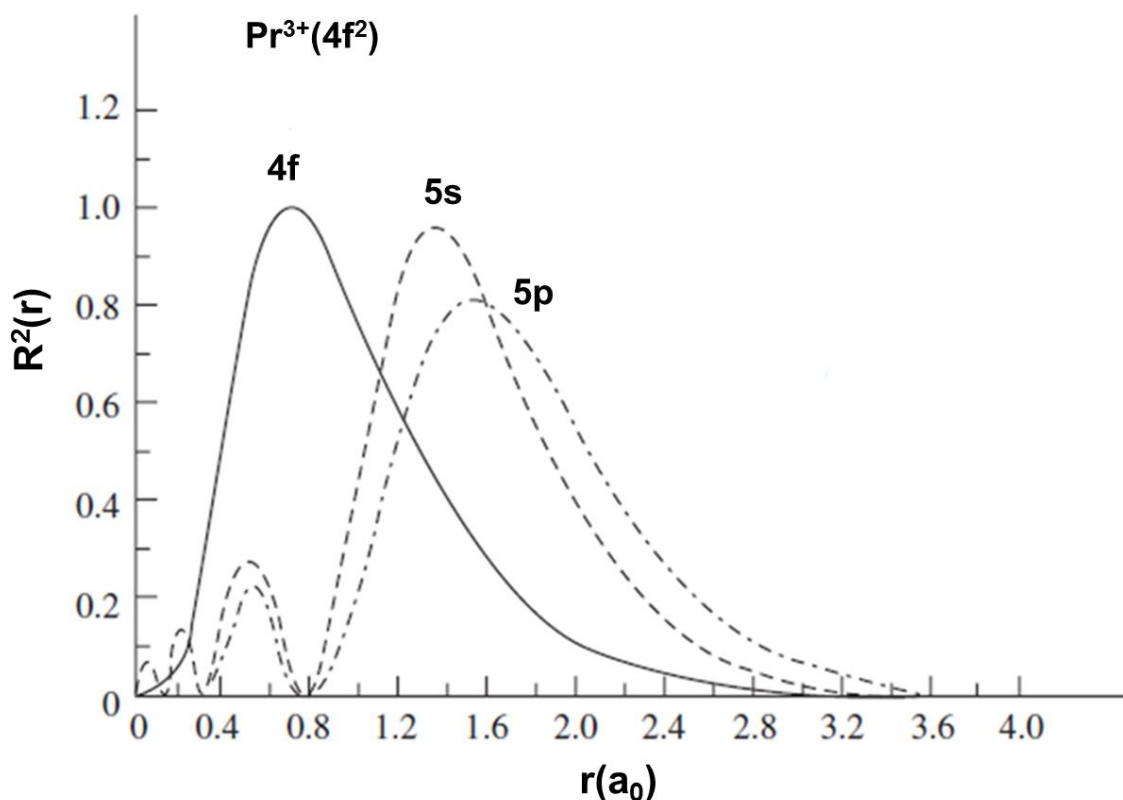


Figura 1.1.2.1. Funciones de distribución radial de electrones 4f, 5s y 5p para el ión  $\text{Pr}^{3+}$ . Los orbitales 4f son difusos y su traslape con los orbitales 5s y 5p es mínimo.

### 1.1.3.- Efecto antena

Debido a que los coeficientes de absorción molar de los iones lantánidos son bajos (del orden de  $0.1-10 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) es posible excitar de manera indirecta, usando

un cromóforo capaz de transferir la energía absorbida al centro metálico. Este fenómeno es conocido como efecto antena y fue descubierto en 1942 por S.I. Weissman quien notó que la emisión de  $\text{Ln}^{3+}$  puede llevarse a cabo aun cuando la excitación se efectúa sobre los niveles energéticos del ligante <sup>[13]</sup>.

Para que la transferencia de energía sea eficiente, es necesario una elección adecuada del sensibilizador, el cual debe cumplir con:

- 1.-Alto coeficiente de absorptividad molar ( $\epsilon$ ).
- 2.-Capaz de minimizar las pérdidas de energía por desactivaciones no-radiativas (protección del  $\text{Ln}^{3+}$ ) mediante un ambiente de coordinación rígido.
- 3.-Que sus niveles energéticos tengan una posición adecuada con respecto a los niveles emisivos de  $\text{Ln}^{3+}$  <sup>[14]</sup>.

En la figura 1.1.3.1 se resumen los pasos involucrados en la sensibilización; iniciando desde la excitación del cromóforo para alcanzar una configuración singulete excitado ( $S_1$ ), el posterior cambio en la multiplicidad mediante un entrecruzamiento de sistemas y finalmente la transferencia de energía al lantánido a través de dicho estado triplete ( $T_1$ ). Cabe mencionar que se han informado mecanismos que solamente involucran estados  $S_1$ , aunque son menos probables.

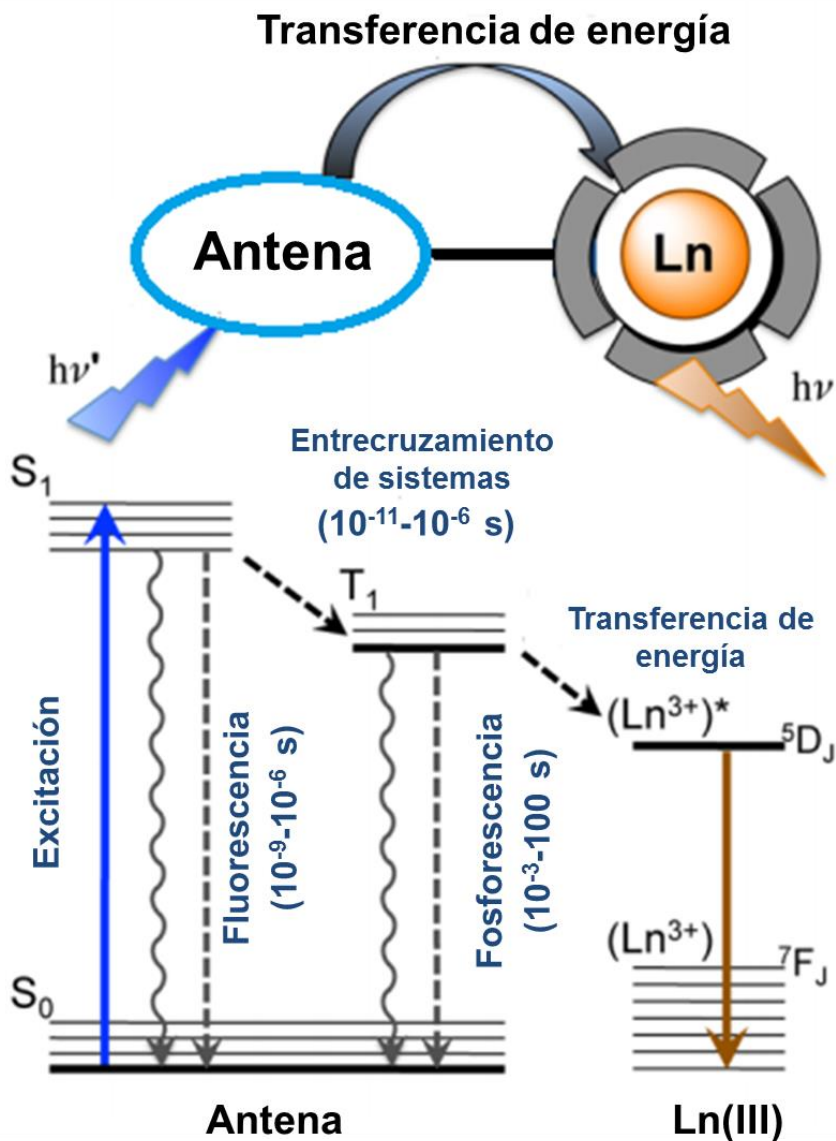


Figura 1.1.3.1. Diagrama de Jablonsky acoplado con los niveles energéticos del  $\text{Ln}^{3+}$ . La sensibilización se efectúa indirectamente a través de la excitación de la antena (ligante). (Imagen tomada y modificada de <sup>[15]</sup>).

#### 1.1.4.- Mecanismos de transferencia de energía

Existen 3 principales mecanismos:

- a) Mecanismo de intercambio (Dexter):

Una vez que el ligante alcanzó el estado triplete, éste transfiere un electrón a los niveles excitados del lantánido y simultáneamente el lantánido regresa otro electrón al ligante <sup>[16,17]</sup>. Es un mecanismo común cuando la distancia entre D y A es 6-20 Å. Su velocidad de transferencia ( $k_{ET}$ ) está definida como:

$$k_{ET} \approx J_{AD} \left[ \frac{-2r}{L} \right] \quad 1.1.4.1$$

Donde  $J_{AD}$  es la integral de traslape entre el espectro de emisión de D y el de absorción de A,  $r$  es la distancia entre D y A y  $L$  es la suma de sus radios de Van de Waals.

#### b) Mecanismo dipolo-dipolo (Föster)

A diferencia del mecanismo Dexter, en Föster el electrón del triplete regresa al estado basal y la transferencia de energía se da a través de un acoplamiento entre los dipolos eléctricos del aceptor y donador. La distancia óptima para dicha interacción está entre 10-100 Å (D-A).

Su velocidad de transferencia depende del traslape  $J_{AD}$  (definido anteriormente), el rendimiento cuántico del ligante ( $Q_D$ ), la distancia entre D y A y la orientación relativa de sus dipolos <sup>[14,15]</sup>. Dicha velocidad puede ser calculada experimentalmente por medio del tiempo de vida ( $\tau$ ) de la siguiente manera:

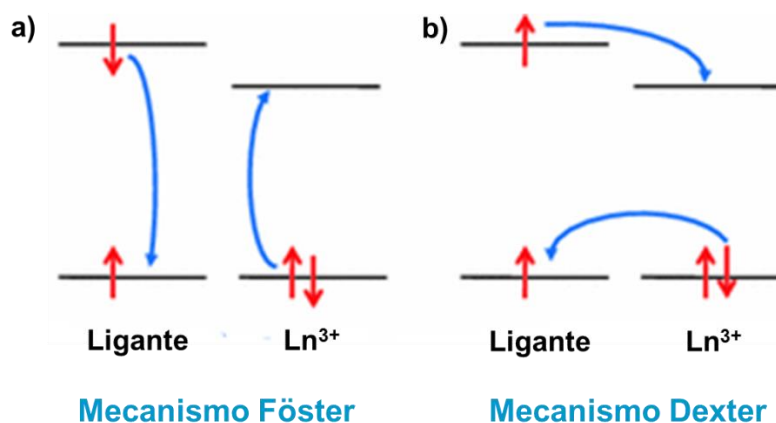
$$k_{ET} \approx (1/\tau)(R_0/r) \quad 1.1.4.2$$

Donde  $R_0$  es la distancia crítica (correspondiente al 50%) de transferencia y  $r$  la distancia entre A y D.

#### c) Mecanismo dipolo-multipolo

No es muy común, aunque se ha observado su contribución cuando la distancia entre D y A es <5-6 Å <sup>[16,17]</sup>.

Es complicado conocer cuál de ellos toma lugar en ciertos sistemas, no obstante, la distancia D-A es un factor determinante. Se ha observado la implicación de tripletes en un mecanismo tipo Dexter, mientras que la transferencia a través de estados singuletes, sugiere una interacción dipolo-multipolo (ver figura 1.1.4.1).



**Figura 1.1.4.1.** El mecanismo tipo Föster involucra una interacción dipolo-dipolo, mientras que en Dexter (b) se lleva a cabo un intercambio electrónico entre D y A.

### 1.1.5.-Apagamiento de la luminiscencia

En muchas ocasiones la coordinación de moléculas de disolvente que presenten vibraciones de alta energía (por ejemplo: O-H, N-H, C-H) provoca una disminución de la luminiscencia. Lo anterior se explica mediante el acoplamiento entre los niveles energéticos del  $\text{Ln}^{3+}$  con dichos enlaces, a través de un mecanismo tipo FRET <sup>[18]</sup>. Los emisores en la región NIR son más susceptibles a este tipo de *quenching*, debido a una menor brecha energética entre su primer estado emisor y el estado basal <sup>[19]</sup>.

No siempre las moléculas de agua en la esfera interna de coordinación afectan la luminiscencia. Se ha demostrado que, si están involucradas en un fuerte puente de hidrógeno, el apagamiento es mucho más débil o despreciable <sup>[20]</sup>. Otros fenómenos relacionados a pérdidas de energía son retrotransferencias, así como transferencias de carga.

### 1.1.6.- Rendimiento cuántico y tiempo de vida

Dentro de los parámetros fundamentales en la caracterización de un material luminescente se encuentran el rendimiento cuántico ( $\varphi$ ), definido como:

$$\varphi = \frac{\text{Número de fotones emitidos}}{\text{Número de fotones absorbidos}}$$

Y el tiempo de vida ( $\tau_{\text{obs}}$ ), el cual es un promedio en que una molécula permanece en un estado. Cuantitativamente, es la disminución de población inicial a 1/e de su valor original y está relacionado con la constante de velocidad de la siguiente manera:

$$\tau_{\text{obs}} = \frac{1}{k_{\text{obs}}} \quad 1.1.6.1$$

$$k_{\text{obs}} = k_{\text{rad}} + \sum k_{\text{no-rad}} \quad 1.1.6.2$$

Siendo  $k_{\text{rad}}$  para procesos radiativos (fluorescencia y fosforescencia) y  $k_{\text{no-rad}}$  incluye todas las pérdidas de energía.

Debido al bajo coeficiente de extinción molar para  $\text{Ln}^{3+}$ , así como las dificultades instrumentales en la determinación de  $\varphi$ , se definen 2 tipos de rendimientos:

Rendimiento cuántico absoluto ( $\varphi_{\text{Ln}}^{\text{L}}$ ) e intrínseco ( $\varphi_{\text{Ln}}^{\text{Ln}}$ ):

$$\varphi_{\text{Ln}}^{\text{L}} = \frac{\text{Número de fotones emitidos por el metal}}{\text{Número de fotones absorbidos por el ligante}}$$

$$\varphi_{\text{Ln}}^{\text{Ln}} = \frac{\text{Número de fotones emitidos por el metal}}{\text{Número de fotones absorbidos por el metal}}$$

El cociente  $\frac{\varphi_{\text{Ln}}^{\text{L}}}{\varphi_{\text{Ln}}^{\text{Ln}}}$  proporciona la eficiencia de transferencia de energía ( $\eta_{\text{sen}}$ )<sup>[21]</sup>.

### 1.1.7.- Reglas de selección

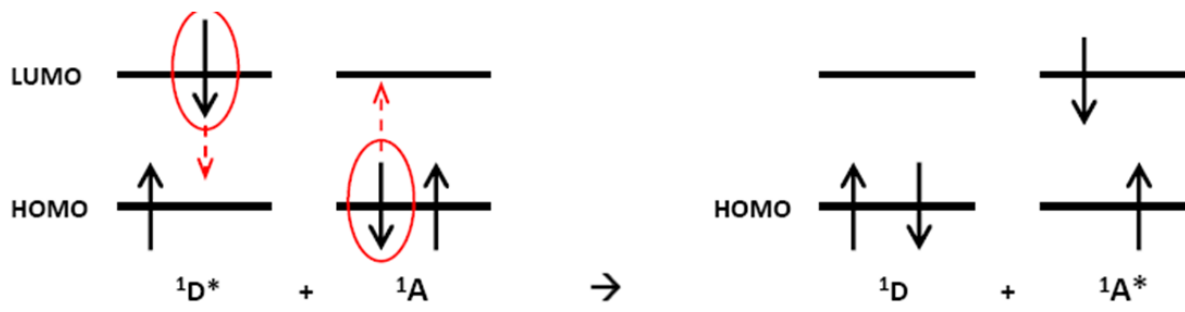
Como se mencionó en la sección 1.1.4, existen diferentes mecanismos que explican la transferencia de energía entre un donador (D) y un aceptor (A). Ésta puede ser tanto radiativa, es decir, el donador emite un fotón que, posteriormente, será absorbido por el aceptor, o puede ser de manera no-radiativa: mediante colisiones (tipo Dexter) o por interacción coulómbica (tipo Förster).

Para que una TE implique el intercambio electrónico entre las dos especies, es necesario que exista, no solamente un traslape entre los espectros de emisión del donador y el de absorción del aceptor, sino también un traslape entre sus orbitales moleculares. A diferencia de un mecanismo tipo Förster (en donde tanto la multiplicidad del donador, así como la del aceptor, deben permanecer sin cambio) en un mecanismo Dexter (al llevarse a cabo a distancias cortas  $<10 \text{ \AA}$ ), puede darse un cambio en la multiplicidad del donador y aceptor, siempre y cuando la multiplicidad total del proceso no se modifique. En la figura 1.1.7.1, se explica de manera más clara, mediante un diagrama, las reglas de Wigner de selección de espín para ambos procesos de TE.

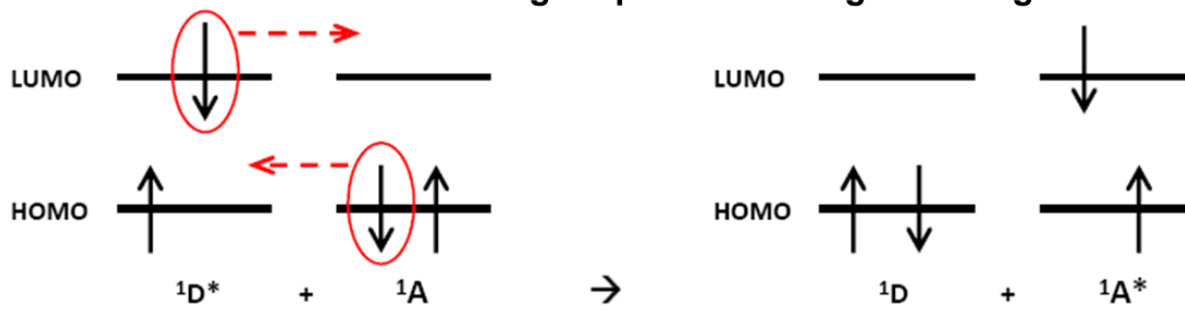
La eficiencia de dichos procesos depende de varios factores, entre ellos la distancia entre el donador y aceptor cuya dependencia es exponencial en un tipo Dexter y  $R^6$  en Förster. El proceso de aniquilación triplete-triplete, el cual puede ser considerado como un caso de *upconversion*, por la generación de un fotón proveniente de un estado singulete promovido mediante la interacción de dos moléculas en su estado triplete, solamente puede darse por un mecanismo tipo Dexter (siguiendo las reglas de selección de espín)<sup>[22]</sup>.



Transferencia de energía tipo **Föster** singulete-singulete.



Transferencia de energía tipo **Dexter** singulete-singulete.



Transferencia de energía tipo **Dexter** triplete-triplete.

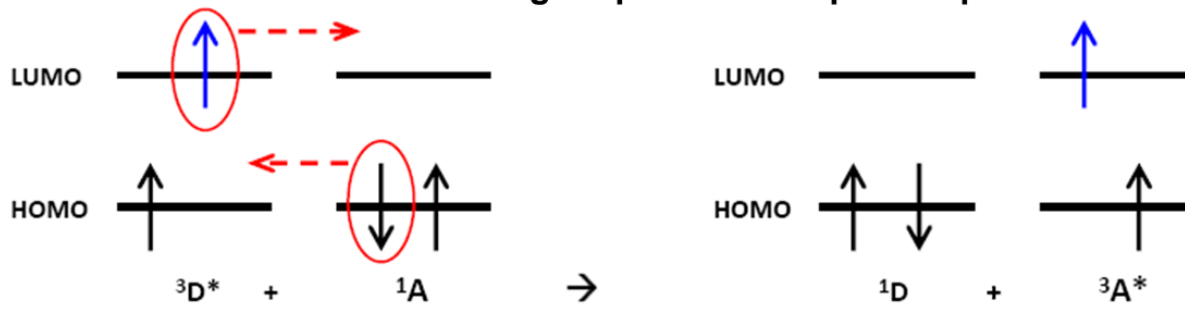


Figura 1.1.7.1. Reglas de Wigner de selección de espín para procesos de transferencia de energía a través del mecanismo tipo Föster (interacción coulóbica por acoplamiento dipolo-dipolo) y Dexter (mecanismo de intercambio o por colisiones). El caso triplete-triplete está prohibido en un mecanismo tipo Föster, ya que tanto el donador como el aceptador deben conservar su multiplicidad después de la TE.

### **1.1.8.- Espectroscopia de fluorescencia de alta resolución temporal**

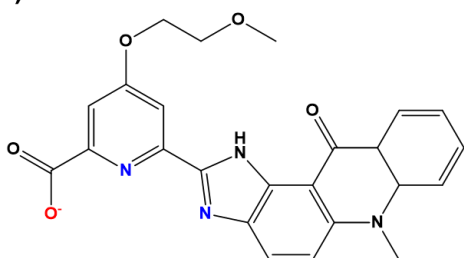
Los espectros de absorción y emisión convencionales son medidos empleando técnicas de estado estacionario. Aquí la muestra es irradiada de manera constante creando y destruyendo estados hasta alcanzar un equilibrio cuya emisión puede ser detectada con mayor sensibilidad, sin embargo, se pierde información cinética. Para conocer más sobre los mecanismos involucrados en la luminiscencia, es necesario el uso de láseres con intensidad variable (pulsos) en donde cada pulso genera estados excitados que pueden medirse en función del tiempo, aunque su intensidad es mucho menor, y por ende se necesitan detectores más sensibles <sup>[23]</sup>.

## 1.2.- Antecedentes de derivados bencimidazólicos como grupos antena.

Se han informado una variedad de compuestos heterocíclicos capaces de sensibilizar la luminiscencia de los iones lantánidos, por ejemplo:  $\beta$ -dicetonas, ácidos poliaminocarboxílicos, benzoxazoles, hidroxiquinolinas y bencimidazoles (cuya actividad biológica como antiparasitarios, anticancerígenos y antiinflamatorios ha sido ampliamente estudiada en los últimos años) [24,25,26].

Referente a bencimidazoles, Deiter, Bünzli, et al, sintetizaron compuestos neutros de  $\text{Eu}^{\text{III}}$ ,  $\text{Nd}^{\text{III}}$ ,  $\text{Er}^{\text{III}}$  e  $\text{Yb}^{\text{III}}$  con fórmula  $[\text{Ln}(\text{L}^{\text{ABx}}, x=1 \text{ y } 2)_3]$  usando dos ligantes sustituidos en posiciones distintas por un grupo acridona ( $\text{HL}^{\text{AB1}}$  y  $\text{HL}^{\text{AB2}}$ , ver figura 1.2.1) [27]. Se encontró que el ligante  $\text{L}^{\text{AB1-}}$  funcionó como antena para el ión  $\text{Eu}^{3+}$ , mientras que  $\text{L}^{\text{AB2-}}$  sensibiliza la luminiscencia de  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ . El cambio en la posición del grupo acridona provocó una diferencia en la energía del estado triplete cuyos valores son  $E(^3\pi\pi^*(0)) \approx 18\,450 \text{ cm}^{-1}$  en  $\text{L}^{\text{AB1-}}$  y  $E(^3\pi\pi^*(0)) \approx 16\,450 \text{ cm}^{-1}$  para  $\text{L}^{\text{AB2-}}$ . Ambos presentaron una transferencia de energía eficiente (50-60%) aunque una cantidad considerable de energía se pierde debido a que la velocidad de decaimiento entre la fluorescencia y el entrecruzamiento de sistemas es similar ( $K_{\text{fluor}}=K_{\text{ISC}}$ ). El rendimiento cuántico absoluto en acetonitrilo para  $[\text{Eu}(\text{L}^{\text{AB1}})_3]$  fue de 10% y 0.86% en  $[\text{Yb}(\text{L}^{\text{AB2}})_3]$  (ver figura 1.2.1 y 1.2.2).

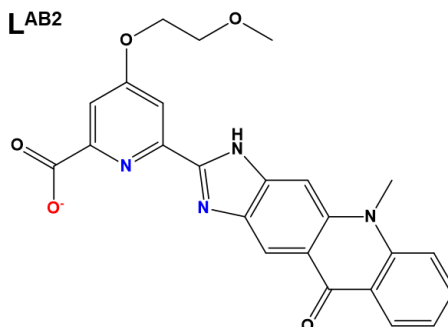
a)  $\text{L}^{\text{AB1}}$



Compuestos

$[\text{Eu}(\text{L}^{\text{AB1}})_3]$ ,  $\tau = 0.93 \text{ ms}$ ,  $\phi = 10\%$

b)  $\text{L}^{\text{AB2}}$



Compuestos

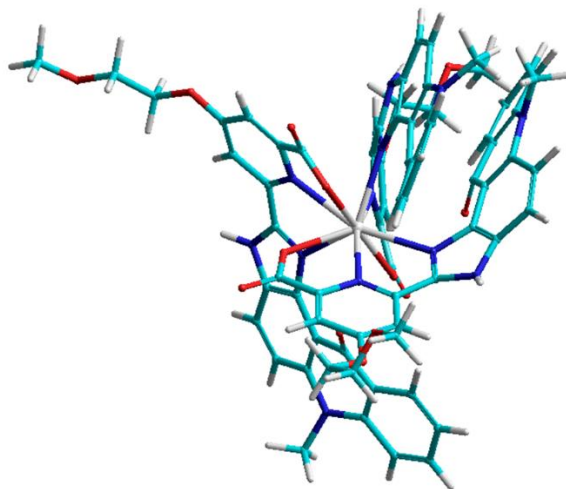
$[\text{Nd}(\text{L}^{\text{AB2}})_3]$ ,  $\tau = 12.0 \text{ }\mu\text{s}$ ,  $\phi = 0.16\%$

$[\text{Er}(\text{L}^{\text{AB2}})_3]$ ,  $\tau = 3.7 \text{ }\mu\text{s}$ ,  $\phi = 0.026\%$

$[\text{Yb}(\text{L}^{\text{AB2}})_3]$ ,  $\tau = 29.3 \text{ }\mu\text{s}$ ,  $\phi = 0.86\%$

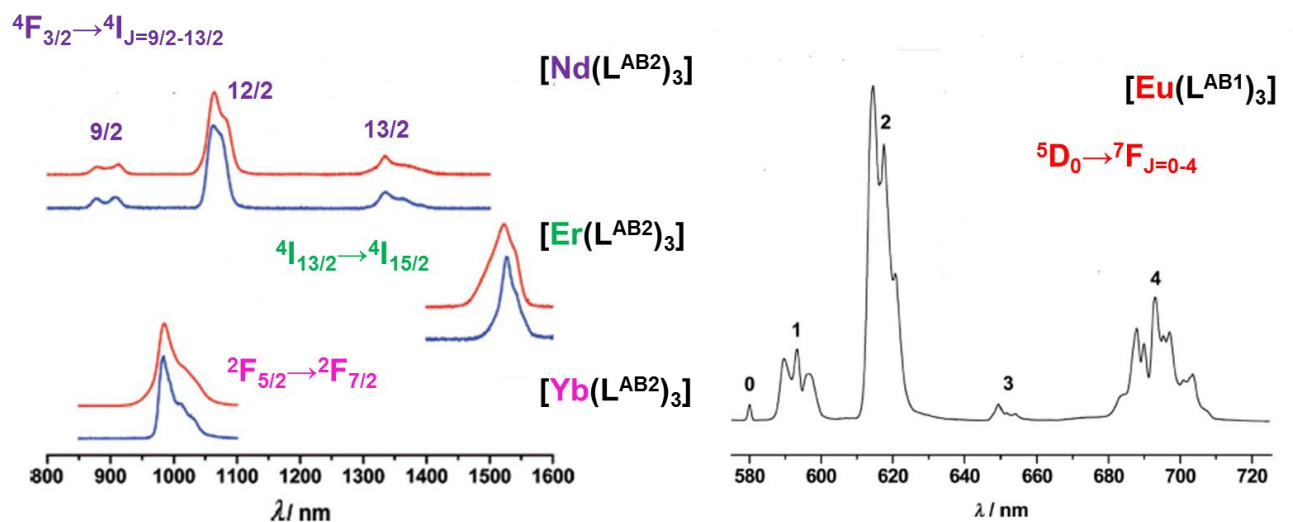
Figura 1.2.1. Propuesta estructural de los compuestos de coordinación. Todos mostraron un número de coordinación de 9 con un ambiente  $\text{N}_6\text{O}_3$ , donde  $\tau$  y  $\phi$

corresponden al tiempo de vida y rendimiento cuántico absoluto, respectivamente ( $\lambda_{exc}=430$  nm).



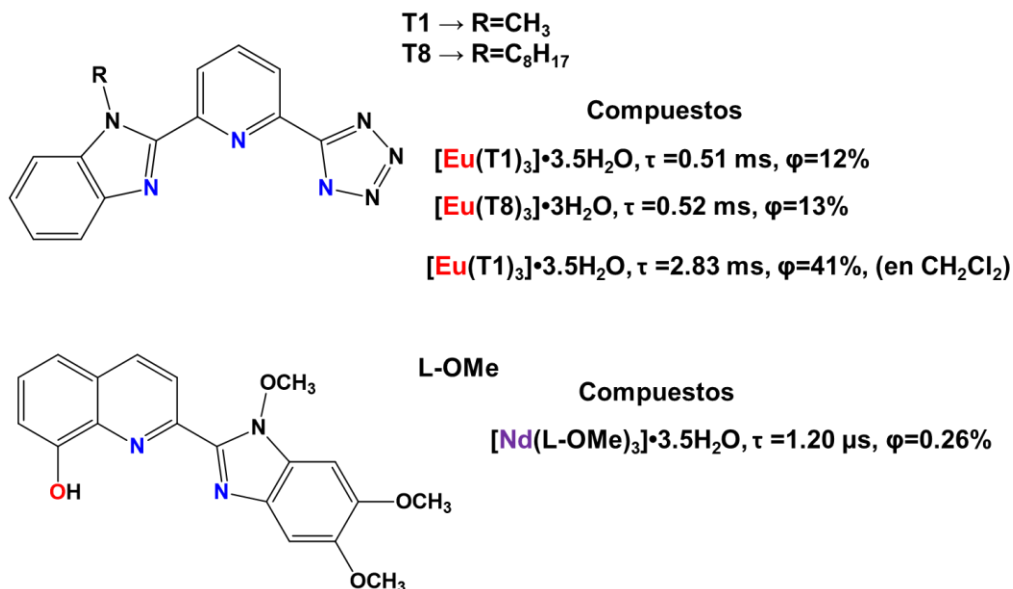
**Figura 1.2.2. Propuesta estructural de los compuestos de coordinación (ver figura 1.2.1) con una geometría prisma trigonal con 3 capuchas distorsionado. La estructura se realizó usando el programa Hyperchem 8.0.10 y fue optimizada con el método MM+ por dinámica molecular.**

Se analizó el desdoblamiento de campo cristalino del espectro de emisión a baja temperatura, para el compuesto de europio, y se encontró una distorsión de la geometría “prisma trigonal con tres capuchas” a un grupo puntual  $C_{2v}$ , debido al impedimento estérico del grupo acridina (ver figura 1.2.3).



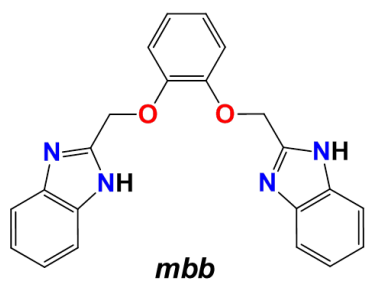
**Figura 1.2.3. Espectros de emisión normalizados mostrando las transiciones características para cada ión lantánido. En el lado izquierdo los espectros se obtuvieron a dos temperaturas (rojo 295 K y azul 77 K) y en lado derecho a 10 K, excitando, en todos los casos, en  $\lambda_{exc}=430$  nm.**

N. M. Shavaleev y colaboradores adicionaron sobre el grupo piridina un fragmento tetrazol para estudiar la estabilidad usando un cromóforo “N-donador suave”. Los ligantes **T1** y **T8** (ver figura 1.2.3) fueron coordinados a  $\text{Eu}^{3+}$ , formando los siguientes compuestos:  $[\text{Eu}(\text{T1})_3] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{Eu}(\text{T8})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (el ligante se desprotonó al coordinarse), con un rendimiento cuántico absoluto en estado sólido de 12 y 13%, respectivamente (41% en diclorometano). Todos presentaron un  $\text{NC}=9$  con una geometría de “prisma trigonal con tres capuchas” [28]. Para los iones emisores en el infrarrojo, los rendimientos cuánticos son más bajos comparados con los del visible, tal como se observa en los compuestos de neodimio (ver figura 1.2.3) cuyos valores de  $\phi$  y  $\tau$  para  $[\text{Nd}(\text{L-OMe})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$  fueron de  $1.20 \mu\text{s}$  y 0.26% [29].

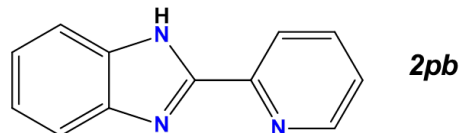
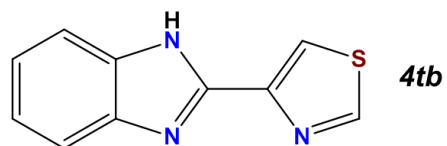
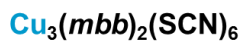


**Figura 1.2.4. Estructura de T1 y T8 y L-OMe. Todos los compuestos mostraron un número de coordinación de 9 (con geometría de prisma trigonal con tres capuchas, ver figura 1.2.2). Los tiempos de vida y rendimientos cuánticos se obtuvieron usando  $\lambda_{exc}=355 \text{ nm}$ .**

Con respecto al ligante mbb (estudiado en este trabajo) solamente se han informado compuestos de coordinación con los metales de transición  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  (ver figura 1.2.5) <sup>[12]</sup>. En el grupo de trabajo se han empleado los derivados bencimidazólicos: **4tb** 2-(4-tiazolil)bencimidazol y **2pb** 2-(2-piridil)bencimidazol (ver figura 1.2.5 y 1.2.6), siendo el primero una mejor antena para los iones  $Eu^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$  y  $Tb^{3+}$ <sup>[30]</sup>.



Compuestos:



Compuestos:

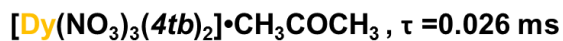
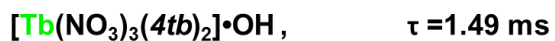
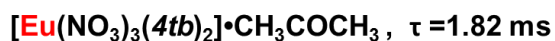


Figura 1.2.5. Estructuras de *mbb*, *4tb* y *2pb*. Los compuestos con *mbb* mostraron NC=6 con una geometría de octaedro distorsionado y todos los compuestos con *4tb* y *2pb* con NC=10. Los tiempos de vida fueron medidos con  $\lambda_{\text{exc}}=330$  nm y mostraron un ajuste de decaimiento monoexponencial.

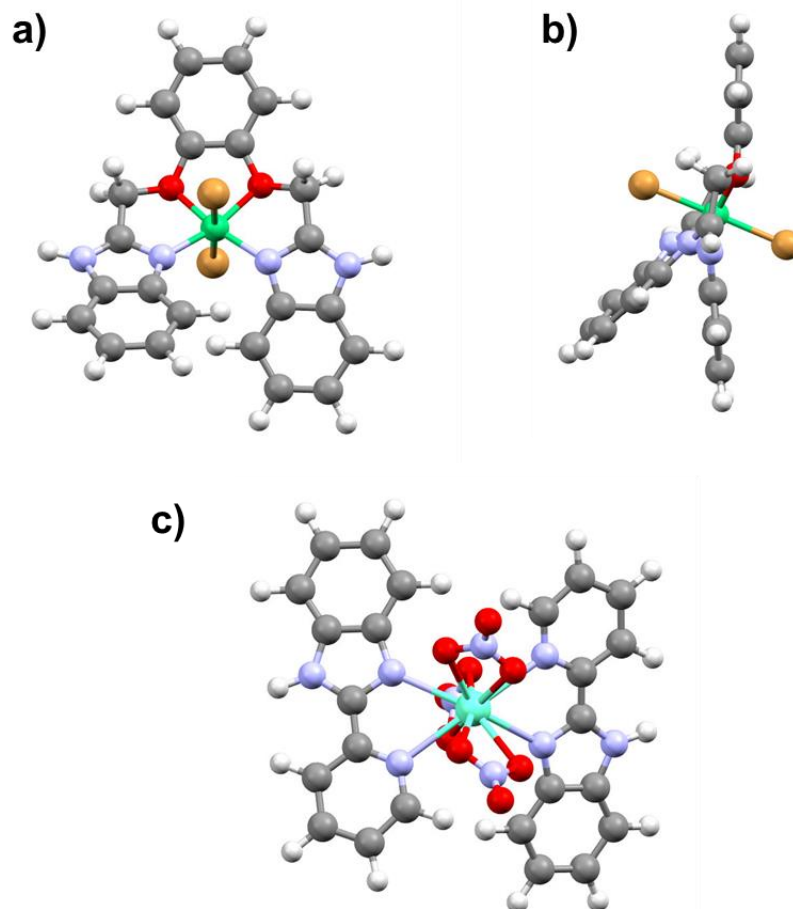


Figura 1.2.6. a) y b) Propuesta estructural para los compuestos de coordinación con el ligante *mbb* y los metales:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ , para  $\text{NC}=6$ , la geometría del centro metálico es octaédrica. c) Propuesta estructural para los compuestos de coordinación con el ligante *2pb*, los cuales presentan  $\text{NC}=10$ . Dichas propuestas se realizaron con el programa Hyperchem 8.0.10 y fueron optimizadas con MM+, por dinámica molecular.



### 1.3.- Justificación

Los iones lantánidos presentan luminiscencia causada por transiciones intraconfiguracionales  $f \rightarrow f$ , las cuales están prohibidas por regla de Laporte o paridad provocando que sus tiempos de vida sean largos (comparados con moléculas orgánicas y metales del bloque d). Sin embargo, sus coeficientes de absorción molar son pequeños, lo cual dificulta su estudio espectroscópico. Una forma de mejorar la absorción de luz es la adición de un cromóforo capaz de transferir la energía al centro metálico y adicionalmente lo proteja de las posibles rutas de apagamiento o pérdidas de energía con el ambiente químico, lo cual se conoce como efecto antena.

Se han informado diversos compuestos que funcionan como sensibilizadores, entre ellos los derivados bencimidazólicos <sup>[27,28,29,30]</sup>. El ligante **mbb** es un derivado bencimidazólico que absorbe en la región ultravioleta y posee una estructura capaz de coordinar a través de átomos oxígeno y nitrógeno formando quelatos, lo cual confiere estabilidad química. Se espera que, de acuerdo a dichas características, el ligante funcione como antena, además de proteger de la desactivación provocada por las moléculas de disolvente.

## Capítulo 2. Objetivos

### 2.1.- Hipótesis

El ligante 1,2-bis[(1H-bencimidazol-2-1-il)metoxilen]benceno (al tener heteroátomos donadores N y O) Se coordinará a los iones lantánidos, formando un quelato, y los protegerá de posibles desactivaciones no-radiativas. Además, al absorber fuertemente en la región ultravioleta, es un candidato para transferir energía hacia los niveles emisivos de los iones lantánidos más próximos con respecto a su nivel triplete excitado  $T_1$  (estado de ***mbb*** con mayor probabilidad de llevar a cabo dicha transferencia energética).

### 2.2.- Objetivo general

- Estudiar las propiedades luminiscentes de los compuestos de coordinación para conocer el efecto del ligante 1,2-bis[(1H-bencimidazol-2-1-il)metoxilen]benceno (***mbb***) como protector y donador de energía.

### 2.3.- Objetivos particulares

- Sintetizar y caracterizar mediante técnicas analíticas y espectroscópicas el compuesto ***mbb***.
- Sintetizar los compuestos de coordinación utilizando como ligante ***mbb*** y los iones lantánidos  $La^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  y  $Lu^{3+}$ .
- Caracterizar los compuestos de manera estructural por medio de técnicas como análisis elemental, FT-IR, espectroscopia Raman, susceptibilidad magnética, conductividad eléctrica y resonancia magnética nuclear.
- Estudiar sus propiedades luminiscentes en estado sólido utilizando espectroscopia de absorción, emisión y excitación.
- En el caso de los compuestos que presenten luminiscencia, determinar sus tiempos de vida y rendimientos cuánticos.
- Realizar mediciones de alta resolución temporal con la finalidad de conocer los estados excitados involucrados en la transferencia de energía.

## Capítulo 3. Desarrollo Experimental

### 3.1.- Reactivos

Tabla 3.1.1. Reactivos y disolventes empleados en la síntesis del ligante mbb y los compuestos de coordinación con iones lantánidos.

Compuesto	Marca	Pureza (%)
o-fenilendiamina	Aldrich	99.5
1,2-dihidroxibenceno	Sigma-Aldrich	99.0
Acetonitrilo absoluto	J.T. Baker	99.99
Etilcloroacetato	Aldrich	99.0
Ácido fosfórico	Aldrich	85
Etanol anhidro	J.T. Baker	99.9
$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	99.9
$\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	99.9
$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	99.9
$\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	99.9
$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	99.9
$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	99.9
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	99.9
$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	99.9
$\text{Tm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	99.9
$\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	99.9
$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	99.9
$\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	99.9
$\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	99.9
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	99.9

### 3.2.- Síntesis del ligante 1,2-bis[(1H-bencimidazol-2-1-il)metoxilen]benceno (mbb):

En un matraz bola se añadieron 2.3 g (10 mmol) de ácido 1,2-difenoxiacético, 2.2 g (20 mmol) de o-fenilendiamina y 20 mL de ácido fosfórico al 85%. La reacción se calentó bajo reflujo por 7 horas a 170°C y agitación constante. Se observaron cambios de color pasando de amarillo a verde y finalmente azul. Terminado el tiempo de reacción, la mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente y se adicionó agua fría hasta observar la aparición de un precipitado azul y el cual se filtró y lavó con una solución de NaHCO<sub>3</sub> saturada (cambiando a rosa). Finalmente, se purificó con carbón activado y se recrystalizó en etanol. Se obtuvo un polvo blanco con rendimiento de 60% [31]. Punto de fusión 178-180°C. El análisis elemental se realizó en un instrumento modelo 1108 (CHNS-O). Análisis Elemental (Cal./Exp.) %C (71.3/71.2) %H (4.9/4.7) % N (15.1/15.6) (ver figura 3.2.1)

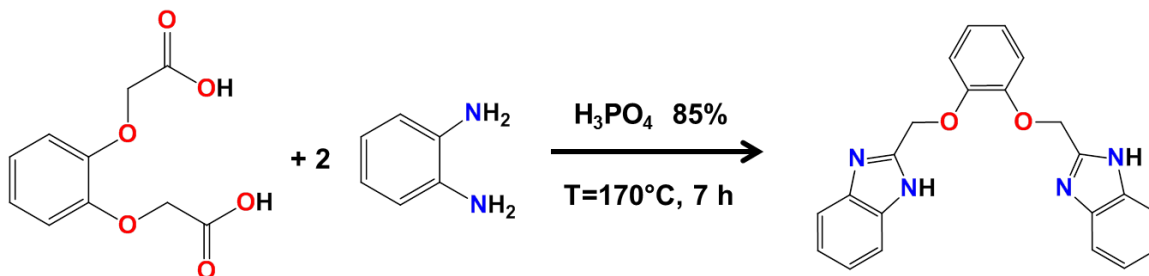
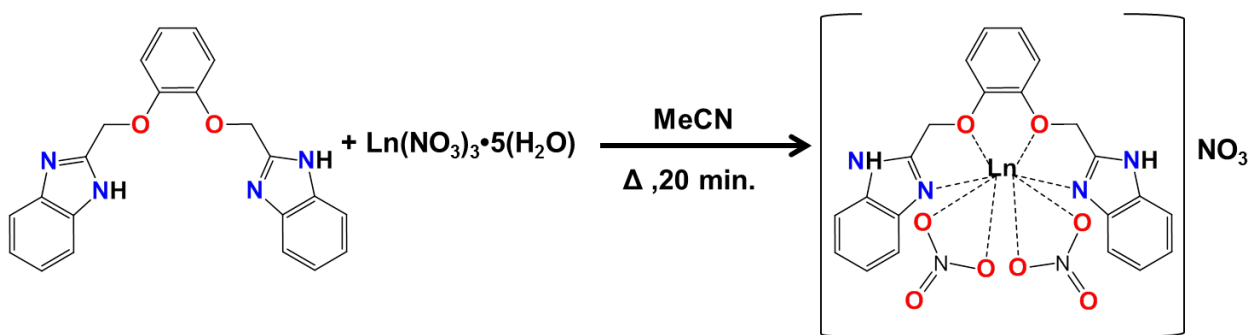


Figura 3.2.1. Síntesis de ligante 1,2-bis[(1H-bencimidazol-2-1-il)metoxilen]benceno (mbb)

### 3.3.- Procedimiento General para la síntesis de los compuestos de coordinación con mbb y los iones lantánidos (III).

En un matraz bola se adicionaron 0.37 g (0.1 mmol) del ligante **mbb** y 20 mL de acetonitrilo. Se dejó con calentamiento moderado y agitación constante por 5 min (el ligante permaneció insoluble). Posteriormente se añadió una disolución de 0.1 mmol de la sal lantánida Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•5(H<sub>2</sub>O) (Ln= La<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>,

Gd<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> y Lu<sup>3+</sup>) en 10 mL de acetonitrilo. La mezcla se mantuvo en agitación con calentamiento hasta observar un cambio de color y la formación de un precipitado el cual se filtró a vacío y se lavó por triplicado (3 x 5 mL) con acetona. Rendimiento de reacción para los diferentes compuestos %R Ln= (La<sup>3+</sup>(27.5), Ce<sup>3+</sup>(78.8), Pr<sup>3+</sup>(68.0), Nd<sup>3+</sup>(66.7), Sm<sup>3+</sup>(76.8), Eu<sup>3+</sup>(90.8), Gd<sup>3+</sup>(85.2), Tb<sup>3+</sup>(93.3), Dy<sup>3+</sup>(72.4), Ho<sup>3+</sup>(82.3), Er<sup>3+</sup>(76.2), Tm<sup>3+</sup>(56.3), Yb<sup>3+</sup> (56.1) y Lu<sup>3+</sup>(52.0). Los análisis elementales se realizaron en un instrumento modelo 1108 (CHNS-O). Análisis elemental (Cal./Exp.) Ln= ( La<sup>3+</sup> %C (34.4/34.4) % H (3.4/2.5) %N (12.8/12.3) , Ce<sup>3+</sup> %C (37.9/37.9) %H (2.6/2.1) %N (14.1/14.4), Pr<sup>3+</sup> %C (37.54/37.43) %H (2.94/2.38) %N (14.27/14.82), Nd<sup>3+</sup> %C (37.94/37.69) %H (3.05/2.30) %N (14.74/14.66), Sm<sup>3+</sup> %C (37.98/37.97) %H (2.70/1.53) %N (14.44/13.28), Eu<sup>3+</sup> %C (37.90/37.94) %H (2.70/2.22) %N (14.41/14.24), Gd<sup>3+</sup> %C (37.57/37.80) %H (2.68/2.10) %N (14.30/13.87) Tb<sup>3+</sup> %C (36.94/36.57) %H (2.54/2.17) %N (13.71/13.46) , Dy<sup>3+</sup> %C (39.70/40.44) %H (3.57/2.46) %N (14.88/14.53), Ho<sup>3+</sup> %C (36.18/36.16) %H (2.62/2.04) %N (13.42/13.52) Er<sup>3+</sup> %C (35.63/35.17) %H (2.71/2.01) %N (13.22/13.41) Tm<sup>3+</sup> %C (37.94/37.97) %H (2.83/1.53) %N (14.92/13.28) Yb<sup>3+</sup> %C (35.35/35.06) %H (2.69/2.26) %N (13.12/12.85) y Lu<sup>3+</sup> %C (30.81/30.38) %H (3.76/2.67) % N (11.43/11.22) (ver figura 3.2.2).



Donde Ln = La<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> y Lu<sup>3+</sup>.

**Figura 3.2.2. Procedimiento general para la síntesis de compuestos de coordinación con los iones lantánidos y el ligante *mbb*.**

Se obtuvieron los siguientes compuestos:

- 1) [La(**mbb**)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)•4H<sub>2</sub>O
- 2) [Ce(**mbb**)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)
- 3) [Pr(**mbb**)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)•0.5(MeCN)(H<sub>2</sub>O)
- 4) [Nd(**mbb**)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)•(MeCN)(H<sub>2</sub>O)
- 5) [Sm(**mbb**)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)•0.5(MeCN)(H<sub>2</sub>O)
- 6) [Eu(**mbb**)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)•0.5(MeCN)
- 7) [Gd(**mbb**)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)•0.5(MeCN)
- 8) [Tb(**mbb**)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)
- 9) [Dy(**mbb**)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)•2(MeCN)(EtOH)
- 10) [Ho(**mbb**)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)•0.5H<sub>2</sub>O
- 11) [Er(**mbb**)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)•H<sub>2</sub>O
- 12) [Tm(**mbb**)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)•1.3(MeCN)
- 13) [Yb(**mbb**)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)•H<sub>2</sub>O
- 14) [Lu(**mbb**)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)•7H<sub>2</sub>O

## Capítulo 4. Resultados y discusión.

### 4.1.- Caracterización estructural y estudio de las propiedades luminiscentes del ligante *mbb*.

#### 4.1.1.- Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).

El espectro de infrarrojo para *mbb* se obtuvo utilizando la técnica reflectancia total atenuada (ATR-FTIR) usando un equipo de FTIR/FIR spectrum 400 marca Perkin-Elmer. Las principales vibraciones son  $3057\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  N-H),  $2997\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  C-H aromático),  $2918\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}$  -CH<sub>2</sub>-),  $2871\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}}$  -CH<sub>2</sub>-),  $1593\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  C=C, aromático),  $1567\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  C=N),  $1438\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta$  -CH<sub>2</sub>-),  $1255\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  Ar-O-C),  $843\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta$  N-H) y  $724\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta$  C=C aromático). En la región de  $1927$  a  $1768\text{ cm}^{-1}$  se observan los sobretonos característicos de una sustitución orto-aromática (Ver figura 4.1.1.1). [32]

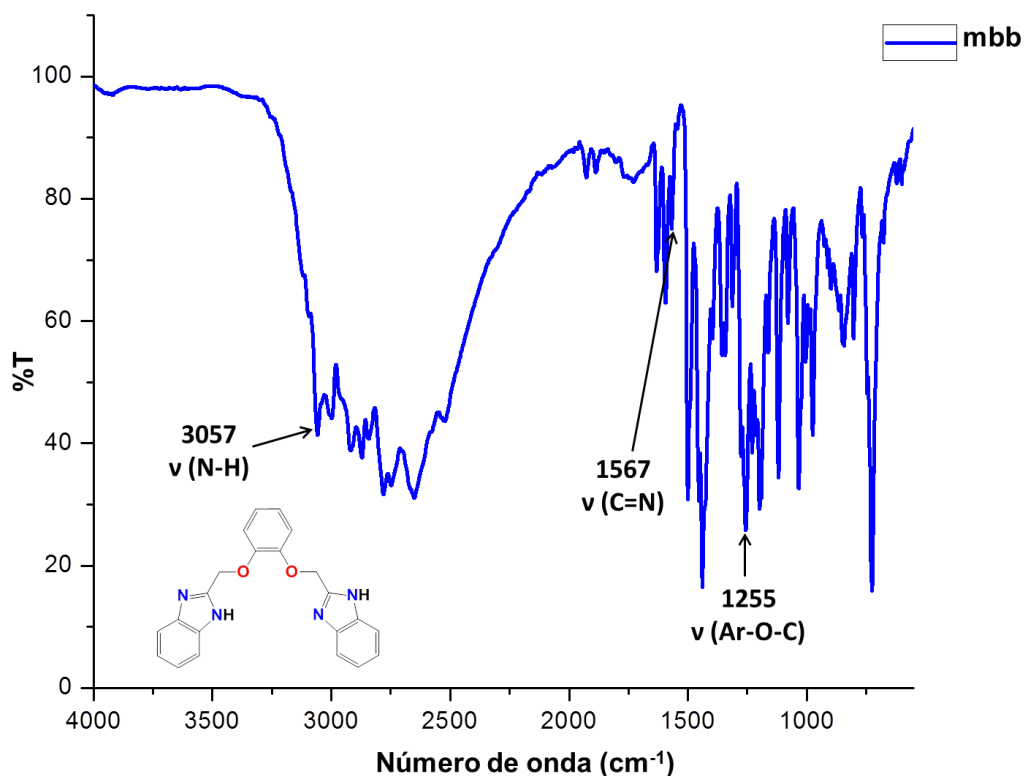


Figura 4.1.1.1. Espectro de ATR-FTIR del ligante *mbb* a temperatura ambiente.

La vibración  $\nu$  N-H se encuentra corrida hacia menor energía (en comparación con los valores informados en tablas) debido al efecto tautomérico del grupo bencimidazol, el cual debilita al enlace (constante de fuerza menor).

#### 4.1.2.- Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman permite estudiar vibraciones que pueden o no (dependiendo de la simetría) ser inactivas en FT-IR. En el caso de la caracterización de vibraciones simétricas o en fase, el uso de Raman es preferible debido a la intensidad de las bandas. [33] El espectro Raman del ligante se obtuvo usando un espectrómetro con  $\lambda_{exc}=785$  nm. InVia (Renishaw, Wotton-under-Edge, Gloucestershire, UK) acoplado a un microscopio de imagen (Leica, Wetzlar, Hesse, Germany) en el Département de Chemie, Université de Montréal, Canadá.

En la figura 4.1.2.1, se muestran las principales vibraciones para el compuesto **mbb**:  $3066\text{ cm}^{-1}$   $\nu$  N-H (de baja intensidad en comparación con IR),  $1596\text{ cm}^{-1}$   $\nu$  C=N,  $1543\text{ cm}^{-1}$   $\nu_{arom}$  C-C,  $1453\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta$  CH<sub>2</sub>),  $1270\text{ cm}^{-1}$   $\nu$  Ar-O-CH<sub>2</sub>,  $1034\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{arom}$  C-C) y  $800\text{ cm}^{-1}$   $\nu$  (C-O-C) (en fase). No se observaron dispersiones Raman del grupo metileno ( $2000\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente), debido a la intensa fluorescencia del ligante sobre la línea base. [33]



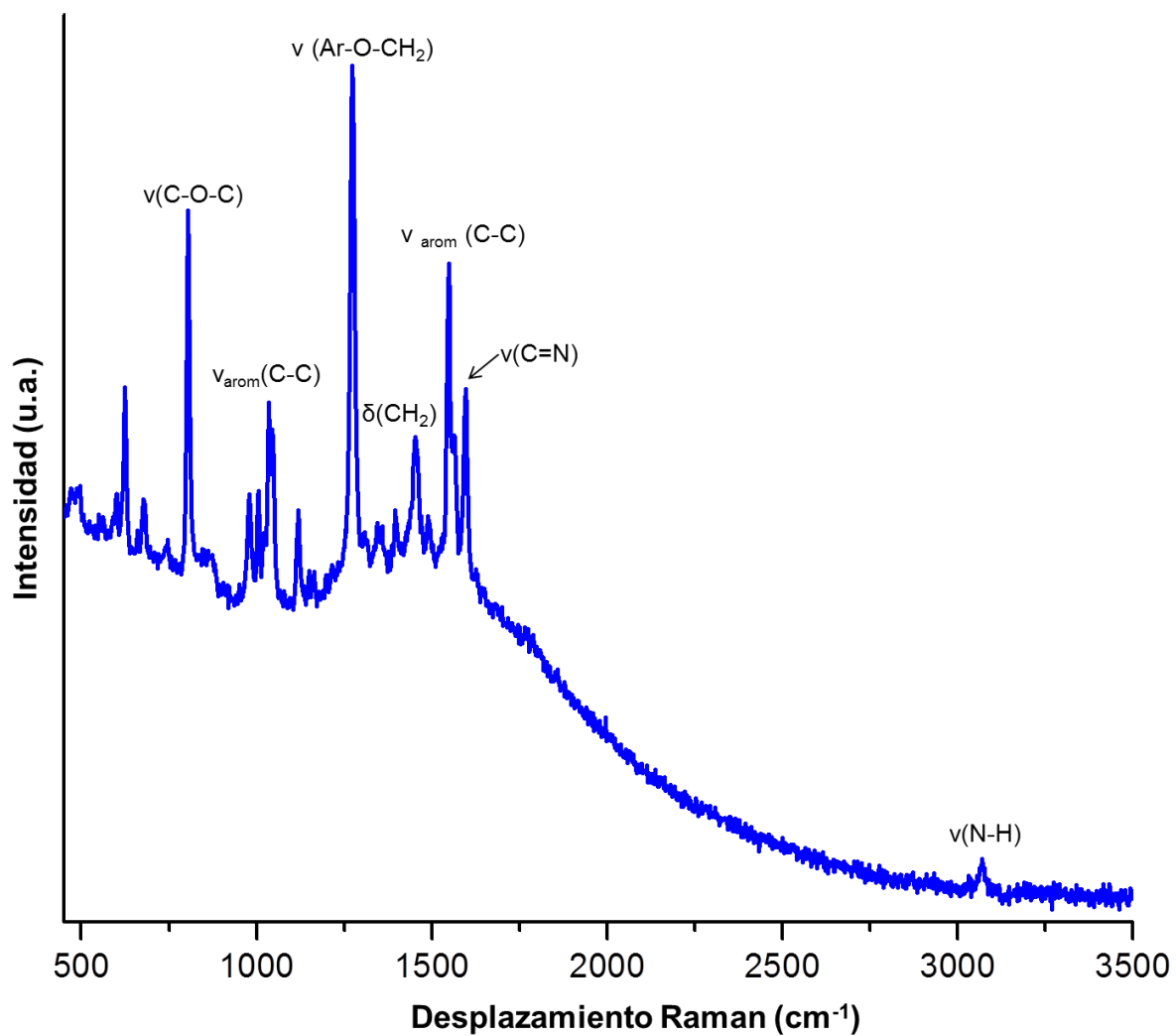
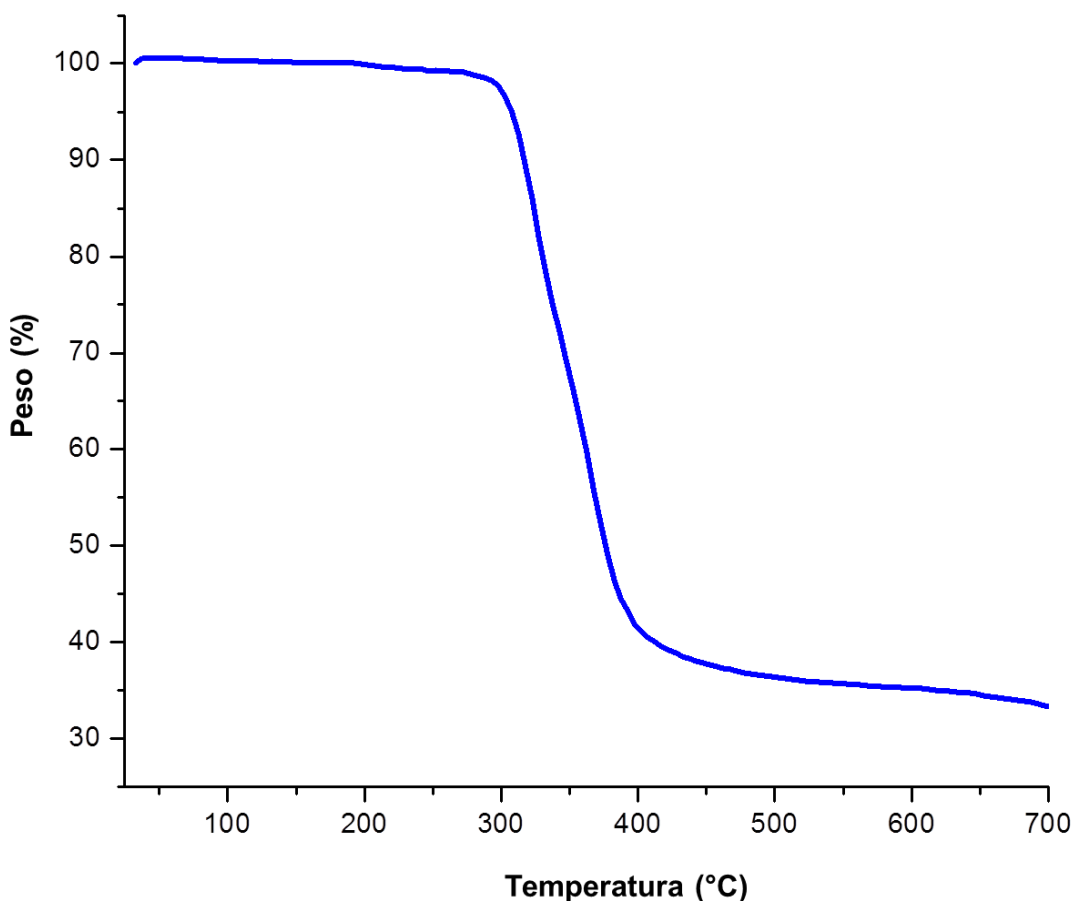


Figura 4.1.2.1. Espectro Raman del compuesto *mbb* a temperatura ambiente con  $\lambda_{\text{exc}}=785$  nm. Algunas señales fueron enmascaradas por la fluorescencia del ligante sobre la línea base.

#### 4.1.3.- Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA) se realizó usando un equipo PerkinElmer TGA 4000, con una razón de calentamiento de 10° C/min y bajo atmósfera de nitrógeno. El ligante permanece estable hasta 300° C y posteriormente se observó una pérdida significativa de peso hasta llegar a 40% de remanentes a 400°C (ver figura 4.1.3.1).



**Figura 4.1.3.1 Análisis termogravimétrico (TGA) para el ligante *mbb* medido con una velocidad de calentamiento de 10°C/min y bajo atmósfera de nitrógeno. La descomposición del compuesto inicia en 300°C.**

#### 4.1.4.- Resonancia Magnética Nuclear

Los espectros de RMN se obtuvieron usando un equipo Bruker Avance III, con  $H_0$  de 600 MHz. El ligante se caracterizó por resonancia magnética nuclear de  $^1H$  y  $^{13}C$  en  $CD_3OD$ , y los desplazamientos químicos fueron comparados con los simulados (tanto de protón como de carbono), usando el programa MestReNova (ver tabla 4.1.4.1 y 4.1.4.2). Mediante HSQC y COSY, fue posible la asignación inequívoca de los núcleos (ver figuras 4.1.4.3 y 4.1.4.4).

El espectro de  $^1H$  es de segundo orden, tratándose de un sistema de espines tipo AA'BB', para los protones: (H4, H5) y (H6, H7) (sistema de 4 espines) y para H12 y H13. La figura 4.1.4.1, mostró 4 señales de tipo **ddd** (doble doble dobletes) asignadas a los núcleos: H4, H7 (**ddd**,  $\delta=7.51$  ppm), H5, H6 (**ddd**,  $\delta=7.19$  ppm), H12 (**ddd**,  $\delta=7.10$  ppm) y H13 (**ddd**,  $\delta=6.92$  ppm) (las últimas dos señales solo fueron asignadas a un núcleo, debido a la simetría de la molécula, lo cual fue corroborado con su integración). El protón H4, se acopla de manera diferente tanto con H5, así como con H6 y H7 (aunque su constante de acoplamiento con éstos dos últimos, es más débil). El mismo comportamiento se presenta para los demás núcleos, explicando la misma multiplicidad para cada protón aromático (las constantes de acoplamiento se resumen en la tabla 4.1.4.3). Finalmente, hay una señal simple en 5.35 ppm, asignada a H10.

El desplazamiento químico experimental coincide con el simulado, a excepción H12, el cual se desplazó ligeramente a mayor frecuencia, a causa del efecto atractor del oxígeno. En la tabla 4.1.4.1, se resumen dichos valores, así como su multiplicidad e integración.

Tabla 4.1.4.1. Comparación entre los espectros experimental y simulado de  $^1\text{H}$  RMN en  $\text{CD}_3\text{OD}$  a 600 MHz para el ligante *mbb*, donde *ddd*=doble doble doblete, *s*=señal simple.

Protón	Desplazamiento (Simulado, ppm)	Desplazamiento (Exp. ,ppm)	multiplicidad	Integración
H10	5.13	5.35	S	2
H13	6.89	6.92	ddd	1
H12	6.89	7.10	ddd	1
H5,H6	7.16	7.19	ddd	2
H7,H4	7.48, (7.58 H4)	7.51	ddd	2

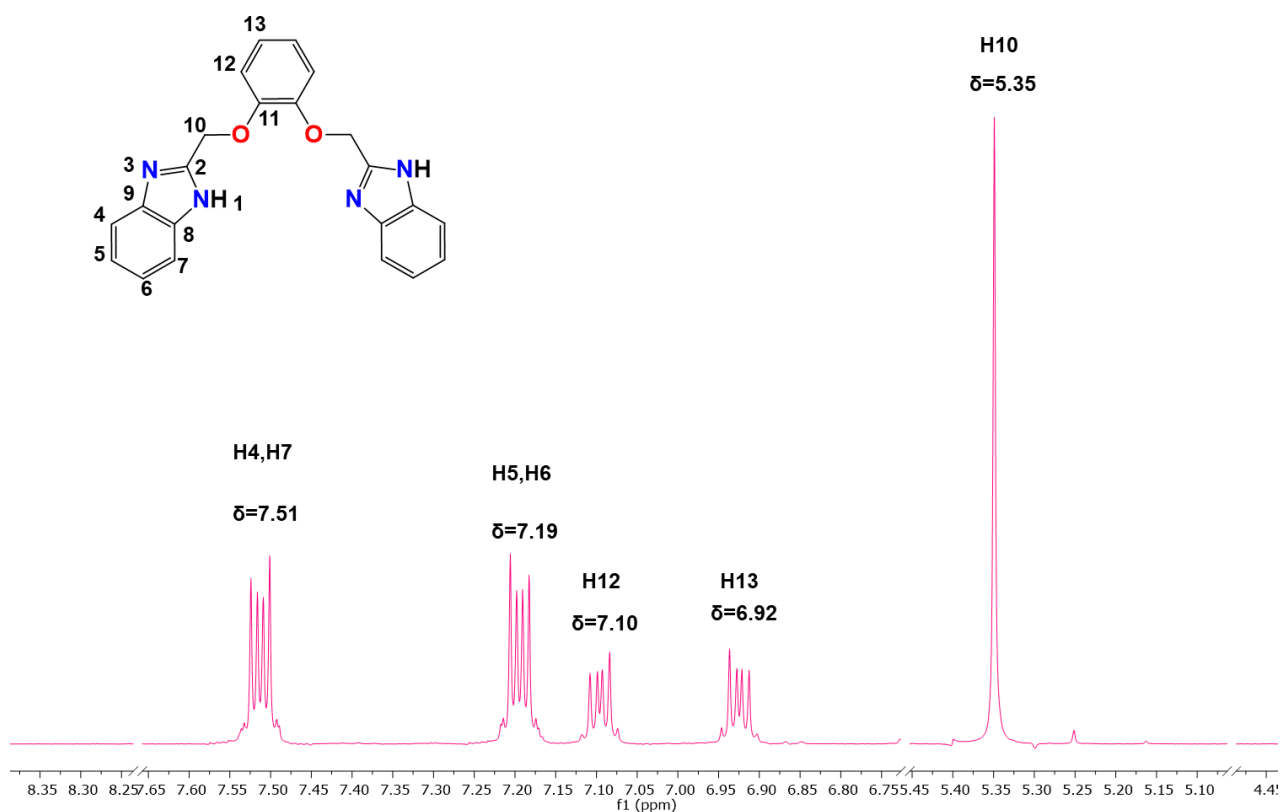


Figura 4.1.4.1. Espectro de  $^1\text{H}$  RMN para *mbb* en  $\text{CD}_3\text{OD}$  a 600 MHz.

El espectro de  $^{13}\text{C}$ , mostró las señales esperadas para el ligante *mbb*, aunque los grupos de carbonos: (C13, C5, C6), (C7, C4) y (C8, C9), aparecen traslapados,

debido a que presentan un entorno químico muy similar. En la tabla 4.1.4.2 se comparan los desplazamientos químicos del espectro experimental y simulado de  $^{13}\text{C}$ , siendo muy parecidos.

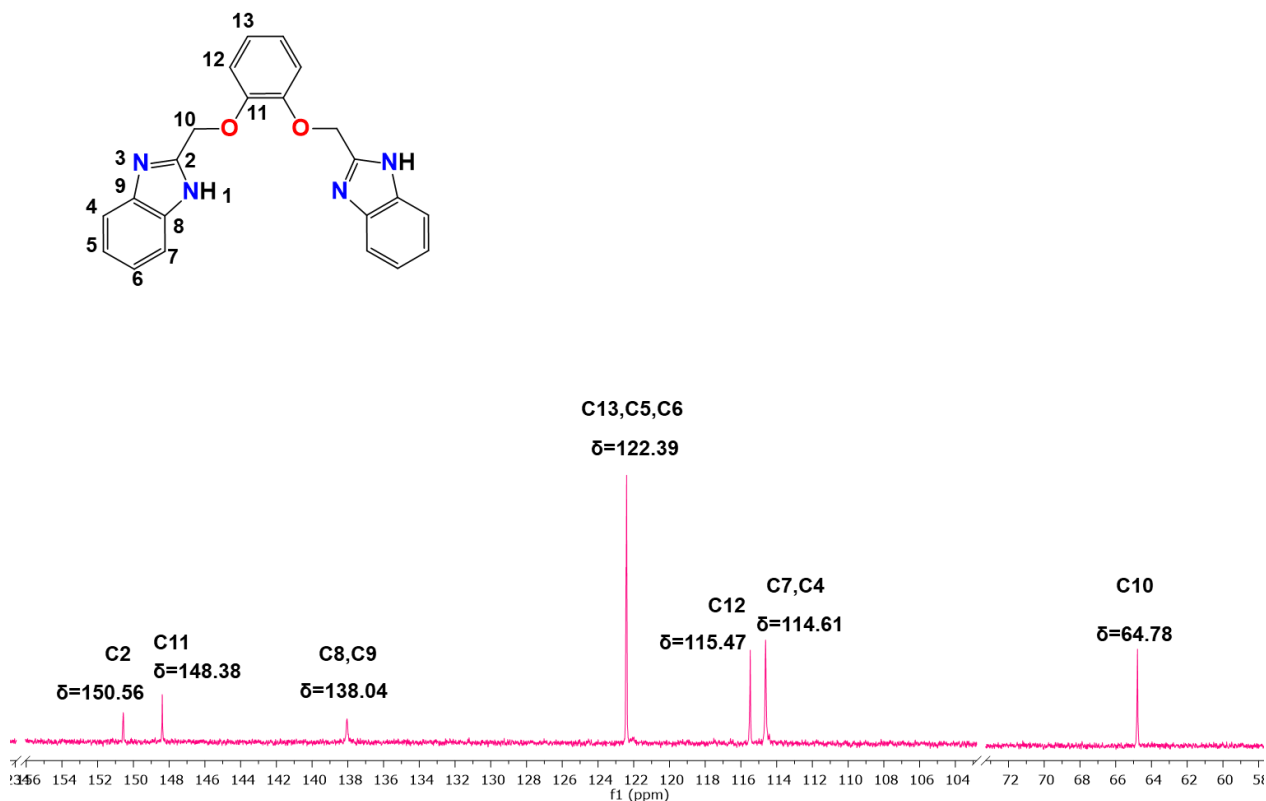


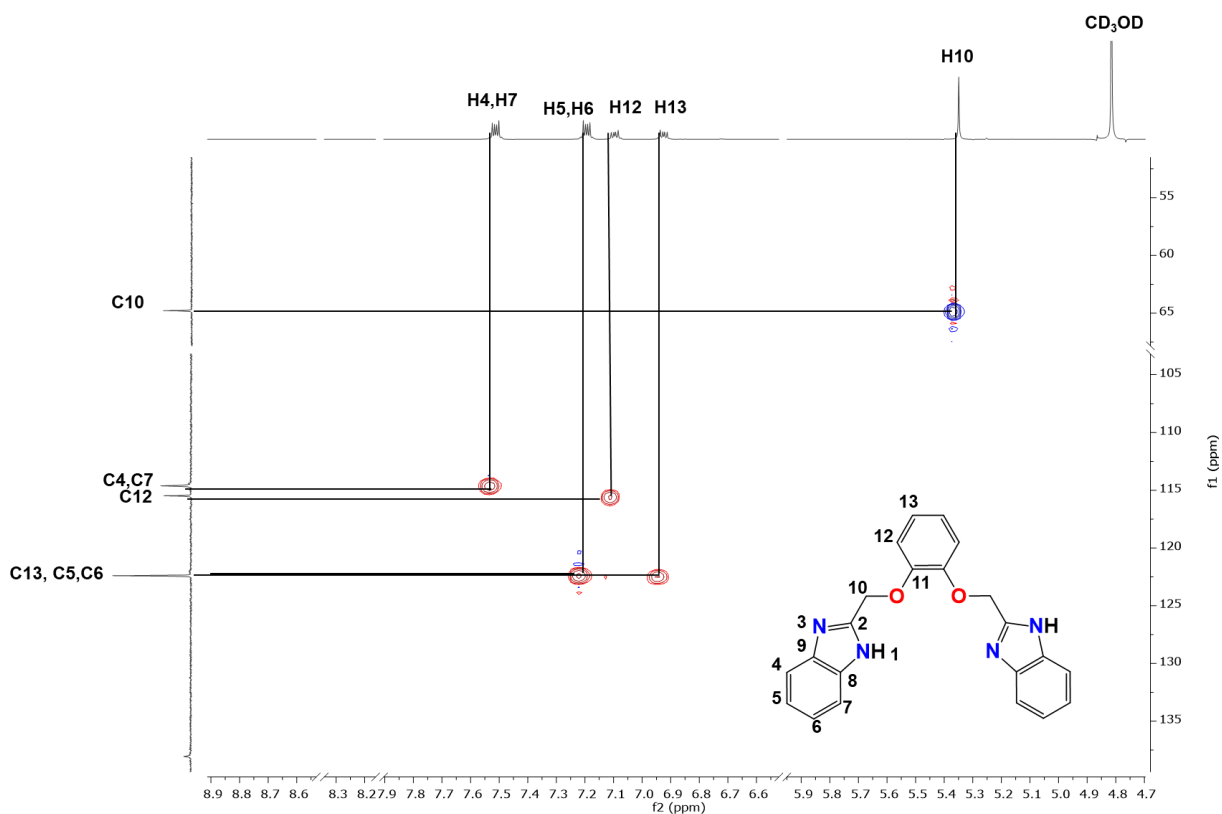
Figura 4.1.4.2. Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN para mbb en CD<sub>3</sub>OD a 600 MHz.

Tabla 4.1.4.2. Comparación entre las señales de los espectros experimental y simulado de RMN  $^{13}\text{C}$  en CD<sub>3</sub>OD a 600 MHz para el ligante mbb.

Carbono	Desplazamiento (Simulado, ppm)	Desplazamiento (Exp., ppm)
C2	151.58	150.56
C11	149.01	148.38
C9	142.03	138.04
C8	137.03	138.04
C6	124.46	122.39
C13	122.10	122.39

<b>C5</b>	<b>122.10</b>	<b>122.39</b>
<b>C4</b>	<b>117.99</b>	<b>114.61</b>
<b>C7</b>	<b>114.24</b>	<b>114.61</b>
<b>C12</b>	<b>114.24</b>	<b>115.47</b>
<b>C10</b>	<b>63.73</b>	<b>64.78</b>

En las figuras 4.1.4.3 y 4.1.4.4, se muestran los experimentos bidimensionales HSQC y COSY, respectivamente. En el primero se observa que los protones correlacionan con los respectivos números de carbono, asignados previamente, y con ayuda de COSY fue posible corroborar dicha asignación, coincidiendo un acoplamiento de protón a primeros vecinos.



**Figura 4.1.4.3. Espectro HSQC para mbb en CD<sub>3</sub>OD a 600 MHz.**

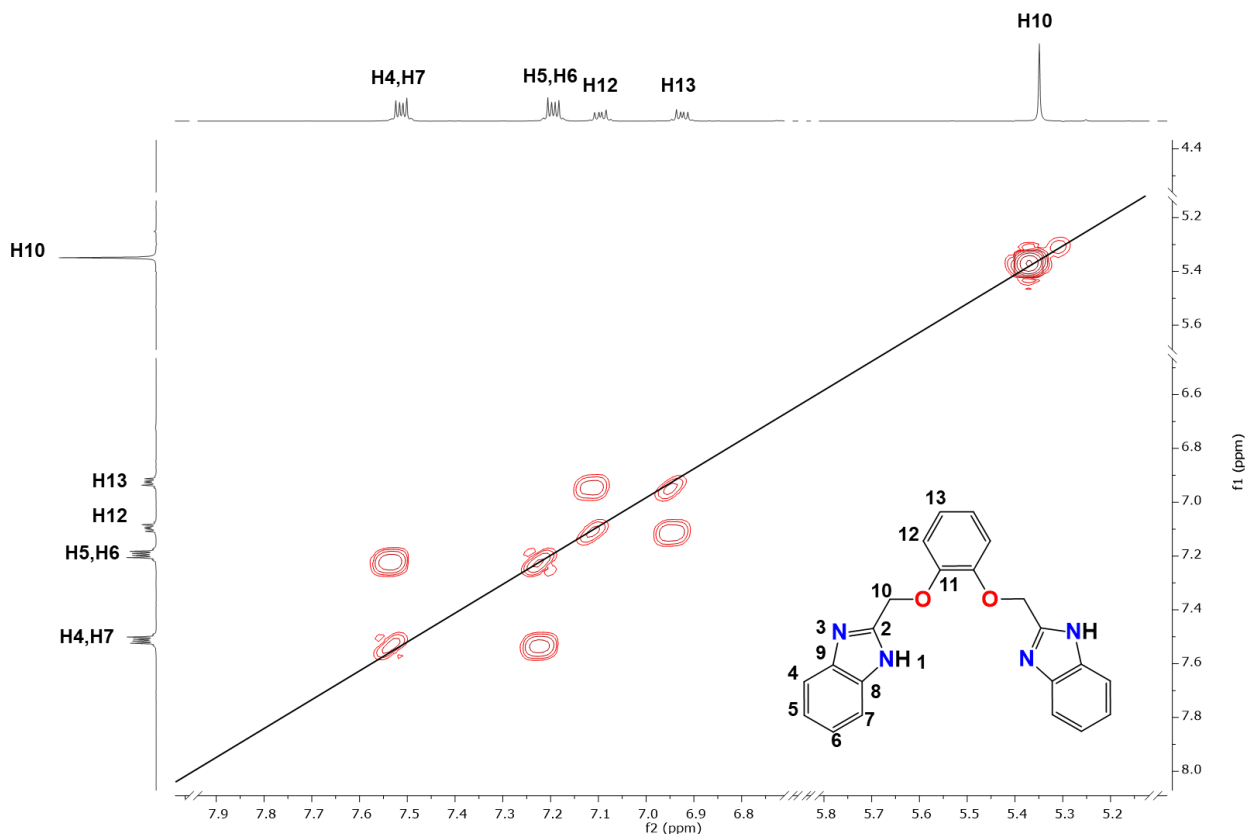


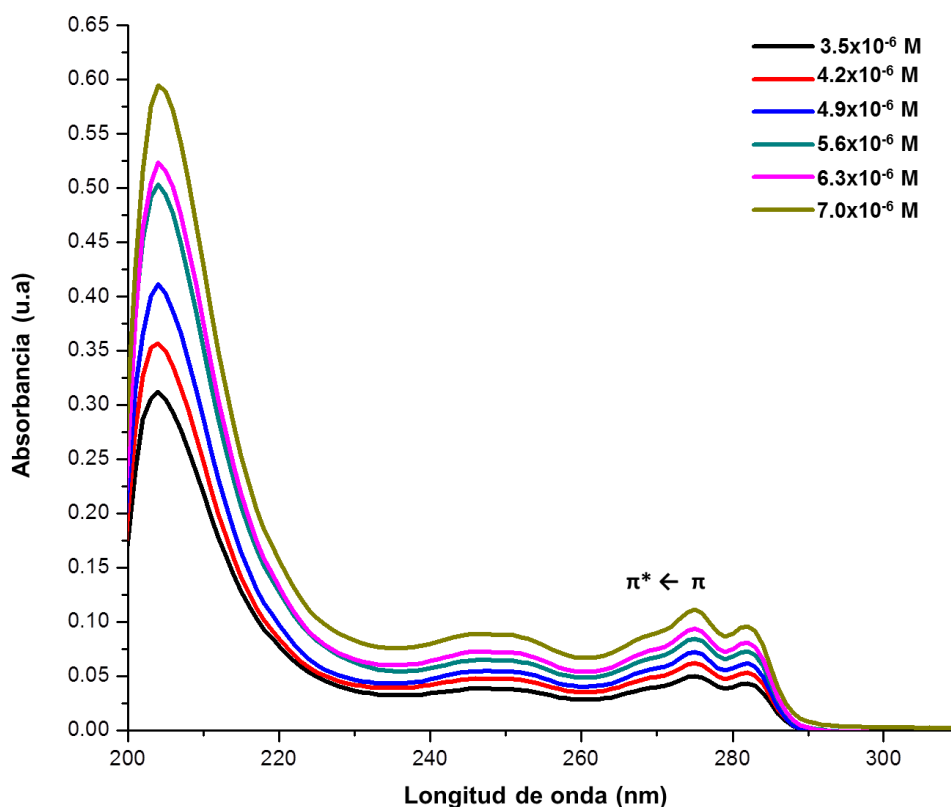
Figura 4.1.4.4. Espectro COSY para mbb en CD<sub>3</sub>OD a 600 MHz. Se observa una correlación con los protones a primeros vecinos.

Tabla 4.1.4.3. Constantes de acoplamiento (J) del espectro de RMN <sup>1</sup>H, en CD<sub>3</sub>OD a 600 MHz para el ligante mbb.

Constante de acoplamiento (J)	Valor (Hz)
<sup>3</sup> J <sub>H4-H5</sub>	9
<sup>4</sup> J <sub>H4-H6</sub>	4.8
<sup>5</sup> J <sub>H4-H7</sub>	2.4
<sup>3</sup> J <sub>H7-H6</sub>	7.2
<sup>3</sup> J <sub>H12-H13</sub>	9

#### 4.1.5.- Espectroscopia de absorción en disolución

El espectro de absorción se midió con un espectrómetro Hewlett Packard 8453 y en etanol como disolvente. Se realizaron mediciones a diferentes concentraciones (del orden  $10^{-6}$  M) para determinar los coeficientes de extinción molar (ver tabla 4.1.5.1). Se observaron 4 máximos: 204, 248, 275 y 281 nm además de un hombro en 269 nm (ver figura 4.1.5.1). Con base en cálculos computacionales usando la teoría de los funcionales de la densidad dependiente del tiempo (TD-DFT), se asignó la transición electrónica en la zona del espectro entre 270 a 290 nm a una absorción entre LUMO $\leftarrow$ HOMO cuyo carácter es del tipo  $\pi^* \leftarrow \pi$  y su coeficiente de extinción molar presenta un valor de  $12\,938\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  (los detalles con respecto al cálculo se muestran en anexos, sección 4.6.4). El ligante absorbe fuertemente en la región ultravioleta.



**Figura 4.1.5.1. Espectro de absorción para mbb en etanol a diferentes concentraciones y a temperatura ambiente. Con ayuda de cálculos TD-DFT se asignó la transición óptica tipo  $\pi^* \leftarrow \pi$  entre 270-290 nm.**



**Tabla 4.1.5.1. Bandas observadas en el espectro óptico para mbb y su coeficiente de extinción molar ( $\epsilon$ ).**

Transición	$\lambda$ (nm)	$\epsilon$ ( $M^{-1}cm^{-1}$ )
$\pi^* \leftarrow \pi$	204	82448
	248	13632
	269 (hombro)	12938
	275	16775
	281	14857

#### 4.1.6.- Comparación entre los espectros de absorción y emisión en estado sólido (*mbb*).

El espectro de absorción se obtuvo usando un espectrofotómetro Ocean Optics, con fuente tungsteno halógeno DT1000, mientras que el espectro de emisión con un espectrómetro InVia (Renishaw, Wotton-under-Edge, Gloucestershire, UK) acoplado a un microscopio de imagen (Leica, Wetzlar, Hesse, Germany).

El espectro óptico mostró un máximo de absorción centrado en 267 nm, asignado a la transición electrónica  $S_1 \leftarrow S_0$ . Dicho valor fue utilizado como longitud de onda de excitación ( $\lambda_{exc} = 267$  nm) en el espectro de emisión, en donde se observó un máximo en 408 nm ( $S_1 \rightarrow S_0$ ). El desplazamiento de Stokes (diferencia entre el máximo de absorción y emisión) es de 141 nm ( $70\,921\text{ cm}^{-1}$ ), el cual es alto tratándose de moléculas orgánicas. Lo anterior se debe un cambio significativo en la geometría del estado excitado ( $S_1$ ) comparado con el estado basal ( $S_0$ ) causando que la energía de excitación se disipe rápidamente de forma no-radiativa, disminuyendo la eficiencia del cromóforo<sup>[34]</sup>. (ver figura 4.1.6.1)

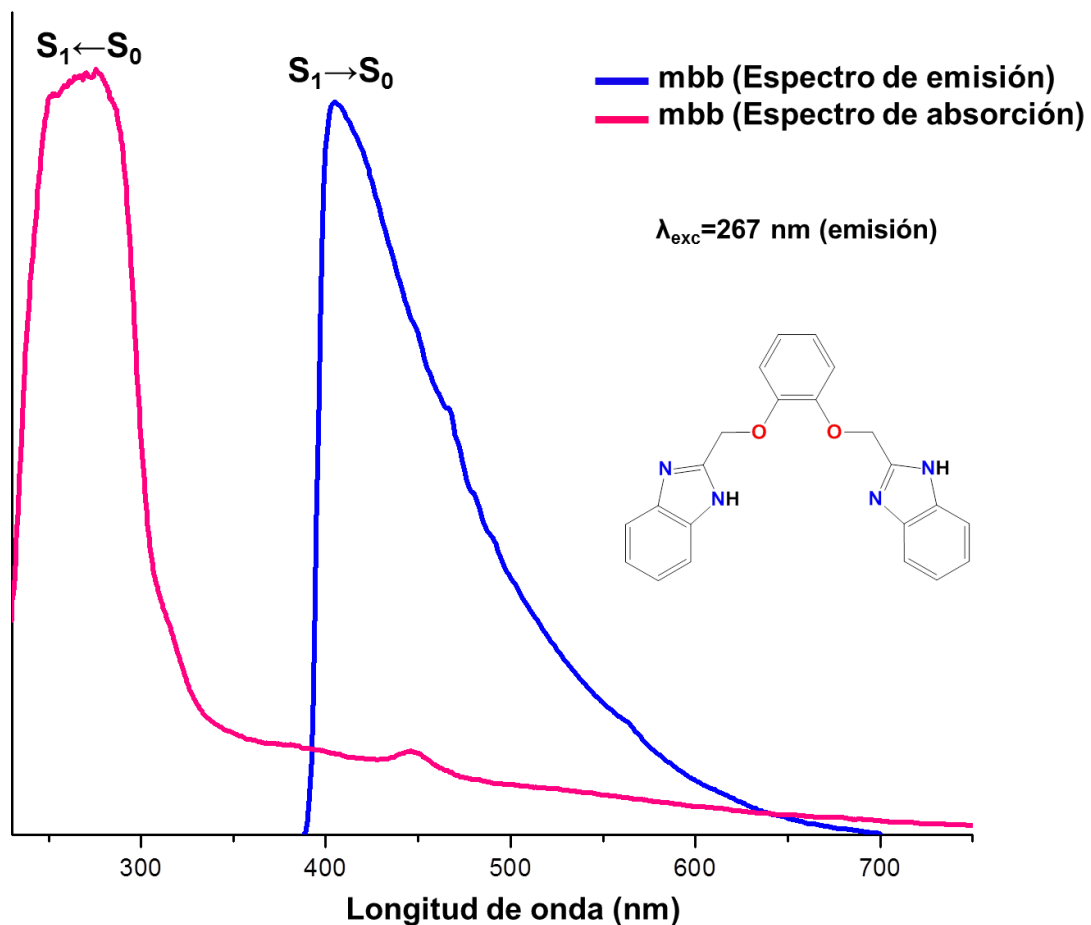


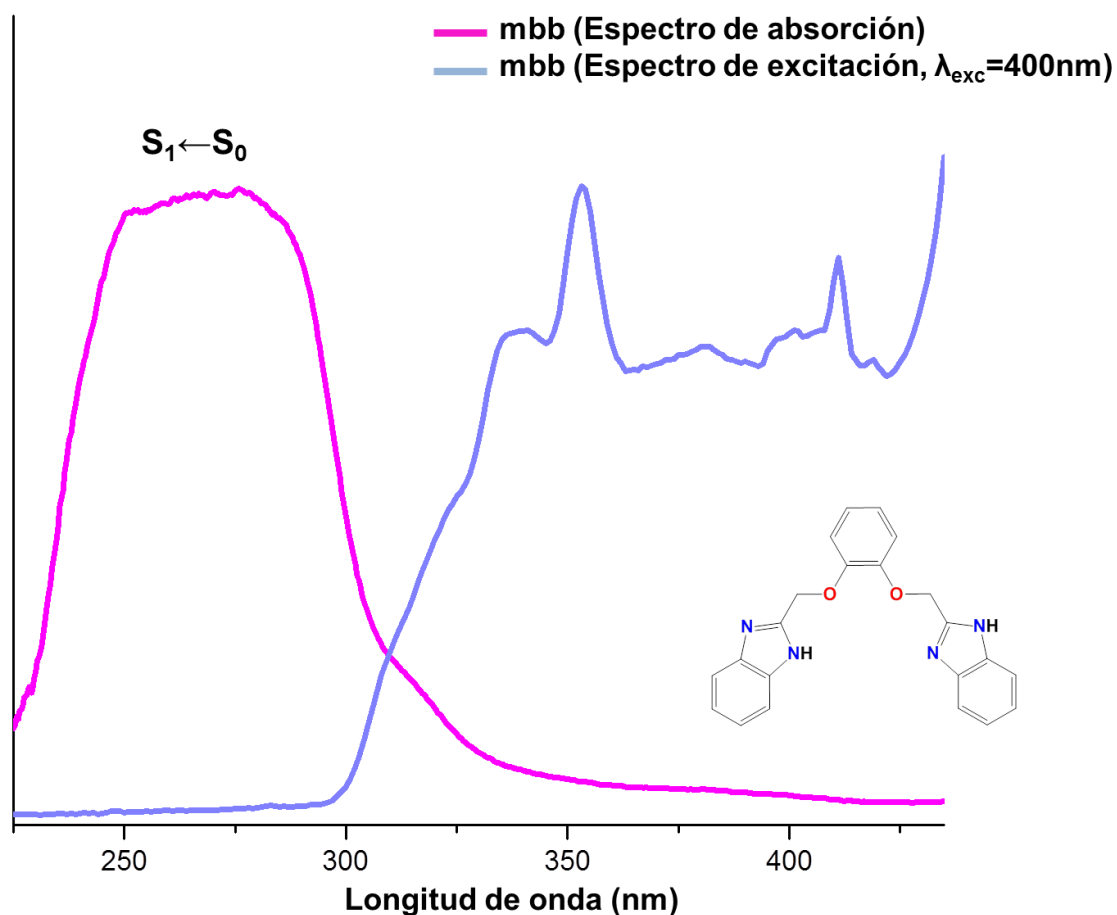
Figura 4.1.6.1. Comparación entre el espectro de absorción (rosa) y emisión (azul) en estado sólido para *mbb* a temperatura ambiente.

#### 4.1.7.- Comparación entre los espectros de absorción y excitación en estado sólido (*mbb*).

En la figura 4.1.7.1, se muestra una comparación entre el espectro de absorción y excitación (fijado a una longitud de onda de 400 nm) del ligante *mbb*. El espectro de excitación se obtuvo usando un fluorímetro Edinburgh FSL980 en el Département de Chemie en Université de Montréal, Canadá.

Teóricamente ambos espectros deben ser parecidos, aunque no siempre se sigue dicha tendencia. La diferencia se debe a un cambio en la geometría de los estados

excitados con respecto al estado basal  $S_0$  [34]. Lo anterior se explica por la facilidad de rotación, que la presencia del grupo  $CH_2$ , le confiere al grupo bencimidazol, además de la existencia de una interacción puente de hidrógeno intramolecular (ver estructura de rayos X), la cual provoca una distorsión en la planaridad del compuesto. El espectro de excitación mostró 2 máximos en 353 y 411 nm.



**Figura 4.1.7.1. Comparación entre el espectro de absorción y excitación ( $\lambda_{exc}= 400$  nm) en estado sólido para *mbb* a temperatura ambiente.**

#### 4.1.8.- Determinación estructural de rayos X de monocristal.

La estructura de rayos X de **mbb** se determinó usando un difractómetro Bruker Smart Apex CCD 01-670-03 a 150 K. El ligante cristalizó en forma de macla mediante evaporación lenta en metanol. La celda unitaria pertenece al sistema cristalino triclinico con un arreglo espacial P-1. Sin embargo, el parámetro R es de 0.0892, considerándose un valor alto. En tabla 4.1.8.1 se resumen los parámetros cristalográficos experimentales.

La distancia entre los átomos N(3) y N(21), que conecta ambos grupos bencimidazólicos, es de 2.9 Å y el ángulo entre N(3)-H-N(21) es de 164.5°(ver figura 4.1.8.1). Dichos valores corresponden a un puente de hidrógeno intramolecular de fuerza media, el cual provocó una distorsión en la planaridad del ligante <sup>[34]</sup>. Lo anterior se ve reflejado por la diferencia entre los ángulos que relacionan los átomos (C(16)-C(17)-O(18)) - (C(17)-O(18)-C(19)) cuyo valor es cercano a cero (0.58°), mientras que en el segundo bencimidazol (C(13)-C(12)-O(11)) - (C(12)-O(11)-C(10)) es de 121.57°(ver figura 4.1.8.2) lo cual sugiere un giro en uno de los fragmentos para favorecer la interacción.

**Tabla 4.1.8.1. Condiciones y parámetros cristalográficos experimentales del ligante mbb.**

Compuesto	mbb
Fórmula empírica	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
Peso molecular	370.4 g/mol
Temperatura de colección	150(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Parámetros de celda unitaria	a=7.720(3) Å b=14.046(5) Å c=17.842(7) Å α=69.934(6)° β=79.973(6)° γ=78.852(6)°
Grupo espacial	P-1
Volumen	1770.7(11) Å <sup>3</sup>
Z	4
Z'	2
Densidad	1.389 mg/cm <sup>3</sup>
Coeficiente de absorción	0.092 mm <sup>-1</sup>
F(000)	776
Intervalo θ	1.223 a 25.027°
Reflexiones colectadas	22571
Reflexiones independientes	6246 [R(int)=0.1239]
Completado a θ =25.027°	99.8%
Corrección por absorción	Analítica
Max. y min. de transmisión	0.9448 y 0.4702
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Datos/restricciones/parámetros	6246 / 1 / 513
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.010
Índices finales R [I>2σ(I)]	R1 = 0.0892 , wR2=0.2140
Índices R (todos los datos)	R1=0.1770, wR2=0.2700
Largest diff. peak and hole	0.449 y -0.329 e. Å <sup>-3</sup>

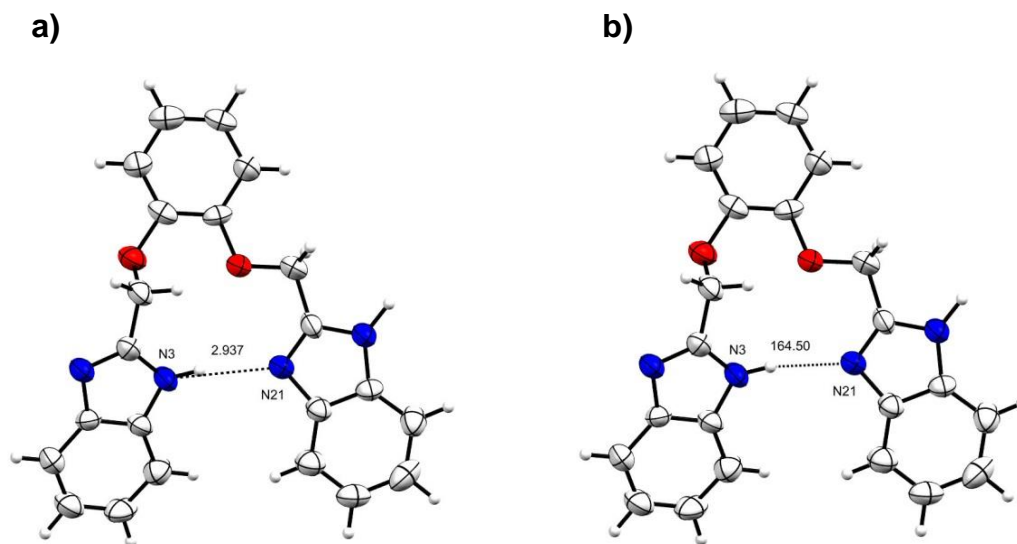


Figura 4.1.8.1. a) Distancia entre los átomos N(3) y N(21) (2.937Å) y b) ángulo entre N(3)-H-N(21) (164.5°). Ambos valores se clasifican dentro de un puente de hidrógeno de fuerza media.

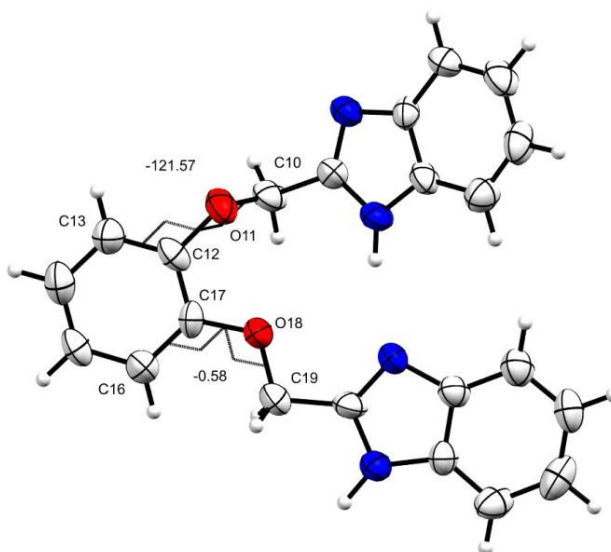


Figura 4.1.8.2. a) Diferencia entre los ángulos (C(16)-C(17)-O(18)) - (C(17)-O(18)-C(19)) y (C(13)-C(12)-O(11)) - (C(12)-O(11)-C(10)). El valor de 121.57° se debe a una distorsión en el fragmento bencimidazólico (pérdida de planaridad) a causa de una interacción tipo puente de hidrógeno intramolecular.

## 4.2.- Caracterización estructural y estudio de las propiedades luminiscentes de los compuestos de coordinación

### 4.2.1.- Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

Los espectros FT-IR se obtuvieron por la técnica de reflectancia total atenuada (ATR-FTIR) y presentan la misma forma en todos los compuestos (isoestructurales). Dichos espectros se obtuvieron usando un equipo FTIR/FIR spectrum 400 marca Perkin-Elmer.

En la figura 4.2.1.1, se muestra el espectro de infrarrojo para  $[\text{Tb}(\text{mbb})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)$  cuyas vibraciones:  $\nu$  N-H ,  $\nu$  C=N y  $\nu$  Ar-O-C están desplazadas hacia menor energía en comparación con el ligante libre (a excepción de  $\nu$  N-H, debido a la pérdida del equilibrio tautomérico) lo cual corrobora la coordinación tetradentada por átomos de O y N (ver tabla 4.2.1.1).

Adicionalmente, se observa la aparición de nuevas bandas debido a la presencia tanto de nitratos coordinados, así como un contraión. La diferencia de energía entre  $\nu_a$  (O=N-O) y  $\nu_s$  (O=N-O) sugiere la unión bidentada de  $\text{NO}_3^-$  (ver tabla 4.2.1.2)<sup>[32]</sup>.

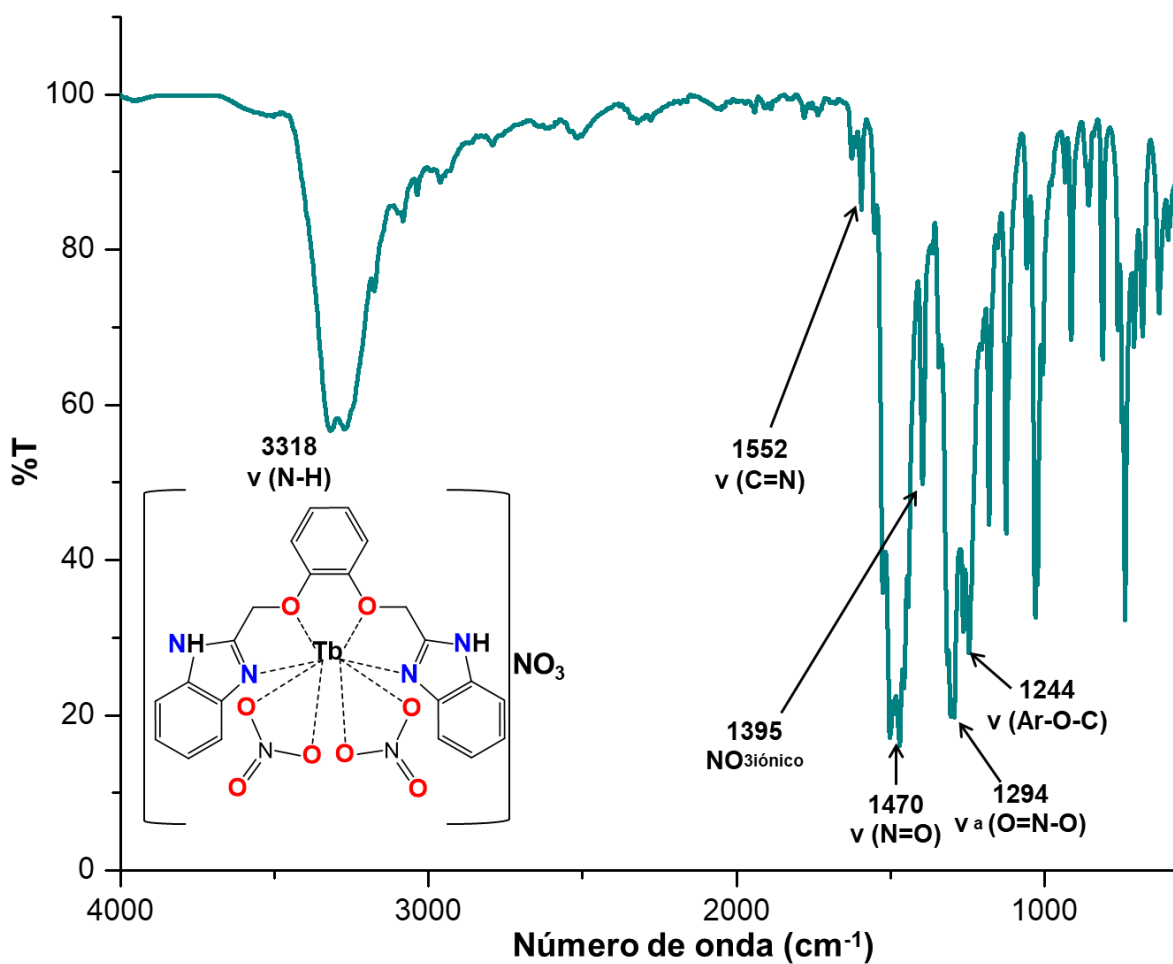


Figura 4.2.1.1. Espectro de ATR-FTIR del compuesto  $[Tb(mbb)(NO_3)_2](NO_3)$  a temperatura ambiente.

Tabla 4.2.1.1. Comparación entre las vibraciones del ligante en su forma libre y en los compuestos de coordinación a temperatura ambiente.

Compuesto	Vibración		
	$\nu$ (N-H)	$\nu$ (C=N)	$\nu$ (Ar-O-C)
<b>mbb</b>	3057	1567	1255
$[La(mbb)(NO_3)_2](NO_3) \bullet 4H_2O$	3259	1551	1245
$[Ce(mbb)(NO_3)_2](NO_3)$	3320	1547	1240
$[Pr(mbb)(NO_3)_2](NO_3) \bullet 0.5(MeCN)(H_2O)$	3322	1547	1240
$[Nd(mbb)(NO_3)_2](NO_3) \bullet (MeCN)(H_2O)$	3337	1548	1241
$[Sm(mbb)(NO_3)_2](NO_3) \bullet 0.5(MeCN)(H_2O)$	3316	1550	1243



[Eu( <b>mbb</b> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )•0.5(MeCN)	3318	1551	1243
[Gd( <b>mbb</b> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )•0.5(MeCN)	3318	1551	1243
[Tb( <b>mbb</b> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )	3318	1552	1244
[Dy( <b>mbb</b> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )•2(MeCN)(EtOH)	3316	1552	1244
[Ho( <b>mbb</b> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) •0.5H <sub>2</sub> O	3315	1552	1245
[Er( <b>mbb</b> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) •H <sub>2</sub> O	3318	1553	1246
[Tm( <b>mbb</b> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )•1.3(MeCN)	3318	1554	1249
[Yb( <b>mbb</b> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )•H <sub>2</sub> O	3314	1554	1249
[Lu( <b>mbb</b> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )•7H <sub>2</sub> O	3476	1557	1252

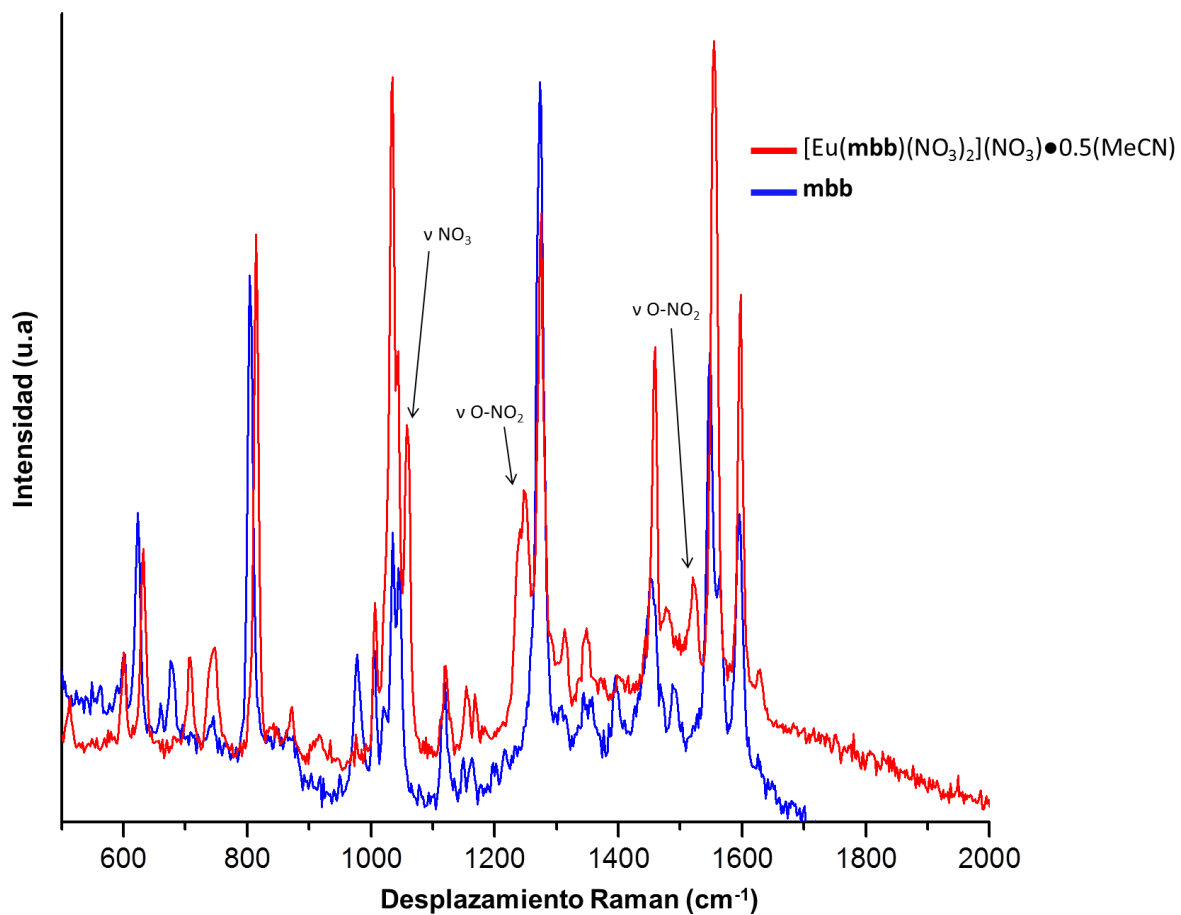
**Tabla 4.2.1.2. Vibraciones de los iones nitratos bidentados y como contraiones en los compuestos de coordinación.**

Compuesto	Vibración				
	$\nu_1$ (N=O)	$\nu_a$ (O=N-O)	$\nu_s$ (O=N-O)	$\Delta\nu$	$\nu$ (NO <sub>3</sub> ) Iónico
[La( <b>mbb</b> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )•4H <sub>2</sub> O	1474	1022	908	114	1321
[Ce( <b>mbb</b> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )	1467	1286	1177	109	1394
[Pr( <b>mbb</b> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )•0.5(MeCN)(H <sub>2</sub> O)	1454	1286	1177	109	1394
[Nd( <b>mbb</b> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )•(MeCN)(H <sub>2</sub> O)	1455	1288	1178	110	1394
[Sm( <b>mbb</b> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )•0.5(MeCN)(H <sub>2</sub> O)	1469	1291	1179	112	1395
[Eu( <b>mbb</b> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )•0.5(MeCN)	1470	1292	1179	113	1394
[Gd( <b>mbb</b> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )•0.5(MeCN)	1469	1293	1179	114	1395
[Tb( <b>mbb</b> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )	1470	1294	1180	114	1395
[Dy( <b>mbb</b> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )•2(MeCN)(EtOH)	1471	1295	1180	115	1395
[Ho( <b>mbb</b> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) •0.5H <sub>2</sub> O	1471	1296	1181	115	1396
[Er( <b>mbb</b> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) •H <sub>2</sub> O	1472	1297	1181	116	1395
[Tm( <b>mbb</b> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )•1.3(MeCN)	1474	1299	1183	116	1396
[Yb( <b>mbb</b> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )•H <sub>2</sub> O	1474	1025	913	112	1397
[Lu( <b>mbb</b> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )•7H <sub>2</sub> O	1477	1283	1190	93	1373

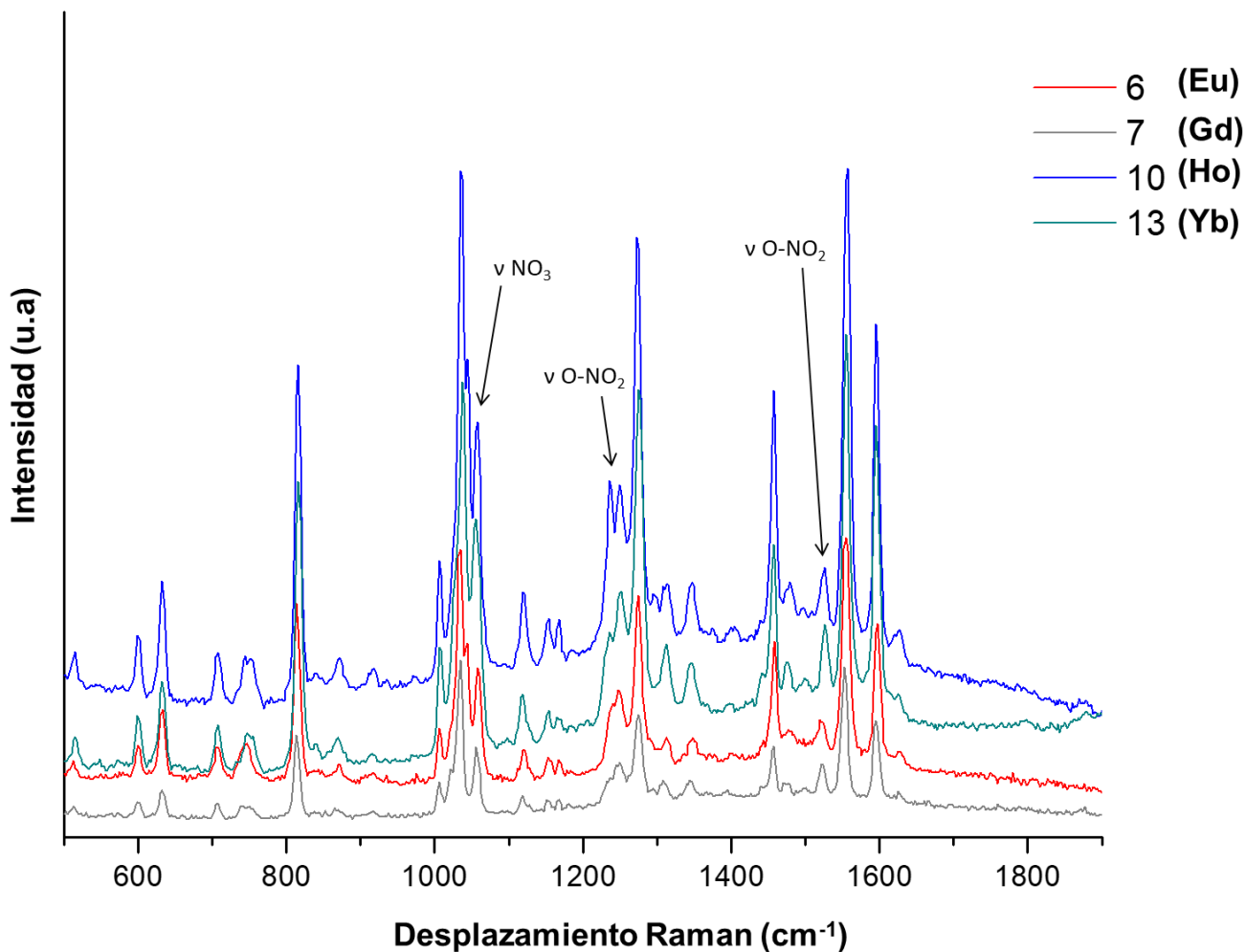
#### 4.2.2.- Espectroscopia Raman

Los espectros Raman fueron medidos con un espectrómetro con  $\lambda_{exc}=785$  nm. InVia (Renishaw, Wotton-under-Edge, Gloucestershire, UK) acoplado a un microscopio de imagen (Leica, Wetzlar, Hesse, Germany). En la figura 4.2.2.2, se comparan los espectros de cada compuesto, los cuales son similares entre sí, concluyendo que son isoestructurales. Sin embargo, para Nd y Tm se observaron transiciones electrónicas que enmascararon la dispersión Raman (ver figuras 4.2.2.3 y 4.2.2.4).

La aparición de nuevas bandas en  $1521$ ,  $1248$   $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  O-NO<sub>2</sub>) y  $1058$   $\text{cm}^{-1}$  (NO<sub>3</sub>) (ver figura 4.2.2.1), se deben a la presencia de iones nitrato. Cabe mencionar que en la zona de  $150$  a  $450$   $\text{cm}^{-1}$ , es posible encontrar la vibración correspondiente al enlace  $\nu$  Ln-O, sin embargo, dicho valor se encuentra fuera del intervalo del equipo.



**Figura 4.2.2.1. Comparación entre los espectros Raman normalizados para [Eu(*mbb*)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>) y el ligante *mbb* a TA con λ<sub>exc</sub>=785 nm. Se observó la aparición de nuevas vibraciones (en fase) asignadas a los iones NO<sub>3</sub><sup>-</sup> dentro de la esfera de coordinación.**



**Figura 4.2.2.2. Espectros Raman normalizados a TA con  $\lambda_{exc}=785$  nm para los compuestos de Eu (6), Gd (7), Ho (10) e Yb (13). Todos son isoestructurales.**

El efecto de la fluorescencia de *mbb*, dió como resultado un ensanchamiento sobre la línea base (ver anexos).

Referente a los compuestos de Tm y Nd, la potencia del láser fue adecuada para promover transiciones electrónicas. Para conocer los estados involucrados en la luminiscencia, se sustrajo la dispersión Raman de la fuente de excitación ( $\lambda=785$  nm) y se encontró que corresponden a  $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$  para  $Tm^{3+}$  y  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$  en  $Nd^{3+}$ .

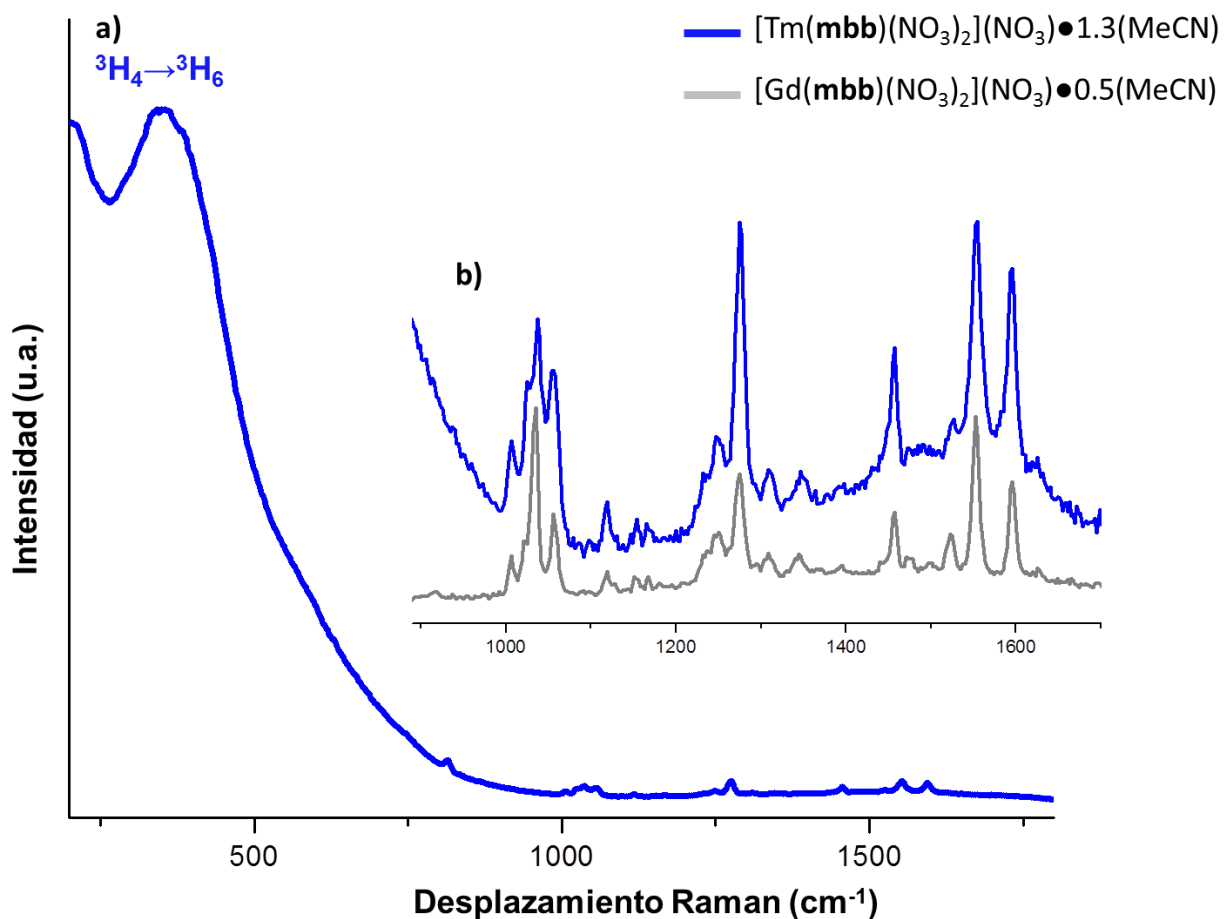


Figura 4.2.2.3. a) Espectro Raman para el compuesto de tulio a TA y con  $\lambda_{\text{exc}}=785$  nm. b) Comparación entre los espectros de tulio y gadolinio. A pesar de que la dispersión Raman es enmascarada por la luminiscencia del metal ( ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ , 800 nm), es posible observar vibraciones débiles que coinciden con las de gadolinio.

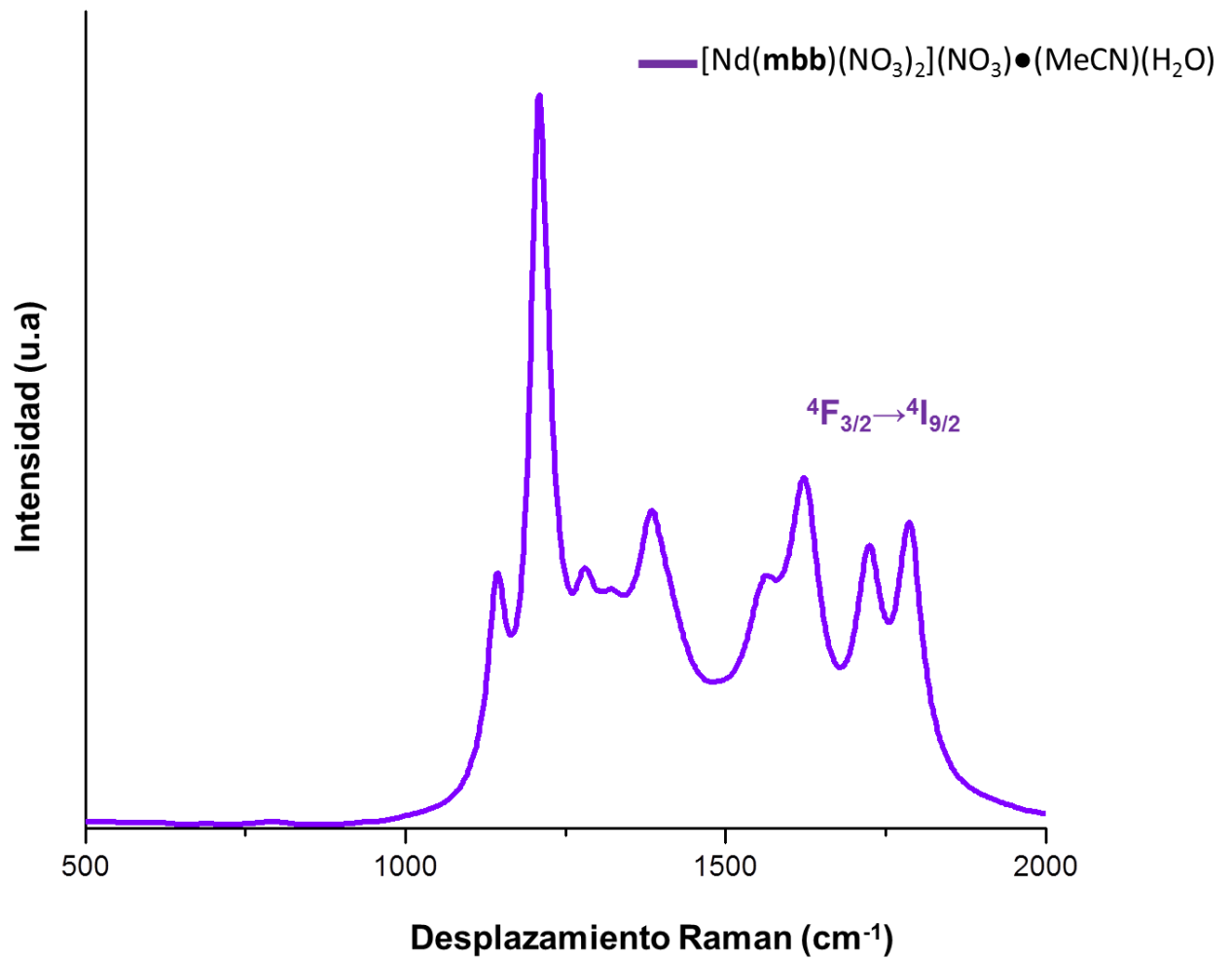


Figura 4.2.2.4. Espectro Raman del compuesto de neodimio a TA y con  $\lambda_{exc}=785$  nm. Las señales son enmascaradas por la luminiscencia del ión neodimio ( ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  (900 nm)).

#### 4.2.3.- Conductividad eléctrica y susceptibilidad magnética

Las mediciones de conductividad eléctrica se realizaron en metanol a una concentración de  $1 \times 10^{-3}$  M y a temperatura ambiente usando un Conductímetro OAKTON PC 2700. Se comparó la conductancia molar con los valores informados en la literatura (a las mismas condiciones) y, en todos los casos, corresponden a electrolitos tipo 1:1, es decir, 2 nitratos están dentro de la esfera de coordinación mientras uno es contraión <sup>[35]</sup>.

Las mediciones de susceptibilidad magnética se obtuvieron usando una balanza Sherwood Scientific Cambridge, UK. Con respecto a los momentos magnéticos efectivos, todos coinciden con los valores teóricos de cada lantánido, corroborando un número de oxidación 3+ <sup>[36]</sup>.

**Tabla 4.2.3.1. Conductancia molar ( $\Lambda_M$ ) en metanol a  $1 \times 10^{-3}$  M y a TA. Las mediciones se compararon con el valor informado para electrolitos 1:1, el cual se encuentra en 80-115  $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ . El momento magnético efectivo de obtuvo mediante el método de Gouy a TA.**

Compuesto	$\Lambda_M$ ( $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ ) exp.	$\Lambda_M$ ( $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ ) informado	$\mu_{\text{eff}}$ M.B. exp.	$\mu_{\text{eff}}$ M.B. cal.
[La(mbb)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )•4H <sub>2</sub> O	-	80-115	-	0
[Ce(mbb)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )	73.37	80-115	2.23	2.3-2.5
[Pr(mbb)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )•0.5(MeCN)(H <sub>2</sub> O)	72.65	80-115	3.41	3.4-3.6
[Nd(mbb)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )•(MeCN)(H <sub>2</sub> O)	75.9	80-115	3.48	3.5-3.6
[Sm(mbb)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )•0.5(MeCN)(H <sub>2</sub> O)	80.6	80-115	1.57	1.4-1.7
[Eu(mbb)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )•0.5(MeCN)	92.4	80-115	3.1	3.3-3.5
[Gd(mbb)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )•0.5(MeCN)	89.3	80-115	7.5	7.9-8.0
[Tb(mbb)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )	94.8	80-115	9.9	9.5-9.8
[Dy(mbb)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )•2(MeCN)(EtOH)	93.3	80-115	11.4	10.4-10.6
[Ho(mbb)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )•0.5H <sub>2</sub> O	82.7	80-115	10.32	10.4-10.7

[Er( <b>mbb</b> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )•H <sub>2</sub> O	73.12	80-115	9.22	9.4-9.6
[Tm( <b>mbb</b> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )•7H <sub>2</sub> O	61.39	80-115	7.26	7.1-7.6
[Yb( <b>mbb</b> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )•4H <sub>2</sub> O	-	80-115	-	4.3-4.9
[Lu( <b>mbb</b> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )•4H <sub>2</sub> O	64.19	80-115	-	0

#### 4.2.4.- Espectroscopia de absorción en estado sólido

Los espectros de absorción fueron medidos usando un espectrómetro Ocean Optics con una fuente de tungsteno halógeno modelo DT1000, en estado sólido a temperatura ambiente. Todos los compuestos presentaron un máximo de absorción centrado en **263 nm** atribuido a la transición **S<sub>1</sub>←S<sub>0</sub>** de **mbb**. En la tabla 4.2.4.1, se resumen las bandas observadas para cada compuesto. En el caso de Ce<sup>3+</sup> y Eu<sup>3+</sup>, debido a sus configuraciones electrónicas ([Xe]4f<sup>1</sup> y [Xe]4f<sup>6</sup>), fue posible observar transferencias de carga metal-ligante (MLCT) y ligante-metal (LMCT).<sup>[37,38,39,40,41,42,43]</sup>

**Tabla 4.2.4.1. Resumen de las transiciones ópticas observadas en los espectros de los compuestos de Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Ho, Er, Tm y Lu en estado sólido. Todos mostraron un máximo de absorción centrado en 263 nm.**

Compuesto	Transiciones	λ(nm)
[Ce( <b>mbb</b> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )	MLCT	332
[Pr( <b>mbb</b> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )•0.5(MeCN)(H <sub>2</sub> O)	<sup>3</sup> P <sub>2</sub> ← <sup>3</sup> H <sub>4</sub>	445
	<sup>1</sup> I <sub>6</sub> + <sup>3</sup> P <sub>1</sub> ← <sup>3</sup> H <sub>4</sub>	468
	<sup>1</sup> D <sub>2</sub> ← <sup>3</sup> H <sub>4</sub>	597
[Nd( <b>mbb</b> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )•(MeCN)(H <sub>2</sub> O)	<sup>4</sup> D <sub>1/2</sub> , <sup>2</sup> I <sub>11/2</sub> , <sup>4</sup> D <sub>5/2</sub> , <sup>4</sup> D <sub>3/2</sub> ← <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	354
	<sup>4</sup> G <sub>9/2</sub> , <sup>4</sup> G <sub>7/2</sub> , <sup>3</sup> K <sub>13/2</sub> ← <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	518
	<sup>4</sup> G <sub>5/2</sub> , <sup>2</sup> G <sub>7/2</sub> ← <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	580
	<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> ← <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	676
	<sup>4</sup> F <sub>7/2</sub> , <sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> ← <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	738
	<sup>2</sup> H <sub>9/2</sub> , <sup>4</sup> F <sub>5/2</sub> ← <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	797
	<sup>2</sup> H <sub>11/2</sub> ← <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	626



[Sm( <b>mbb</b> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )•0.5(MeCN)(H <sub>2</sub> O)	<sup>3</sup> H <sub>7/2</sub> ← <sup>6</sup> H <sub>5/2</sub>	343
	<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> + <sup>4</sup> D <sub>5/2</sub> ← <sup>6</sup> H <sub>5/2</sub>	362
	<sup>6</sup> P <sub>7/2</sub> ← <sup>6</sup> H <sub>5/2</sub>	374
	<sup>4</sup> K <sub>11/2</sub> ← <sup>6</sup> H <sub>5/2</sub>	404
	<sup>4</sup> G <sub>7/2</sub> ← <sup>6</sup> H <sub>5/2</sub>	478
[Eu( <b>mbb</b> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )•0.5(MeCN)	LMCT	349
[Dy( <b>mbb</b> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )•2(MeCN)(EtOH)	<sup>6</sup> P <sub>7/2</sub> ← <sup>6</sup> H <sub>15/2</sub>	350
	<sup>4</sup> D <sub>3/2</sub> + <sup>6</sup> P <sub>5/2</sub> ← <sup>6</sup> H <sub>15/2</sub>	364
	<sup>4</sup> K <sub>17/2</sub> + <sup>4</sup> F <sub>7/2</sub> ← <sup>6</sup> H <sub>15/2</sub>	388
	<sup>6</sup> F <sub>3/2</sub> ← <sup>6</sup> H <sub>15/2</sub>	758
	<sup>6</sup> F <sub>5/2</sub> ← <sup>6</sup> H <sub>15/2</sub>	808
[Ho( <b>mbb</b> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )•0.5H <sub>2</sub> O	<sup>3</sup> H <sub>6</sub> ← <sup>5</sup> I <sub>8</sub>	358
	<sup>5</sup> G <sub>5</sub> ← <sup>5</sup> I <sub>8</sub>	415
	<sup>5</sup> F <sub>1</sub> + <sup>5</sup> G <sub>6</sub> ← <sup>5</sup> I <sub>8</sub>	451
	<sup>5</sup> F <sub>2</sub> + <sup>3</sup> K <sub>8</sub> ← <sup>5</sup> I <sub>8</sub>	481
	<sup>5</sup> F <sub>3</sub> ← <sup>5</sup> I <sub>8</sub>	536
	<sup>5</sup> F <sub>4</sub> + <sup>5</sup> S <sub>2</sub> ← <sup>5</sup> I <sub>8</sub>	643
[Er( <b>mbb</b> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )•H <sub>2</sub> O	<sup>4</sup> G <sub>11/2</sub> ← <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	377
	<sup>4</sup> F <sub>5/2</sub> ← <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	446
	<sup>4</sup> F <sub>7/2</sub> ← <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	484
	<sup>2</sup> H <sub>11/2</sub> ← <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	520
	<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> ← <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	651
[Tm( <b>mbb</b> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )•1.3(MeCN)	<sup>1</sup> G <sub>4</sub> ← <sup>3</sup> H <sub>6</sub>	407
	<sup>3</sup> H <sub>4</sub> ← <sup>3</sup> H <sub>6</sub>	800
	<sup>3</sup> F <sub>3</sub> + <sup>4</sup> F <sub>2</sub> ← <sup>3</sup> H <sub>6</sub>	690
[Lu( <b>mbb</b> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )•7H <sub>2</sub> O	a <sub>2u</sub> ←e <sub>g</sub>	400

#### 4.2.5.- Espectroscopia de emisión en estado sólido, determinación de tiempos de vida y rendimientos cuánticos absolutos.

Todos los espectros de luminiscencia fueron medidos con un espectrofotómetro InVia (Renishaw, Gloucestershire, UK) acoplado a un microscopio de imagen (Leica, Wetzlar, Hesse, Germany) y un láser de 488 nm. Los tiempos de vida se midieron con un espectrómetro Perkin-Elmer LS55, usando modo fosforescencia para evitar interferencias del ligante y los rendimientos cuánticos con un espectrómetro Edinburgh FSL980, mediante una esfera de integración F-M01, empleando el método directo e indirecto para sólidos. La mayoría de los tiempos de vida ajustaron dentro de un modelo de decaimiento monoexponencial, a excepción del compuesto de disprosio (curva biexponencial), el cual se discutirá más adelante.

Para conocer el efecto del ligante como antena y protector de las posibles rutas de apagamiento, el estudio de las transiciones electrónicas y los parámetros que involucran (intensidad, tiempo de vida y rendimientos cuánticos) son fundamentales. En esta sección se presentan los compuestos que mostraron transiciones al ser excitados con un láser de 488 nm. En el caso de tulio, mbb no logró poblar de manera suficiente sus estados emisivos y solo se observó fluorescencia del ligante, al igual que en los compuestos de  $\text{La}^{3+}$  y  $\text{Lu}^{3+}$  (los cuales no tienen electrones  $f$  en su capa de valencia) mientras que  $\text{Gd}^{3+}$  tiene su primer estado excitado muy alto en energía, convirtiéndolo en un objetivo difícil de sensibilizar con moléculas orgánicas [4].

- **Compuesto  $[\text{Pr}(\text{mbb})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3) \cdot 0.5(\text{MeCN})(\text{H}_2\text{O})$**

Praseodimio es uno de los iones ampliamente estudiados a causa de producir el fenómeno de *quantum splitting* (el cual consiste en la generación de dos fotones en el visible por cada fotón absorbido en el ultravioleta) con una eficiencia cuántica alta [44]. Al excitar con 488 nm fue posible observar transiciones electrónicas

provenientes de dos estados emisivos diferentes:  $^3P_0$  y  $^1D_2$ . A pesar de existir transferencia de energía por parte de mbb hacia praseodimio (aumento en la intensidad de las bandas), aún es posible observar su fluorescencia sobre la línea base como proceso competitivo (ver figura 4.2.5.1) [48]. Lo anterior se debe a una posible desactivación no radiativa del estado excitado  $^3P_0$  al  $^1D_2$ , lo cual disminuyó su eficiencia de TE [44].

Las transiciones observadas son:  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$  (607 nm),  $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$  (619 nm),  $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$  (648 nm),  $^1D_2 \rightarrow ^3H_5$  (681 nm),  $^3P_0 \rightarrow ^3F_3$  (701 nm),  $^3P_0 \rightarrow ^3F_4$  (731 nm).

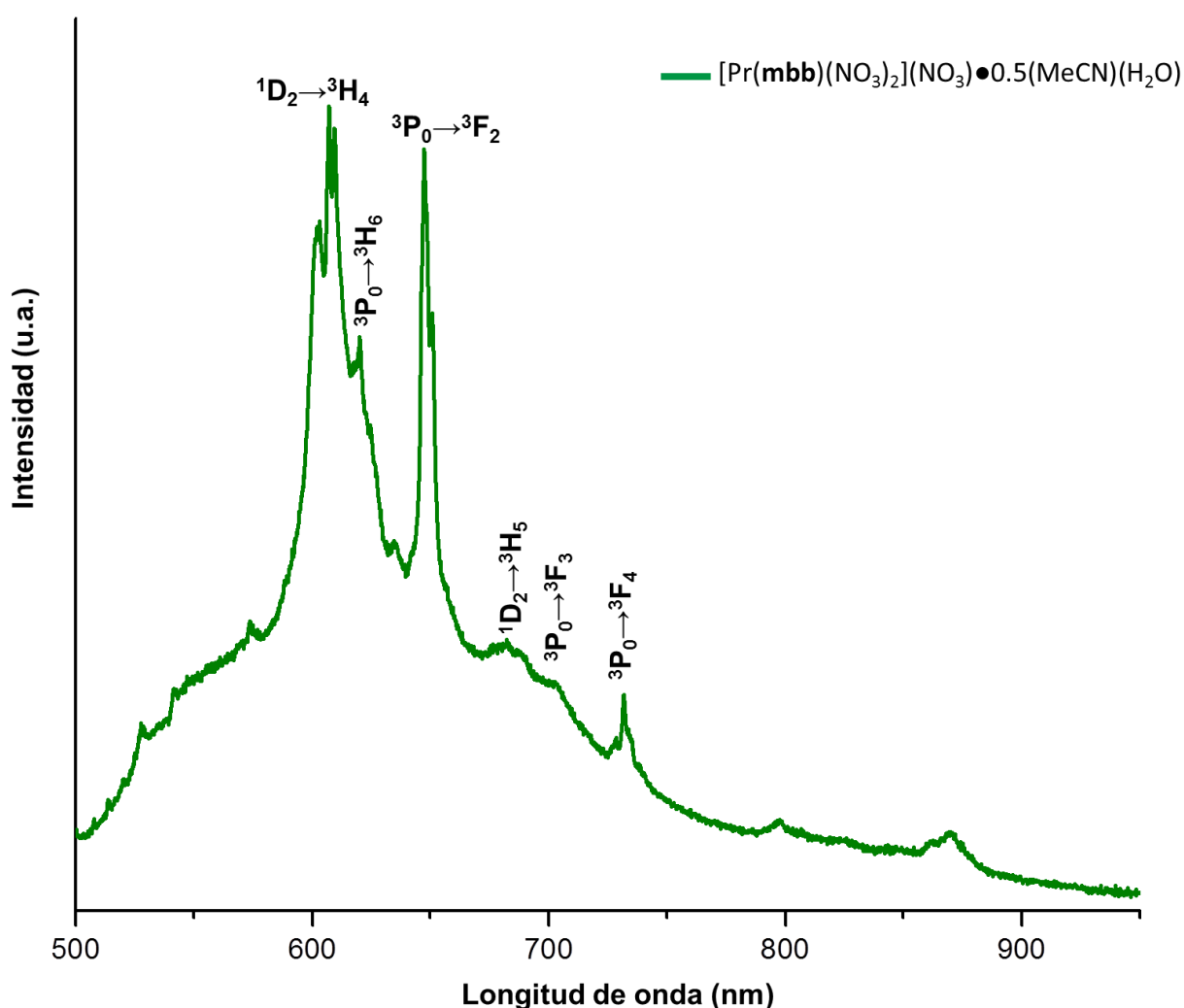


Figura 4.2.5.1. Espectro de luminiscencia para el compuesto de praseodimio a temperatura ambiente con  $\lambda_{\text{exc}}=488$  nm (láser).

Cabe mencionar que al excitar con 280 nm (utilizando un espectrómetro Edinburgh FSL980, y una lámpara de Xenon) también se observaron las transiciones del praseodimio y, de manera conjunta, la emisión del ligante disminuyó, lo cual corrobora la sensibilización del ión  $\text{Pr}^{3+}$ .

- **Compuesto  $[\text{Nd}(\text{mbb})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3) \cdot (\text{MeCN})(\text{H}_2\text{O})$**

Los compuestos de neodimio tienen una amplia aplicación en telecomunicaciones y láseres, cuya transición  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$  es utilizada para la generación de la longitud de 532 nm del láser Nd-YAG, mediante *upconversion* <sup>[41]</sup>. En la figura 4.2.5.2, se presenta el espectro de emisión de  $[\text{Nd}(\text{mbb})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)$ , donde se observa una banda desdoblada en 900 nm asignada a  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$  y, paralelamente, una disminución en la emisión del ligante. Con base en lo anterior, existe una transferencia de energía *via* intercambio electrónico (mecanismo Dexter), aunque no es eficiente.

Para los iones emisores en la región del infrarrojo, la probabilidad de desactivaciones no-radiativas es mayor, debido a que poseen un menor *band gap* (HOMO-LUMO).

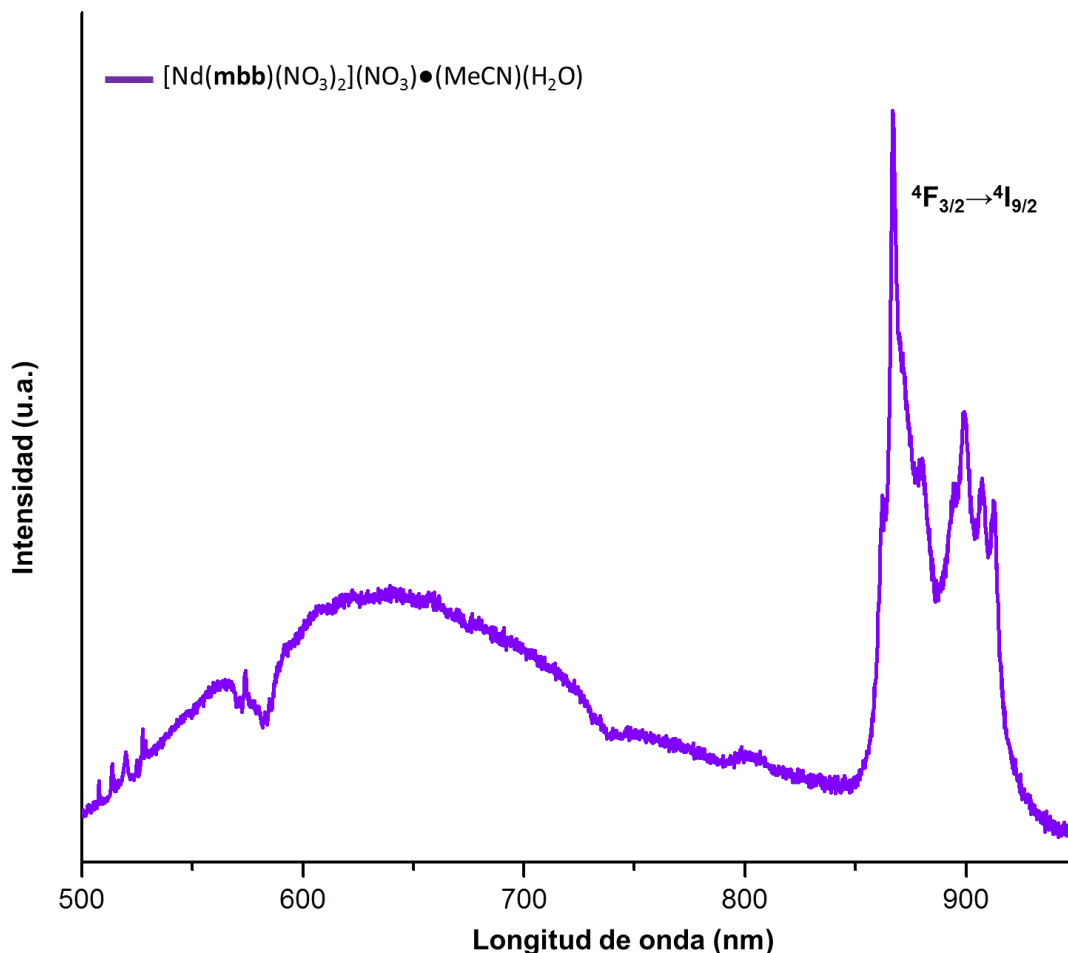


Figura 4.2.5.2. Espectro de luminiscencia para el compuesto de neodimio a temperatura ambiente con  $\lambda_{exc}=488$  nm (láser).

- **Compuesto  $[Sm(mbb)(NO_3)_2](NO_3)\cdot 0.5(MeCN)(H_2O)$**

Samario es uno de los iones que emite en la región visible, así como en infrarrojo. El espectro de luminiscencia (ver figura 4.2.5.3) mostró las transiciones:  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$  (563 nm),  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$  (597 nm),  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$  (646 nm),  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$  (706 nm),  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$  (784 nm),  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6F_{1/2}$  (873 nm),  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$  (881 nm),  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6F_{5/2}$  (902 nm),  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6F_{7/2}$  (925 nm),  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6F_{9/2}$  (1030 nm) y  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6F_{11/2}$  (1180 nm). Las últimas dos se observaron excitando con  $\lambda_{exc}=280$  nm (Edinburgh FSL980 (ver figura 4.2.5.4)).

A diferencia de praseodimio y neodimio, en el compuesto de samario la fluorescencia de mbb es despreciable, sugiriendo una transferencia de energía óptima.

Se encontró que el tiempo de vida para la transición hipersensitiva  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$  (permitida por DM), es de 0.049 ms (excitando en el máximo de absorción de mbb,  $\lambda_{exc}=290$  nm) siendo un orden de magnitud mayor que el reportado para la sal lantánida en disolución acuosa (0.003 ms, ver tabla 4.2.5.2). El rendimiento cuántico absoluto fue de 0.32%. En samario, el rendimiento cuántico más alto informado, usando compuestos orgánicos como sensibilizadores, es de 4.5%, convirtiéndose en un reto actual [45]. La aparición de  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$  (DE), sugiere que el entorno químico para el ión  $Sm^{3+}$ , es no-centrosimétrico [38].

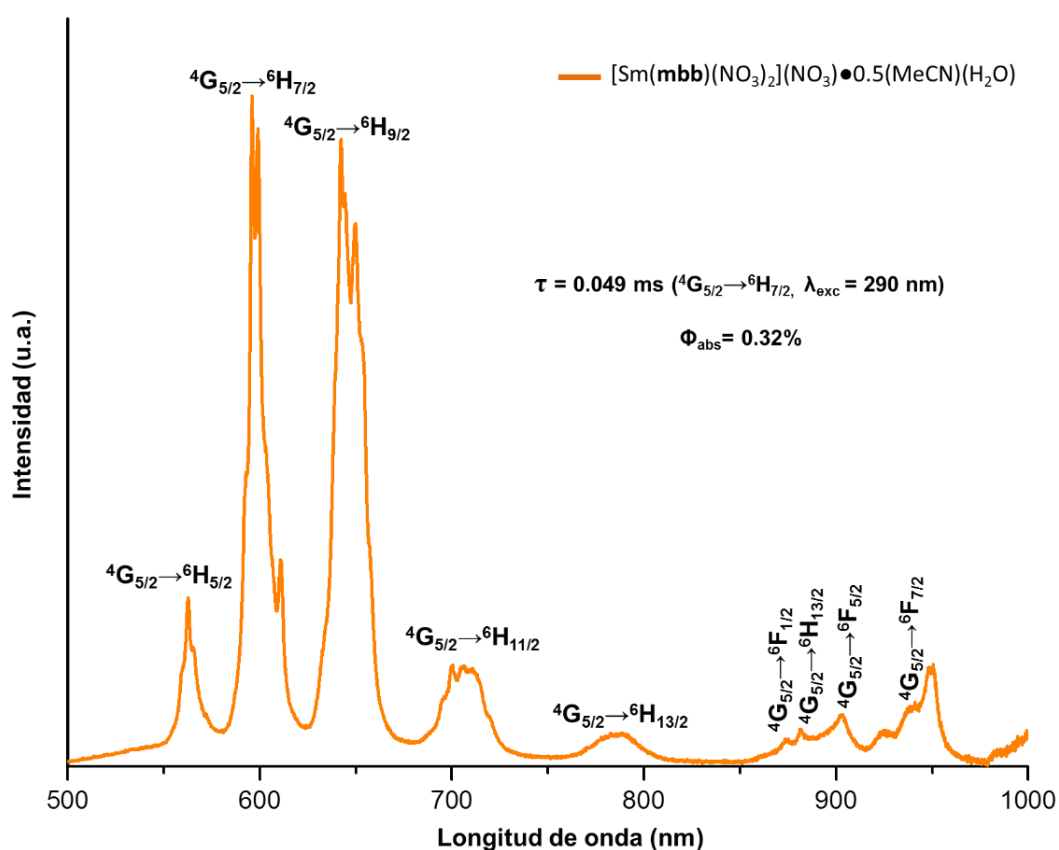


Figura 4.2.5.3. Espectro de luminiscencia del compuesto de samario a TA con  $\lambda_{exc}=488$  nm (láser).

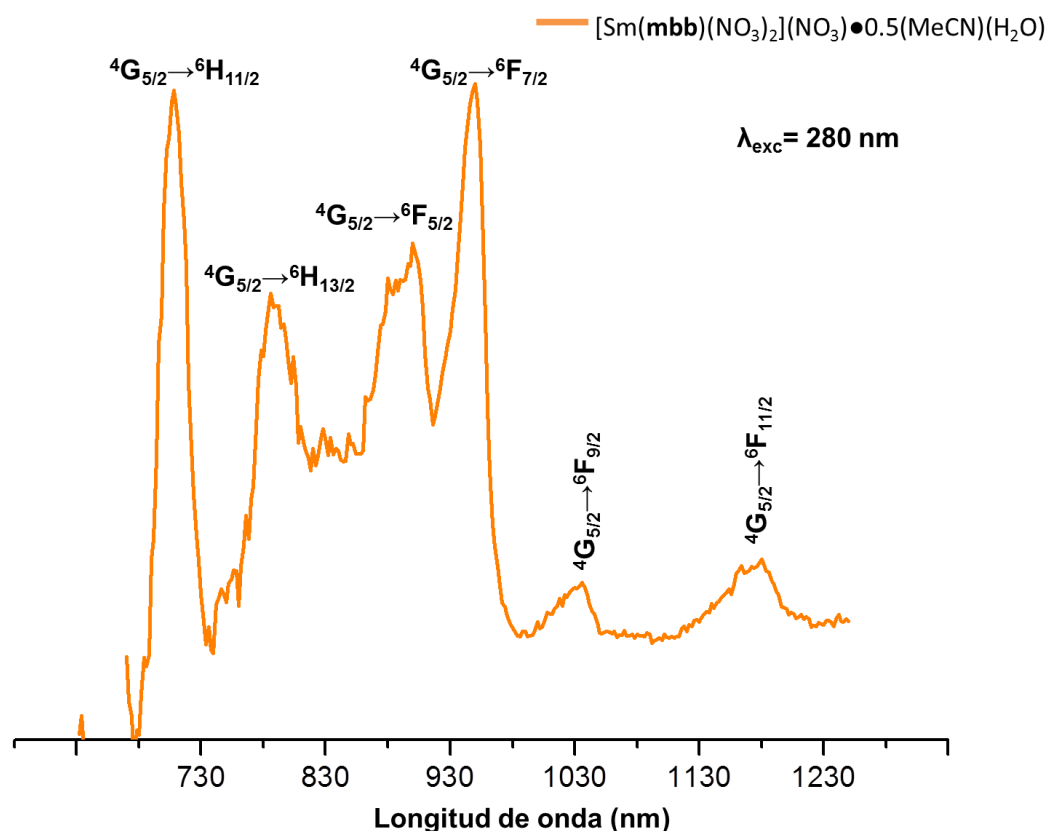


Figura 4.2.5.4. Espectro de luminiscencia para el compuesto de samario a TA con  $\lambda_{\text{exc}}=280 \text{ nm}$ , usando un espectrómetro Edinburgh FSL980 (sólo se informa la zona de interés en dónde aparecen las transiciones del infrarrojo  ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{9/2}$  (1030 nm) y  ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{11/2}$  (1180 nm).

- **Compuesto [Eu(mbb)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)•0.5(MeCN)**

Los compuestos de europio (al igual que terbio) son de los más estudiados, debido a su intensa emisión en el rojo originada por la transición  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ , la cual presenta un tiempo de vida del orden de ms. Las transiciones hipersensitivas permiten relacionar su intensidad y su desdoblamiento de campo cristalino con la geometría del ión lantánido, razón por la que se han recopilado en la literatura un gran número de compuestos, con la finalidad de predecir una relación estructura-propiedades luminiscentes <sup>[46]</sup>.

El espectro de luminiscencia (ver figura 4.2.5.5) mostró las transiciones características de dicho ión:  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  (579 nm),  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  (592 nm),  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  (617nm),  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$  (650 nm),  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$  (688 nm) y  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$  (822 nm), al ser excitado con un láser de 488 nm, las cuales tienen una resolución adecuada para observar diferentes acoplamientos J-J. El desdoblamiento de campo cristalino en  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ , indica el número de diferentes entornos químicos (debido a que los estados  ${}^5D_0$  y  ${}^7F_0$  no están degenerados) siendo, en este caso, un solo pico y por ende, un solo ambiente de coordinación <sup>[47]</sup> mientras que  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ , se encuentra triplemente degenerada y es de origen magnético (poco influenciada por el entorno) y, de acuerdo con Bünzli, está relacionada con un posible grupo puntual  $D_2$  (ortorrómbico) <sup>[47]</sup>. El hecho de que la transición hipersensitiva  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  sea la más intensa, corrobora la baja simetría del centro metálico. Adicionalmente, las transiciones  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ ,  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$  y  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$  mostraron 1, 6 y 1 picos, respectivamente (aunque las últimas dos no han sido ampliamente estudiadas, debido a la baja sensibilidad de algunos detectores en esa zona del espectro electromagnético) <sup>[48]</sup>.

El tiempo de vida para  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  fue de 0.397 ms, siendo aproximadamente 3 veces mayor que el informado en disolución acuosa (0.112 ms). Es posible observar en el espectro de absorción (ver anexo, sección 4.6.2) la existencia de un estado de transferencia de carga ligante-metal (LMCT), el cual puede desempeñar un papel como donador de energía o apagar la luminiscencia, dependiendo de su localización energética. La disminución de la fluorescencia de **mbb** sobre la línea base, además del incremento en el tiempo de vida, indican que se llevó a cabo una transferencia de energía eficiente. El rendimiento cuántico fue bajo (0.03%), lo cual sugiere la presencia de rutas de desactivación no-radiativas en el compuesto.



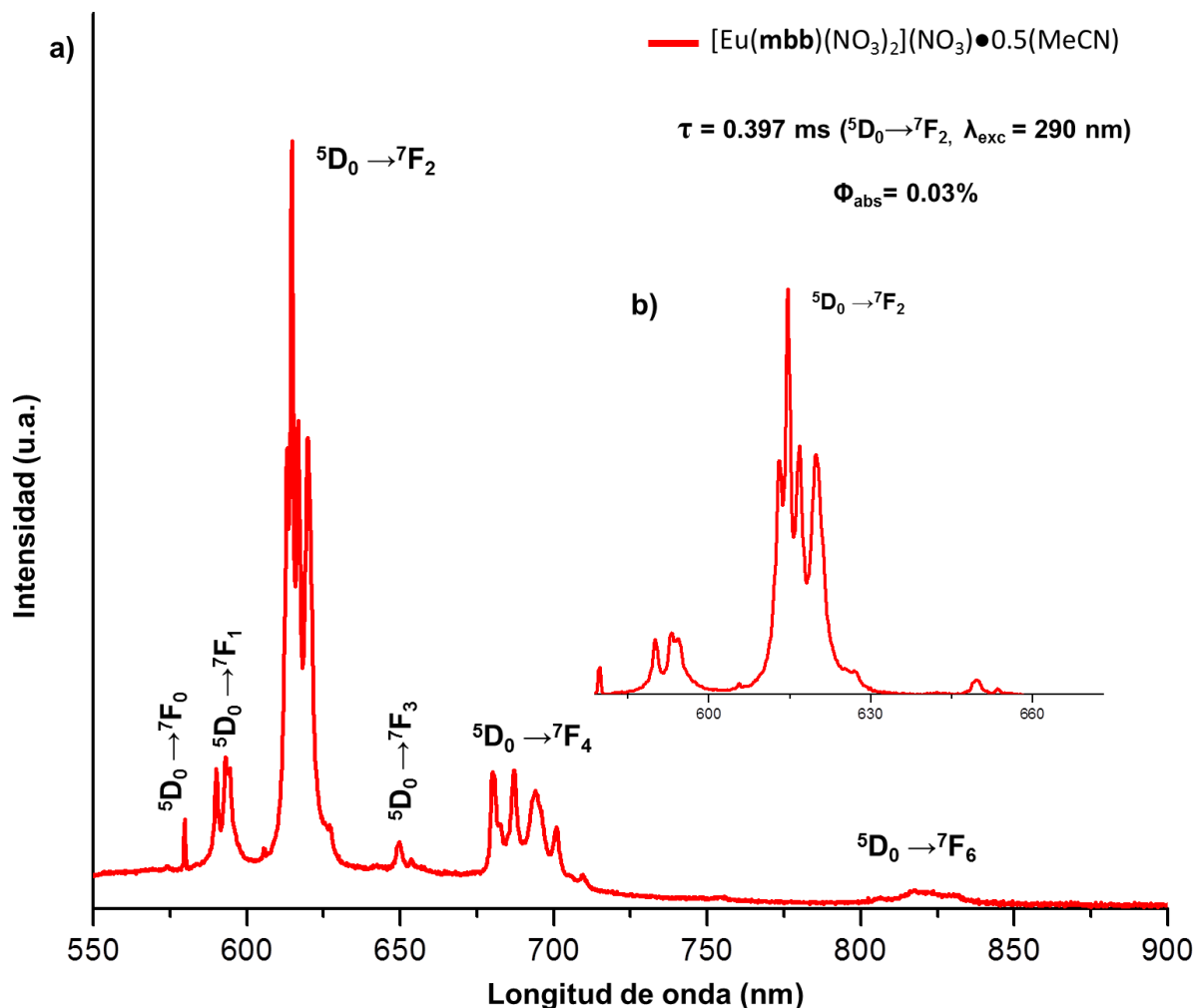


Figura 4.2.5.5. a) Espectro de luminiscencia para el compuesto de europio a TA con  $\lambda_{\text{exc}}=488 \text{ nm}$  (láser). b) Desdoblamiento de campo cristalino en la transición  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ .

- **Compuesto [Tb(mbb)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)**

Los compuestos de terbio son muy estudiados debido a su intensa emisión en el verde, ocasionada por la transición hipersensitiva  ${}^4\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$  (545 nm). Al excitar con 488 nm, se promovieron las siguientes transiciones:  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$  (545 nm),  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_4$  (585 nm),  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_3$  (622 nm),  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  (647 nm),  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  (653 nm) (ver figura 4.2.5.6). El desdoblamiento en las bandas se atribuye a la baja simetría del

centro metálico. No se observó  ${}^4D_4 \rightarrow {}^7F_6$ , ya que su posición se encuentra fuera del intervalo del equipo.

A medida que se incrementa la fosforescencia de terbio, la emisión del ligante es despreciable, a causa de una transferencia de energía, cuyo efecto provocó el aumento del tiempo de vida para  ${}^4D_4 \rightarrow {}^7F_5$  (1.47 ms), el cual fue un orden de magnitud mayor en comparación con la sal en disolución acuosa (0.442 ms). El rendimiento cuántico absoluto determinado excitando en  $\lambda_{exc}=290$  nm, fue de 0.93%, aunque se han reportado valores más grandes en bencimidazoles (alrededor de 80%).

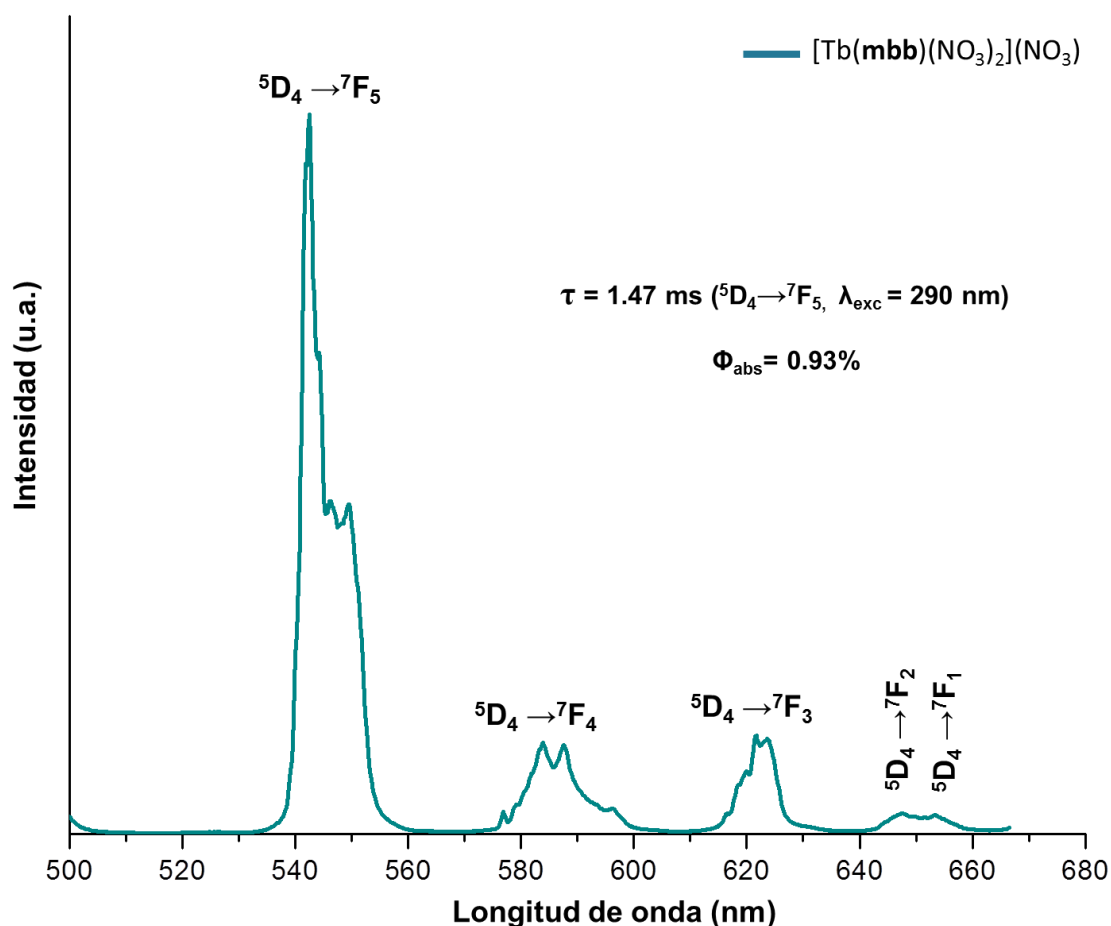


Figura 4.2.5.6. Espectro de luminiscencia del compuesto de terbio a TA con  $\lambda_{exc}=488$  nm (láser).

De acuerdo con el espectro de excitación (ver figura 4.2.5.7), el compuesto emite al excitar con  $\lambda_{exc} = 280$  nm (máximo de absorción del ligante) sin embargo, el máximo de emisión, se alcanza irradiando directamente en el metal ( ${}^5G_4 \rightarrow {}^7F_6$ ).

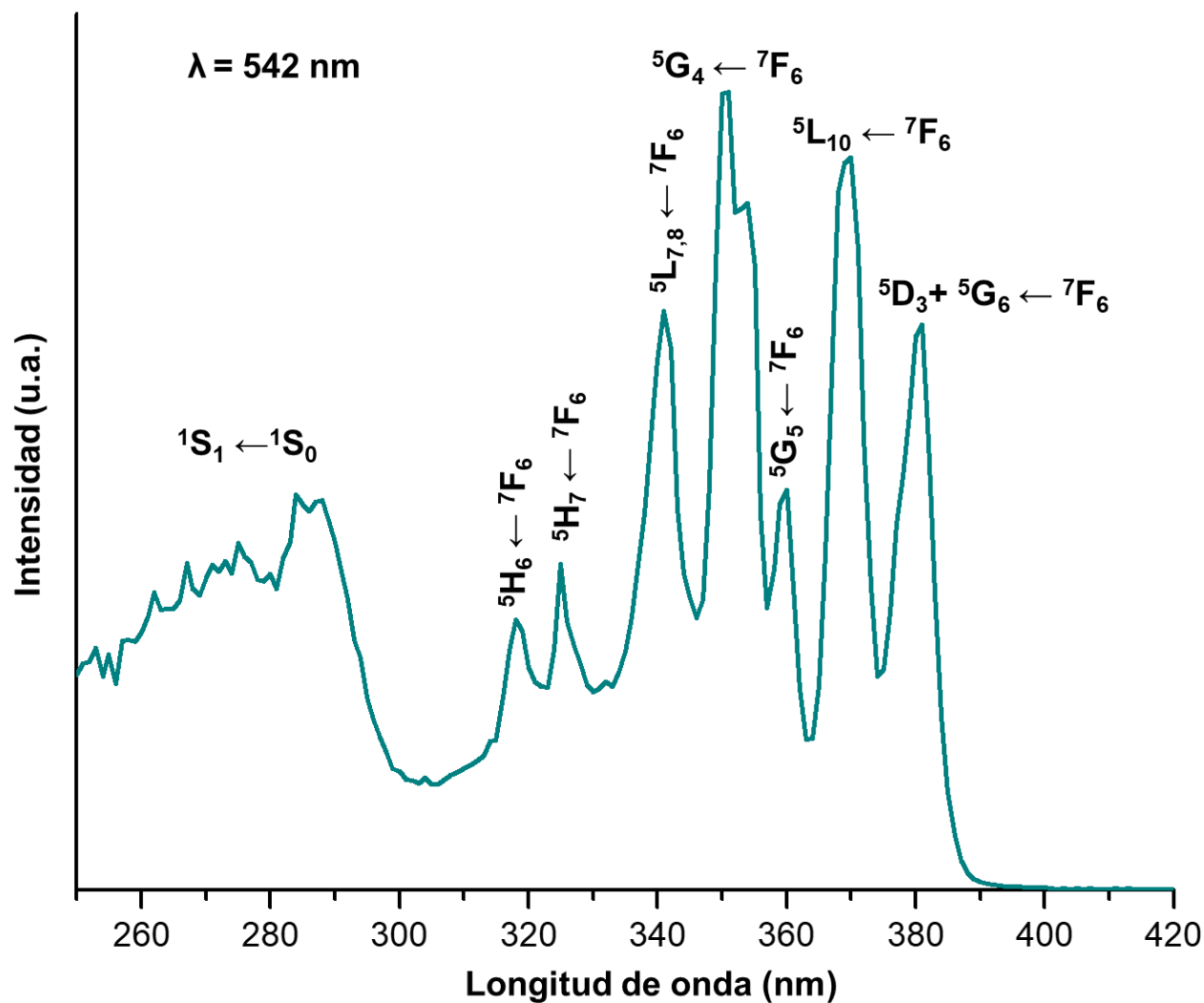


Figura 4.2.5.7. Espectro de excitación del compuesto de terbio a TA, fijado en  $\lambda=542$  nm (transición emisiva más intensa).

- **Compuesto [Dy(mbb)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)•2(MeCN)(EtOH)**

Disproscio presenta transiciones en el visible, así como infrarrojo. En la figura 4.2.5.8, se muestra el espectro de emisión excitando con un láser de 488 nm, en donde se promovieron las siguientes transiciones:  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$  (573nm),  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$  (661 nm),  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$  (751 nm) y  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$  (839 nm). No se observó decaimiento hasta el estado basal:  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$  (*hot band*), ya que su posición se encuentra fuera del intervalo del equipo [48].

A diferencia de los demás compuestos, disproscio mostró un decaimiento bi-exponencial para  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ . Existen diferentes explicaciones para decaimientos multiexponenciales, algunas de ellas son: inhomogeneidad en la muestra (presencia de más de una molécula), o un mecanismo de relajación que involucre más estados [49,50]. Sin embargo, se necesitan más estudios espectroscópicos que permitan conocer el porqué de dicho ajuste. El primer tiempo es largo, 1.3 ms, mientras el segundo es de 0.07 ms. Ambos son mayores a los informados para la sal en disolución acuosa (0.002 ms).

La fluorescencia del ligante es despreciable, aunque la transferencia de energía no es tan eficiente comparada con los compuestos de samario y terbio. El desdoblamiento de Stark y el incremento en la intensidad de las bandas, corroboran la baja simetría del centro metálico. El rendimiento cuántico absoluto (excitando en 290 nm) fue de 0.08%.

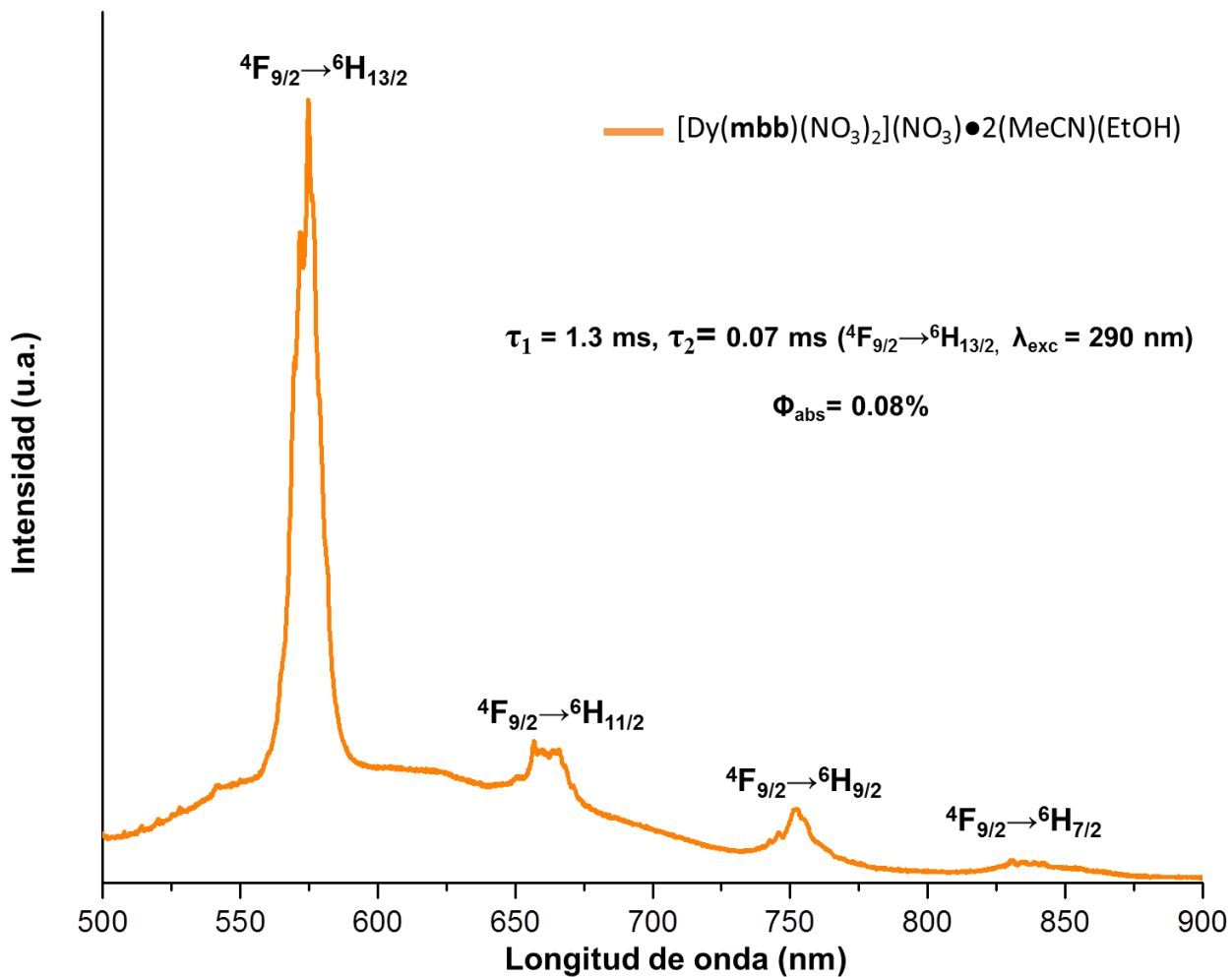


Figura 4.2.5.8. Espectro de luminiscencia para el compuesto de disprosio a temperatura ambiente con  $\lambda_{\text{exc}}=488 \text{ nm}$  (láser).

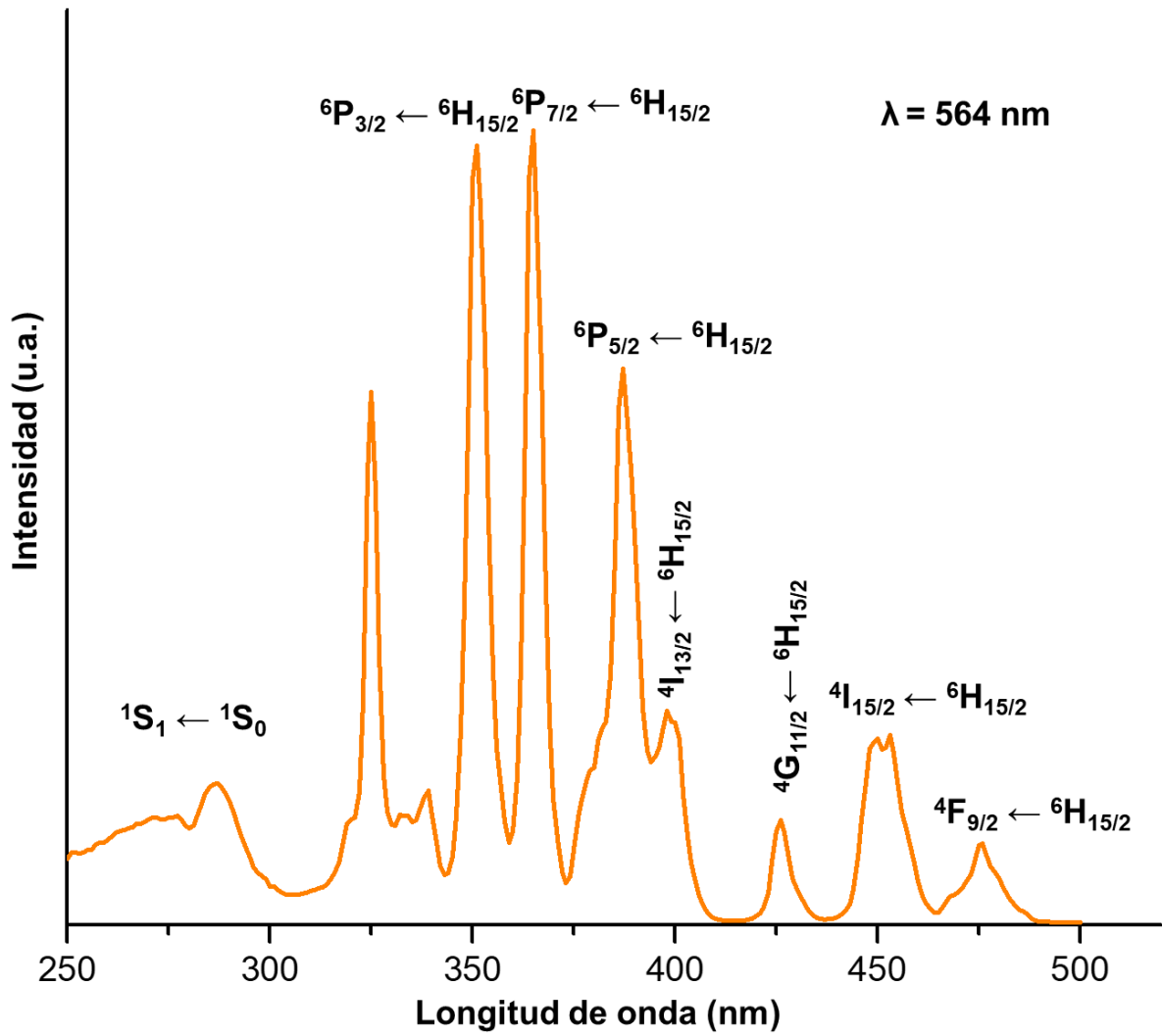
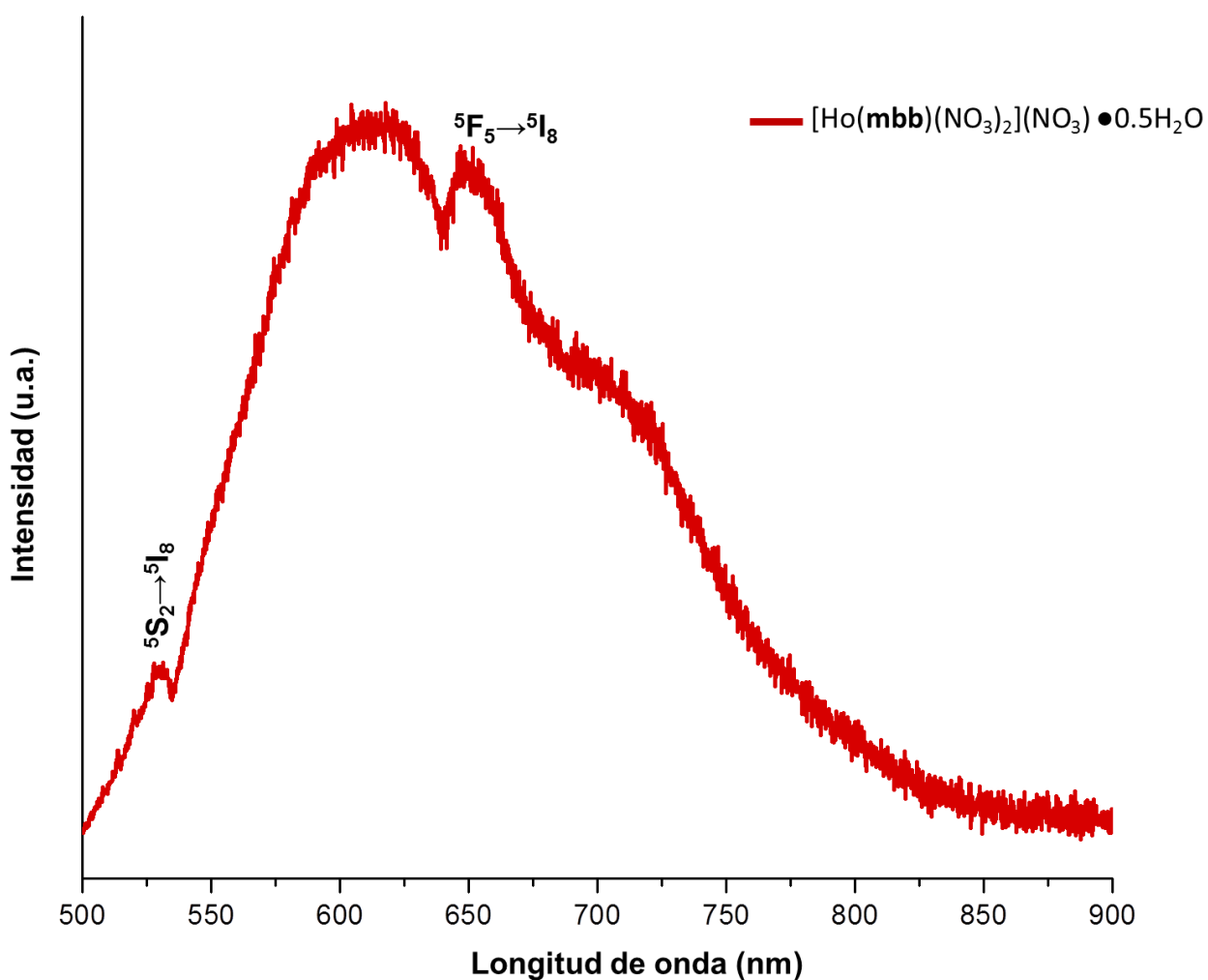


Figura 4.2.5.9. Espectro de excitación del compuesto de disprosio a TA fijado en  $\lambda=564$  nm (transición emisiva más intensa).

- **Compuesto  $[\text{Ho}(\text{mbb})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$**

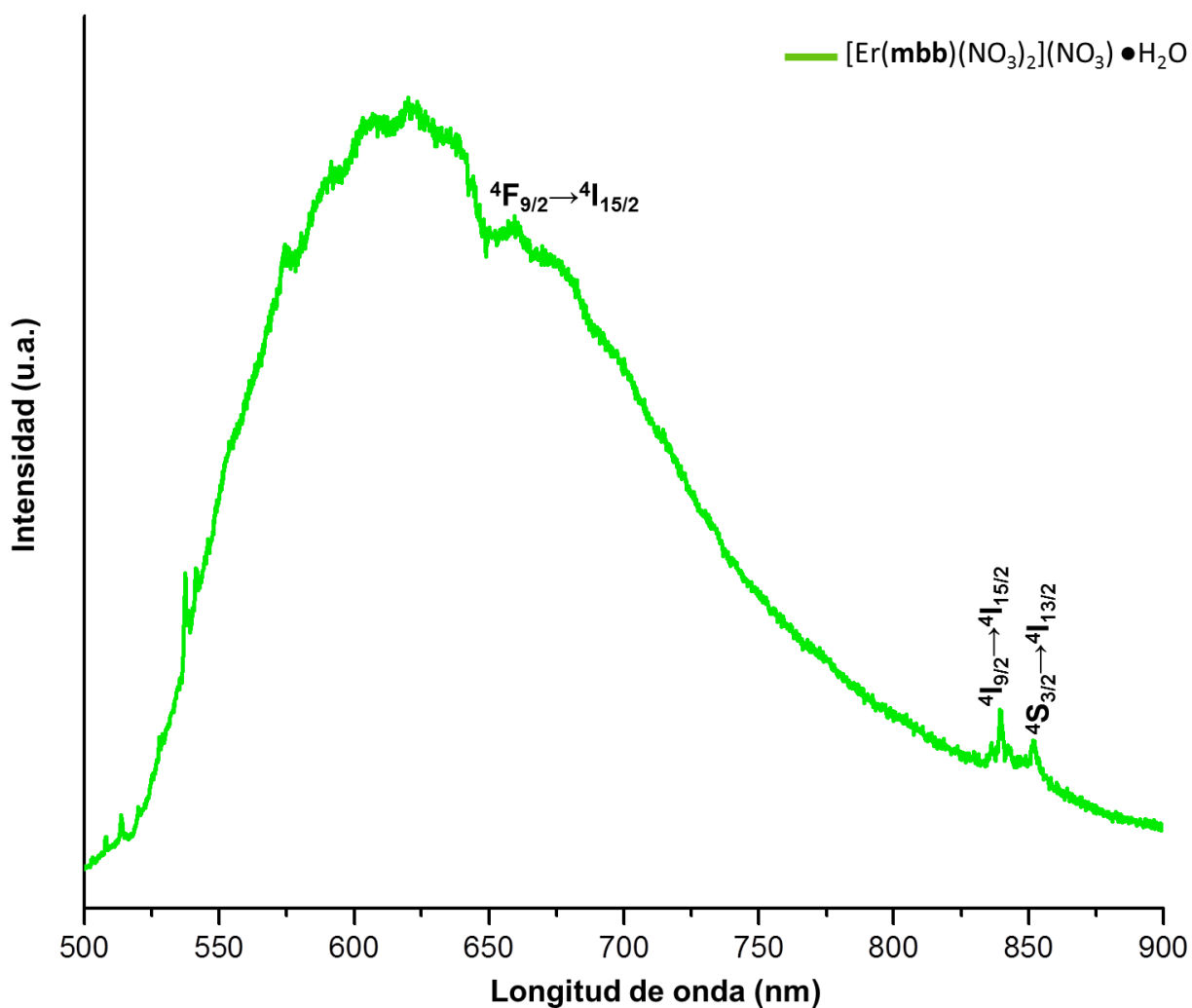
Holmio tiene aplicaciones en procesos como *upconversion*, por la existencia de un gran número de estados intermedios en la región visible. Desafortunadamente, la presencia de dichos estados también puede favorecer los procesos de apagamiento, mediante acoplamiento vibracional. El compuesto de holmio mostró las siguientes transiciones al excitar con un láser de 488 nm:  $^2\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_8$  (530 nm) y  $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$  (650 nm) las cuales son muy débiles, además de ser enmascaradas fuertemente por la fluorescencia del ligante, por lo tanto, no se logró una sensibilización eficiente (ver figura 4.2.5.10).



**Figura 4.2.5.10. Espectro de luminiscencia para el compuesto de holmio a temperatura ambiente con  $\lambda_{\text{exc}}=488$  nm (láser).**

- **Compuesto  $[\text{Er}(\text{mbb})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$**

Al igual que holmio, erbio presenta un gran número de estados intermedios entre el primer estado excitado emisor y el estado basal, por lo tanto, también es ampliamente usado en procesos multifotónicos. El espectro mostró algunas bandas, poco intensas, asignadas a las transiciones:  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  (660 nm),  ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  (840 nm) y  ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$  (850 nm), provenientes de tres estados diferentes  ${}^4\text{F}_{9/2}$ ,  ${}^4\text{I}_{9/2}$  y  ${}^4\text{S}_{3/2}$ . No se logró una sensibilización eficiente en  $\text{Er}^{3+}$  (ver figura 4.2.5.11).

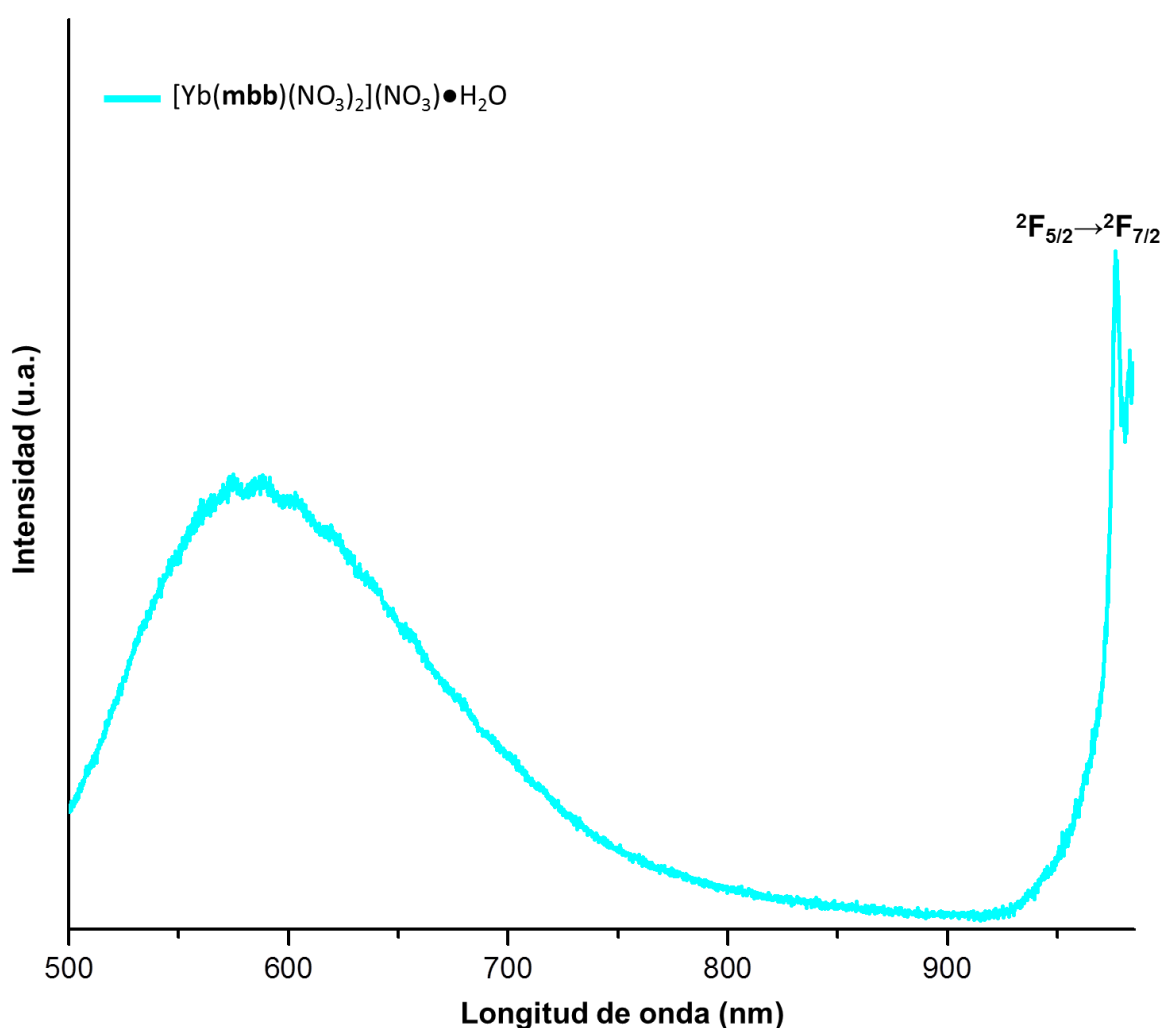


**Figura 4.2.5.11. Espectro de luminiscencia para el compuesto de erbio a temperatura ambiente con  $\lambda_{\text{exc}}=488$  nm (láser).**



- **Compuesto  $[\text{Yb}(\text{mbb})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$**

Itterbio presenta una transición ancha en 980 nm (la cual contiene diversos estados vibracionales) y es usado en el diseño de materiales para aplicaciones médicas (aprovechando el gran ancho de banda de absorción). Fue posible observar la transición  ${}^2\text{F}_{5/2}\rightarrow{}^2\text{F}_{7/2}$  (984 nm), aunque su posición se encuentra en los límites de detección del equipo (menor sensibilidad). Se llevó un cabo una transferencia de energía hacia el centro metálico (disminución de la fluorescencia del ligante), sin embargo, no de forma eficiente (ver figura 4.2.5.12).



**Figura 4.2.5.12. Espectro de luminiscencia para el compuesto de itterbio a temperatura ambiente con  $\lambda_{\text{exc}}=488$  nm (láser).**

**Tabla 4.2.5.1. Resumen de las transiciones emisivas observadas para los compuestos de Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er e Yb, en estado sólido con  $\lambda_{exc}=488$ .**

Compuesto	Transiciones	$\lambda$ (nm)	$\tau$ (ms)	$\phi$ (%)
<b>mbb</b>	$^1S_1 \rightarrow ^1S_0$	400		<b>0.03</b>
[Pr( <b>mbb</b> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )•0.5(MeCN)(H <sub>2</sub> O)	$^1D_2 \rightarrow ^3H_4$	607		
	$^3P_0 \rightarrow ^3H_6$	619		
	$^3P_0 \rightarrow ^3F_2$	648		
	$^1D_2 \rightarrow ^3H_5$	681		
	$^3P_0 \rightarrow ^3F_3$	701		
	$^3P_0 \rightarrow ^3F_4$	731		
[Nd( <b>mbb</b> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )•(MeCN)(H <sub>2</sub> O)	$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	900		
[Sm( <b>mbb</b> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )•0.5(MeCN)(H <sub>2</sub> O)	$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$	563		
	$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$	597	<b>0.049</b>	<b>0.32</b>
	$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$	646		
	$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$	706		
	$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$	784		
	$^4G_{5/2} \rightarrow ^6F_{1/2}$	873		
	$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$	881		
	$^4G_{5/2} \rightarrow ^6F_{5/2}$	902		
	$^4G_{5/2} \rightarrow ^6F_{7/2}$	925		
	$^4G_{5/2} \rightarrow ^6F_{9/2}$	1030		
	$^4G_{5/2} \rightarrow ^6F_{11/2}$	1180		
[Eu( <b>mbb</b> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )•0.5(MeCN)	$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	579		
	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	592		
	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	617	<b>0.397</b>	<b>0.03</b>
	$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	650		
	$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	688		
	$^5D_0 \rightarrow ^7F_6$	822		
[Tb( <b>mbb</b> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )	$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$	545	<b>1.47</b>	<b>0.93</b>
	$^5D_4 \rightarrow ^7F_4$	585		
	$^5D_4 \rightarrow ^7F_3$	622		
	$^5D_4 \rightarrow ^7F_2$	647		
	$^5D_4 \rightarrow ^7F_1$	653		

[Dy(mbb)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )•2(MeCN)(EtOH)	<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> → <sup>6</sup> H <sub>13/2</sub>	573	<b>τ<sub>1</sub>=1.3, 0.08</b> <b>τ<sub>2</sub>=0.07</b>
	<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> → <sup>6</sup> H <sub>11/2</sub>	661	
	<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> → <sup>6</sup> H <sub>9/2</sub>	751	
	<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> → <sup>6</sup> H <sub>7/2</sub>	839	
[Ho(mbb)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) •0.5H <sub>2</sub> O	<sup>2</sup> S <sub>2</sub> → <sup>5</sup> I <sub>8</sub>	530	
	<sup>5</sup> F <sub>5</sub> → <sup>5</sup> I <sub>8</sub>	650	
[Er(mbb)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) •H <sub>2</sub> O	<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	660	
	<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	840	
	<sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	850	
[Yb(mbb)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )•H <sub>2</sub> O	<sup>2</sup> F <sub>5/2</sub> → <sup>2</sup> F <sub>7/2</sub>	984	

**Tabla 4.2.5.2. Comparación entre tiempos de vida observados (τ<sub>obs</sub>) para los compuestos de samario, europio, terbio y disprosio y los tiempos de vida reportados en la literatura para sus sales en disolución acuosa<sup>[51]</sup>.**

<b>Compuesto</b>	<b>Transición</b>	<b>τ<sub>obs</sub> (ms)</b>	<b>τ<sub>acuosa</sub>(ms)</b>
[Sm(mbb)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )•0.5(MeCN)(H <sub>2</sub> O)	<sup>4</sup> G <sub>5/2</sub> → <sup>6</sup> H <sub>7/2</sub>	<b>0.049</b>	<b>0.003</b>
[Eu(mbb)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )•0.5(MeCN)	<sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>2</sub>	<b>0.397</b>	<b>0.112</b>
[Tb(mbb)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )	<sup>5</sup> D <sub>4</sub> → <sup>7</sup> F <sub>5</sub>	<b>1.47</b>	<b>0.442</b>
[Dy(mbb)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )•2(MeCN)(EtOH)	<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> → <sup>6</sup> H <sub>13/2</sub>	<b>τ<sub>1</sub>=1.3, τ<sub>2</sub>=0.07</b>	<b>0.002</b>

#### 4.2.6.- Estudio de las propiedades luminiscentes del compuesto $[\text{Sm}(\text{mbb})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3) \cdot 0.5(\text{MeCN})(\text{H}_2\text{O})$ mediante espectroscopia de alta resolución temporal usando una cámara de ráfagas.

Con la finalidad de conocer sobre la dinámica de los estados excitados involucrados en el proceso de transferencia de energía, se llevaron a cabo mediciones de alta resolución temporal, usando un láser Nd:YAG, con una duración de pulso de 29.2 ps, cuya longitud de onda de excitación (410 nm) fue modulada mediante un generador paramagnético óptico (OPG, *optical paramagnetic generator*).

La emisión de la muestra fue capturada empleando una *streak camera* y las imágenes generadas se presentan en las figuras 4.2.6.1 y 4.2.6.2 donde, en la primera, se irradió el compuesto de samario en forma continua (*steady state*) y en la segunda se realizó un barrido de la intensidad en función del tiempo, excitando con pulsos de intensidad variable.

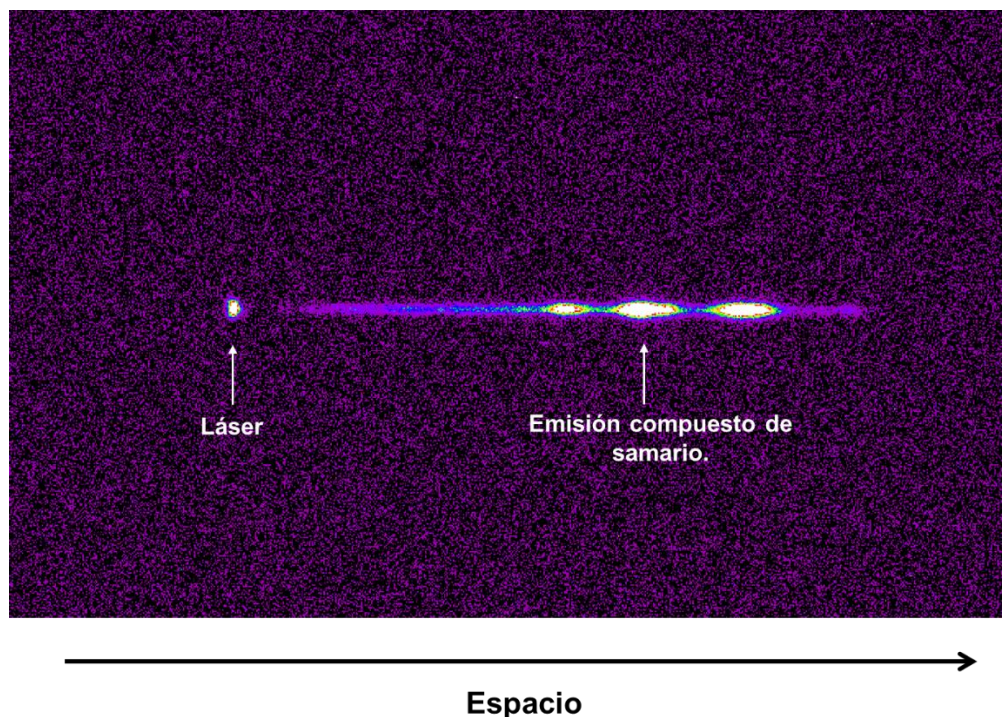
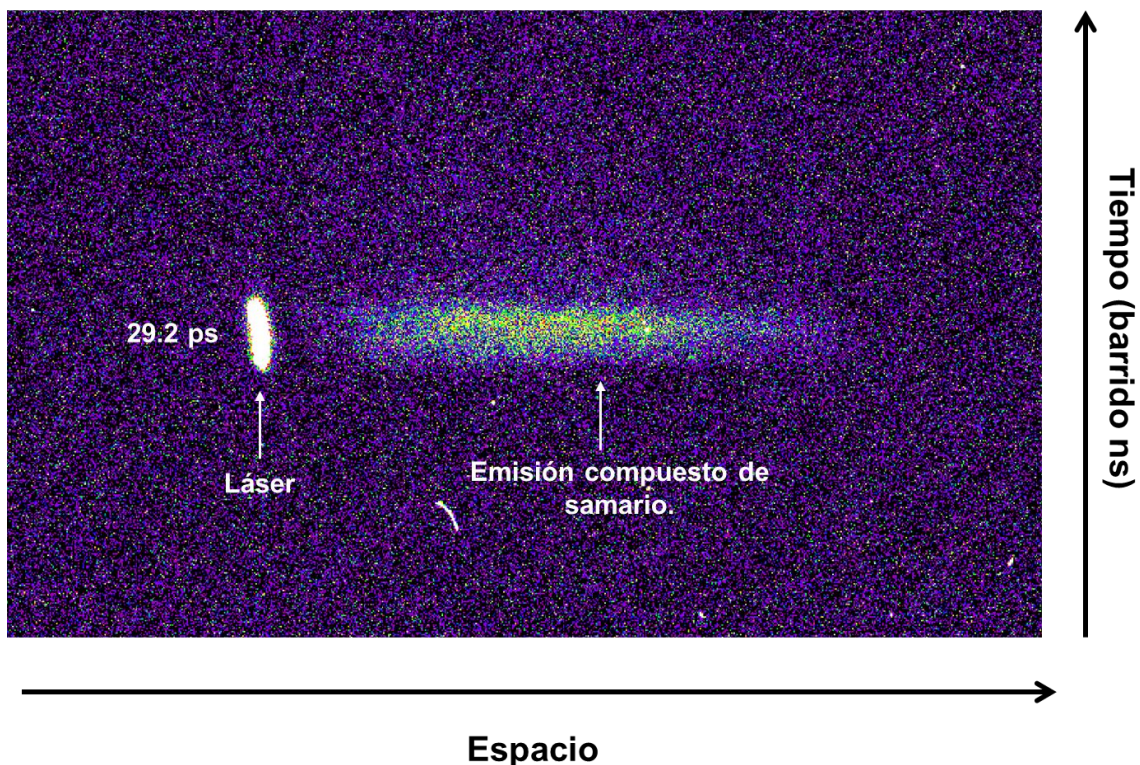


Figura 4.2.6.1. Imagen capturada con *streak camera* de  $[\text{Sm}(\text{mbb})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3) \cdot 0.5(\text{MeCN})(\text{H}_2\text{O})$ , excitando con  $\lambda_{\text{exc}}=410$  nm (*steady state*). Las emisiones corresponden a transiciones  $f \rightarrow f$  de  $\text{Sm}^{3+}$ .



**Figura 4.2.6.2.** Imagen capturada mediante *streak camera* excitando al compuesto de samario con una duración de pulso de 29.2 ps. La coordenada vertical proporciona información de los diferentes tiempos de vida para los procesos radiativos involucrados, los cuales son de 29.2 ps (del orden de una relajación vibracional). No fue posible capturar emisión del ligante del orden de fluorescencia, ( $10^{-9}$  - $10^{-6}$  s) así como de  $\text{Sm}^{3+}$  (fosforescencia,  $10^{-3}$ -100). Para este último, su tiempo de vida se encuentra fuera del intervalo permitido por el equipo.

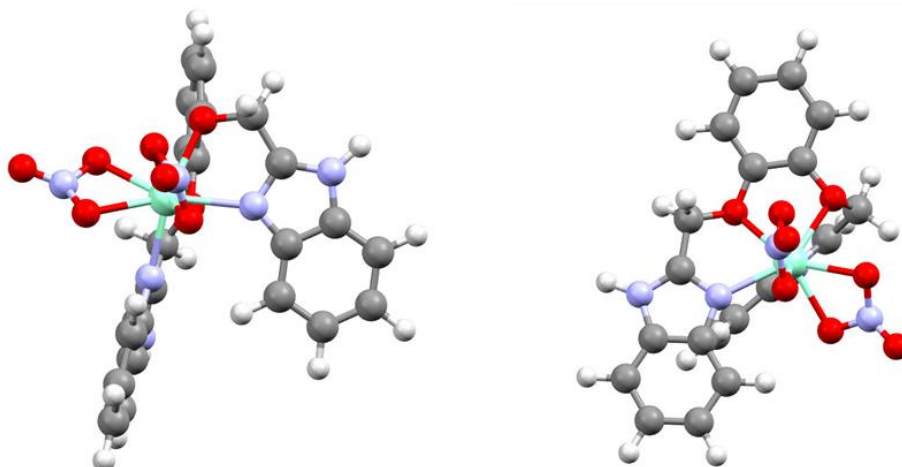
Las emisiones en la imagen 4.2.6.1 (*steady state*), de acuerdo con la longitud de onda para cada punto, corresponden a fotones de transiciones electrónicas  $f \rightarrow f$ , en  $\text{Sm}^{3+}$  (ver espectro de emisión de samario, sección 4.2.5). Fue posible capturar una emisión, cuyo tiempo de vida se encuentra en 29.2 ps (mismo orden de magnitud que la duración del pulso del láser, ver figura 4.2.6.2).

Es necesario el uso de pulsos más cortos ( $10^{-15}$  s), además de técnicas, por ejemplo: absorbanza transitoria, que permitan conocer procesos más rápidos, como lo son; conversión interna, entrecruzamiento de sistemas, entre otros, los

cuales proporcionan una mayor información sobre las diferentes rutas de relajación. [52,53]

### Propuesta estructural:

Para un número de coordinación de 8 existen diferentes geometrías posibles, (dependiendo de factores estéricos de los ligantes), tales como: antiprisma cuadrado, bipirámide hexagonal y pirámide trigonal con dos capuchas. En la figura 4.2.6.3, se muestra una propuesta estructural para los compuestos de coordinación, sintetizados en este trabajo, los cuales presentan un NC=8 (el ligante *mbb* (tetradentado) y 2 nitratos bidentados).



**Figura 4.2.6.3. Propuesta estructural para los compuestos de coordinación sintetizados en este trabajo con NC=8. Se realizó usando el programa Hyperchem 8.0.10 y se optimizó mediante dinámica molecular (MM+).**

### 4.3.- Conclusiones

El ligante 1,2-bis[(1H-bencimidazol-2-1-il)metoxilen]benceno (*mbb*) funcionó como antena para los iones  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ , donde la transferencia de energía fue más eficiente para los iones emisores en el visible:  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Dy}^{3+}$ , comparada con los iones emisores en el infrarrojo ( $\text{Nd}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ ). Lo anterior fue corroborado por un aumento, tanto de la intensidad de las bandas, así como en los tiempos de vida, para las transiciones más intensas de cada lantánido. El mecanismo de transferencia de energía involucra, como estado excitado donador, un estado triplete, cuya formación mediante un cruzamiento intersistema ( $\text{S}_1 \rightarrow \text{T}_1$ ), es favorecida por el efecto del átomo pesado y la presencia de electrones tipo N (regla de El-Sayed). Adicionalmente, la interacción donador-aceptor, se da a través de un intercambio electrónico (mecanismo tipo Dexter), debido a la que la distancia es menor a  $10 \text{ \AA}$ , y este mecanismo permite un cambio de multiplicidad de las especies involucradas. El intercambio electrónico D-A, se ve reflejado por la presencia de estados de transferencia de carga en los compuestos de europio y cerio y, dependiendo de su energía, pueden favorecer o apagar su luminiscencia.

De acuerdo a los cálculos computacionales, la energía del estado  $\text{T}_1$  es de  $34\,373 \text{ cm}^{-1}$  (considerándose un valor alto), razón que explica una mejor eficiencia de TE para los iones emisores en el visible (estado excitado emisivo más energético), con respecto a los del infrarrojo. Un mayor incremento en la intensidad de las transiciones hipersensitivas con respecto a las demás bandas, indica que el ambiente alrededor del centro metálico es no-centrosimétrico, perteneciendo a un grupo puntual  $\text{D}_2$  (debido al desdoblamiento de las bandas en el espectro de emisión).

Referente a los rendimientos cuánticos, éstos son bajos comparados con los informados en la literatura, para otros compuestos (hasta de 80%), debido a que el ligante es poco emisivo y pierde gran parte de su energía en forma vibracional.

Los compuestos de coordinación no son estables en disolución ya que, la formación de un puente de hidrógeno de fuerza media entre los átomos N(3)-H-N(21) (ver estructura de rayos X), se ve favorecida, descoordinando al metal.

Con el objetivo de conocer la presencia de los diferentes procesos emisivos en el ligante y su tiempo de vida, se realizaron mediciones con resolución temporal, empleando una cámara de ráfagas. Fue posible captar fotones con un tiempo de vida de 29.2 ps, provenientes de la muestra, aunque, debido a la potencia del láser, ésta sufrió fotoblanqueo. Es necesario la aplicación de técnicas (por ejemplo: absorbanza transitoria), que permitan medir los procesos ultrarrápidos (relajación vibracional, conversión interna y cruzamiento intersistemas) para elucidar el mecanismo involucrado en la transferencia de energía.

Finalmente, a pesar de que el ligante estudiado en este trabajo tenga la capacidad de formar quelatos (tetradentado) y posea grupos aromáticos en su estructura, no son características suficientes para sensibilizar a los iones lantánidos, siendo necesaria la formación de estructuras rígidas que no cambien, drásticamente, su geometría en el estado excitado, para evitar pérdidas por acoplamiento vibracional.

#### **4.4.- Prospectivas**

1.- Modificar la estructura del ligante estudiado (***mbb***), de forma que no tenga libre giro, reduciendo de esta manera las pérdidas de energía por relajación vibracional.

2.- Utilizar técnicas que permitan medir los diferentes procesos ultrarrápidos involucrados en la sensibilización de la luminiscencia, permitirá conocer cuáles son los niveles energéticos del ligante que toman parte en cada proceso, y adicionalmente, deducir una relación estructura-propiedades luminiscentes con objetivos predictivos.



#### 4.5.- Bibliografía

1. Beurepaire, E. *et al.* Functionalized fluorescent oxide nanoparticles: Artificial toxins for sodium channel targeting and imaging at the single-molecule level. *Nano Lett.* **4**, 2079–2083 (2004).
2. Zhao, J. *et al.* Single-nanocrystal sensitivity achieved by enhanced upconversion luminescence. *Nat. Nanotechnol.* **8**, 729 (2013).
3. Edelstein, N. M. *Lanthanide and Actinide Chemistry and Spectroscopy.* American Chemical Society (1980). doi:10.1002/0470010088
4. Earth, R. & Chemistry, C. *Rare Earth Coordination Chemistry.* (2010). doi:10.1002/9780470824870
5. Faulkner, S., Natrajan, L. S., Perry, W. S. & Sykes, D. Sensitised luminescence in lanthanide containing arrays and d-f hybrids. *Dalt. Trans.* 3890–3899 (2009). doi:10.1039/b902006c
6. Shivaramu, N. J., Lakshminarasappa, B. N., Singh, F., Coetsee, E. & Swart, H. C. Photoluminescence, thermoluminescence and defect centres in Y2O3 and Y2O3: Tb3+ under 100 MeV swift Ni8+ ion beam irradiation. *Mater. Res. Bull.* **102**, 62–69 (2018).
7. Bünzli, J. C. G. & Piguet, C. Taking advantage of luminescent lanthanide ions. *Chem. Soc. Rev.* **34**, 1048–1077 (2005).
8. Fu, L.-M. *et al.* Role of ligand-to-metal charge transfer state in nontriplet photosensitization of luminescent europium complex. *J. Phys. Chem. A* **114**, 4494–4500 (2010).
9. Bünzli, J.-C. G. Lanthanide light for biology and medical diagnosis. *J. Lumin.* **170**, 866–878 (2016).
10. Jørgensen, C. K. & Reisfeld, R. Judd-Ofelt parameters and chemical bonding. *J. Less Common Met.* **93**, 107–112 (1983).
11. Rivera, V. A. G., Ferri, F. A. & Marega Jr, E. Localized surface plasmon resonances: noble metal nanoparticle interaction with rare-earth ions. in *Plasmonics-Principles and Applications* (InTech, 2012).
12. Clegg, W., Lockhart, J. C. & Musa, F. H. Preparation and complexation of

- polydentate and macrocyclic ligands incorporating benzimidazole. X-Ray crystal structure of 6, 7, 9, 10, 12, 13, 15, 16-octahydro-23 H, 25 H-bis (benzimidazo [1, 2-j: 2', 1'-o])[1, 4, 7, 13, 10, 16] tetraoxadiazacyclo-octad. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* 47–53 (1986).
13. Weissman, S. I. Intramolecular energy transfer the fluorescence of complexes of europium. *J. Chem. Phys.* **10**, 214–217 (1942).
  14. Hemmilá, I. & Mukkala, V.-M. Time-resolution in fluorometry technologies, labels, and applications in bioanalytical assays. *Crit. Rev. Clin. Lab. Sci.* **38**, 441–519 (2001).
  15. Heffern, M. C., Matosziuk, L. M. & Meade, T. J. Lanthanide probes for bioresponsive imaging. *Chem. Rev.* **114**, 4496–4539 (2013).
  16. Kleinerman, M. Energy migration in lanthanide chelates. *J. Chem. Phys.* **51**, 2370–2381 (1969).
  17. Malta, O. L. Mechanisms of non-radiative energy transfer involving lanthanide ions revisited. *J. Non. Cryst. Solids* **354**, 4770–4776 (2008).
  18. Kropp, J. L. & Windsor, M. W. Enhancement of Fluorescence Yield of Rare-Earth Ions by Heavy Water. *J. Chem. Phys.* **39**, 2769–2770 (1963).
  19. Beeby, A. *et al.* Non-radiative deactivation of the excited states of europium, terbium and ytterbium complexes by proximate energy-matched OH, NH and CH oscillators: an improved luminescence method for establishing solution hydration states. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 493–504 (1999).
  20. Wang, P., Ma, J. & Dong, Y. Guest-Driven Luminescence: Lanthanide-Based Host–Guest Systems with Bimodal Emissive Properties Based on a Guest-Driven Approach. *Chem. Eur. J.* **15**, 10432–10445 (2009).
  21. Buenzli, J.-C. G. On the design of highly luminescent lanthanide complexes. *Coord. Chem. Rev.* **293**, 19–47 (2015).
  22. Sun, Y. & Forrest, S. R. Enhanced light out-coupling of organic light-emitting devices using embedded low-index grids. *Nat. Photonics* **2**, 483 (2008).
  23. Cerullo, G., Manzoni, C., Lüer, L. & Polli, D. Time-resolved methods in biophysics. 4. Broadband pump–probe spectroscopy system with sub-20 fs temporal resolution for the study of energy transfer processes in

- photosynthesis. *Photochem. Photobiol. Sci.* **6**, 135–144 (2007).
24. Hebbink, G. A., Grave, L., Woldering, L. A., Reinhoudt, D. N. & van Veggel, F. C. J. M. Unexpected sensitization efficiency of the near-infrared Nd<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, and Yb<sup>3+</sup> emission by fluorescein compared to eosin and erythrosin. *J. Phys. Chem. A* **107**, 2483–2491 (2003).
  25. Huang, W. *et al.* Efficient near-infrared emission of a ytterbium (III) compound with a green light rhodamine donor. *Dalt. Trans.* 2081–2084 (2009).
  26. He, P. *et al.* Visible-light excitable europium (III) complexes with 2, 7-positional substituted carbazole group-containing ligands. *Inorg. Chem.* **48**, 11382–11387 (2009).
  27. Deiters, E., Gumy, F. & Bünzli, J. G. Acridone-Benzimidazole Ring-Fused Ligands: A New Class of Sensitizers of Lanthanide Luminescence via Low-Energy Excitation. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2723–2734 (2010).
  28. Shavaleev, N. M., Eliseeva, S. V., Scopelliti, R. & Bünzli, J.-C. G. Tridentate benzimidazole-pyridine-tetrazolates as sensitizers of europium luminescence. *Inorg. Chem.* **53**, 5171–5178 (2014).
  29. Shavaleev, N. M., Scopelliti, R., Gumy, F. & Bünzli, J.-C. G. Near-infrared luminescence of nine-coordinate neodymium complexes with benzimidazole-substituted 8-hydroxyquinolines. *Inorg. Chem.* **47**, 9055–9068 (2008).
  30. Olea-Román, D. *et al.* Lanthanide coordination compounds with benzimidazole-based ligands. luminescence and EPR. *J. Mol. Struct.* **1163**, 252–261 (2018).
  31. Yan, Z.-Z., Xu, Z.-H., Dai, G.-L., Liang, H.-D. & Zhao, S.-L. Synthesis, crystal structure, and DNA-binding of a 3-D netlike supramolecular manganese picrate complex with 2, 6-bis (benzimidazol-2-yl) pyridine. *J. Coord. Chem.* **63**, 1097–1106 (2010).
  32. Nakamoto, K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. (1978).
  33. Larkin, P. *Infrared and Raman spectroscopy: principles and spectral interpretation.* (Elsevier, 2017).

34. Jeffrey, G. A. & Jeffrey, G. A. *An introduction to hydrogen bonding*. **12**, (Oxford university press New York, 1997).
35. Girolami, G. S., Rauchfuss, T. B. & Angelici, R. J. *Synthesis and technique in inorganic chemistry: a laboratory manual*. (University Science Books, 1999).
36. Carlin, R. L., Kopinga, K., Kahn, O. & Verdaguer, M. Magnetochemistry of copper (II): exchange interactions in catenated acetatodiamminebromocopper. *Inorg. Chem.* **25**, 1786–1789 (1986).
37. Vivas, M. G., Fernandes, E. G. R., Rodríguez-Méndez, M. L. & Mendonca, C. R. Study of singlet excited state absorption spectrum of lutetium bisphthalocyanine using the femtosecond Z-scan technique. *Chem. Phys. Lett.* **531**, 173–176 (2012).
38. Kaur, G. & Rai, S. B. Cool white light emission in dysprosium and salicylic acid doped poly vinyl alcohol film under UV excitation. *J. Fluoresc.* **22**, 475–483 (2012).
39. Fan, X. *et al.* Spectroscopic properties and quenching mechanism of 2  $\mu\text{m}$  emission in Ho  $3+$  doped germanate glasses and fibers. *Opt. Mater. Express* **5**, 1356–1365 (2015).
40. Feng, J. *et al.* A study on the near-infrared luminescent properties of xerogel materials doped with dysprosium complexes. *Dalt. Trans.* 6593 (2009). doi:10.1039/b906419b
41. Chen, J., Fang, Q. & Li, P. Effect of grinding wheel spindle vibration on surface roughness and subsurface damage in brittle material grinding. *Int. J. Mach. Tools Manuf.* **91**, 12–23 (2015).
42. Mohan, S., Thind, K. S. & Sharma, G. Effect of Nd $3+$  concentration on the physical and absorption properties of sodium-lead-borate glasses. *Brazilian J. Phys.* **37**, 1306–1313 (2007).
43. Belançon, M. P., Marconi, J. D., Ando, M. F. & Barbosa, L. C. Near-IR emission in Pr $3+$  single doped and tunable near-IR emission in Pr $3+$ /Yb $3+$  codoped tellurite tungstate glasses for broadband optical amplifiers. *Opt. Mater. (Amst)*. **36**, 1020–1026 (2014).
44. Sommerdijk, J. L., Bril, A. & De Jager, A. W. Two photon luminescence with

- ultraviolet excitation of trivalent praseodymium. *J. Lumin.* **8**, 341–343 (1974).
45. Lo, W.-S., Zhang, J., Wong, W.-T. & Law, G.-L. Highly luminescent SmIII complexes with intraligand charge-transfer sensitization and the effect of solvent polarity on their luminescent properties. *Inorg. Chem.* **54**, 3725–3727 (2015).
  46. Liu, G. B. Jacquier (Editor), „Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials”. (2005).
  47. Bünzli, J.-C. & Choppin, G. R. Lanthanide probes in life, chemical and earth sciences. (1989).
  48. Shintoyo, S. *et al.* Crystal field splitting of the ground state of terbium (iii) and dysprosium (III) complexes with a triimidazolyl tripod ligand and an acetate determined by magnetic analysis and luminescence. *Inorg. Chem.* **53**, 10359–10369 (2014).
  49. de Bettencourt-Dias, A. *Luminescence of lanthanide ions in coordination compounds and nanomaterials*. (John Wiley & Sons, 2014).
  50. Coppens, P., Sokolow, J., Trzop, E., Makal, A. & Chen, Y. On the biexponential decay of the photoluminescence of the two crystallographically-independent molecules in crystals of [Cu (I)(phen)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>]. *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 579–582 (2013).
  51. Dong, H., Sun, L.-D. & Yan, C.-H. Energy transfer in lanthanide upconversion studies for extended optical applications. *Chem. Soc. Rev.* **44**, 1608–1634 (2015).
  52. Kim, S.-K. & Kim, J. J. Superfilling evolution in Cu electrodeposition dependence on the aging time of the accelerator. *Electrochem. solid-state Lett.* **7**, C98–C100 (2004).
  53. Medina, R. & Dasi, L. Estudio de la interacción entre seroabúminas animales y cloranfenicol mediante técnicas de fotoluminiscencia molecular. (2014).

## 4.6.- Anexos

### 4.6.1.- Espectros Raman para los compuestos de coordinación

En la figura 4.6.1.1, se comparan los espectros Raman normalizados para los compuestos de Cerio (2), disprosio (9), erbio (11), lantano (1), iterbio (14), praseodimio (3), samario (5) y terbio (8). En 14, 11 y 5 la línea base mostró un mayor ensanchamiento a causa de la fluorescencia del ligante. Al presentarse las mismas vibraciones en todos los espectros, se propone que los compuestos son isoestructurales.

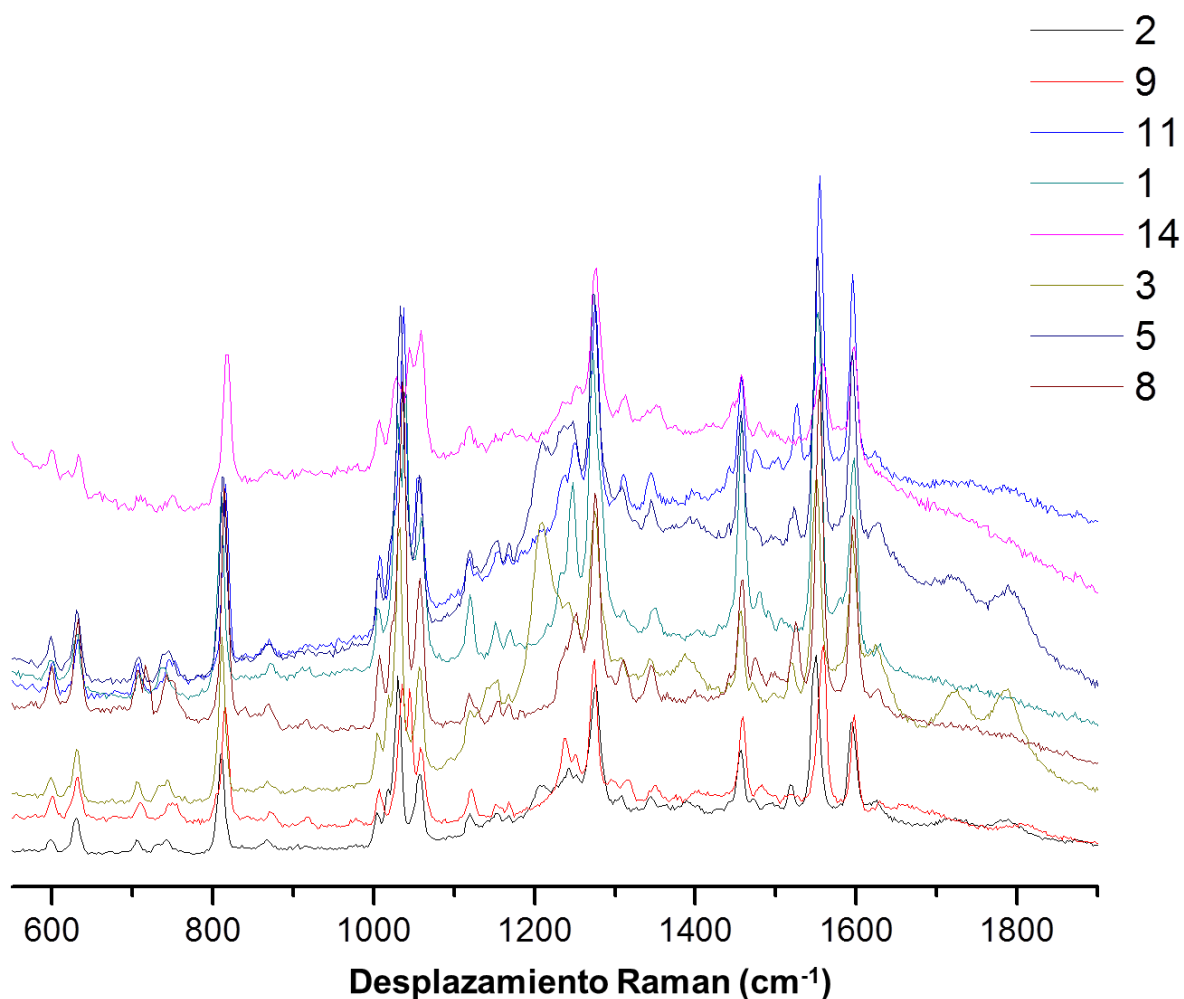


Figura 4.6.1.1. Espectros Raman normalizados de cerio (2), disprosio (9), erbio (11), lantano (1), lutecio (14), praseodimio (3), samario (5) y terbio (8) a TA con  $\lambda_{exc}=785$  nm.

#### 4.6.2.-Espectroscopia de absorción en estado sólido para los compuestos de coordinación.

Todos los compuestos mostraron un máximo centrado en 263 nm correspondiente a la transición  $S_1 \leftarrow S_0$  de *mbb*. En las figuras 4.6.2.1, 4.6.2.2, 4.6.2.3, 4.6.2.4 y 4.6.2.5, se presentan los espectros de absorción para disprosio, samario, neodimio, erbio y holmio, los cuales mostraron transiciones de cada lantánido. Los espectros de europio (6), gadolinio (7), tulio(12), praseodimio(3), cerio(2), iterbio(13), lantano(1), lutecio(14), y terbio(8), se resumen en la figura 4.6.2.6. En su mayoría, sólo se observó  $S_1 \leftarrow S_0$  (a excepción de Eu, Ce, Yb y Tm, cuyas bandas se atribuyen a transferencias de carga, así como transiciones interconfiguracionales).

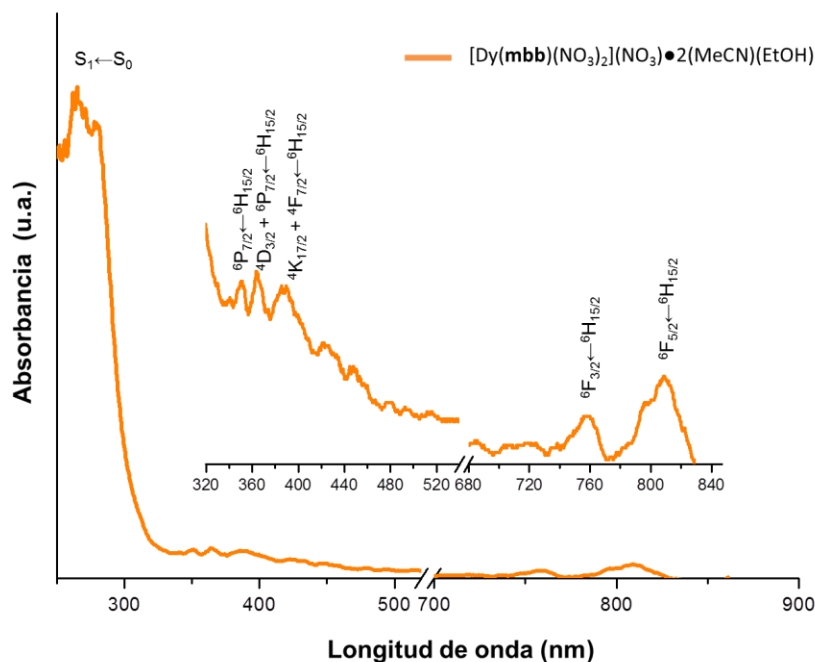


Figura 4.6.2.1. Espectro de absorción en estado sólido del compuesto de disprosio a TA.

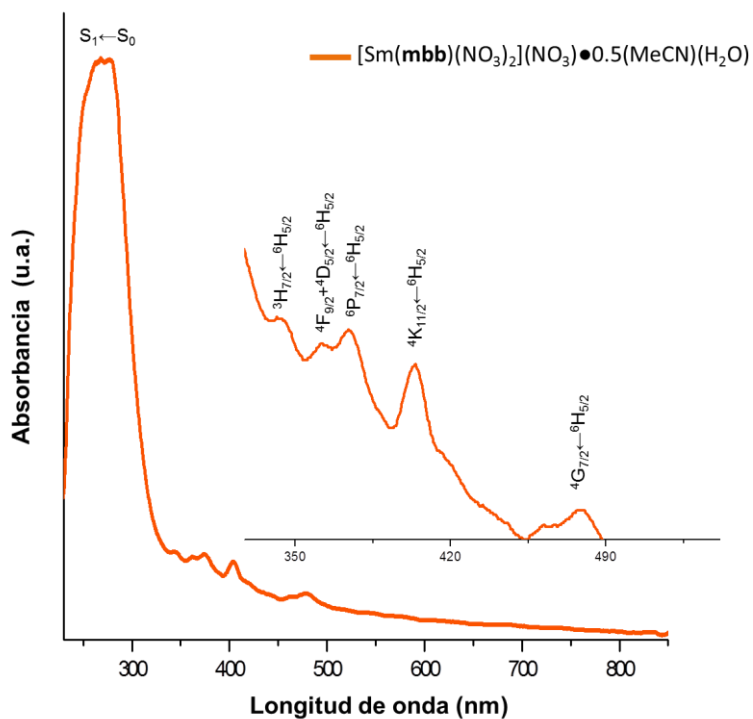


Figura 4.6.2.2. Espectro de absorción en estado sólido del compuesto de samario a TA.

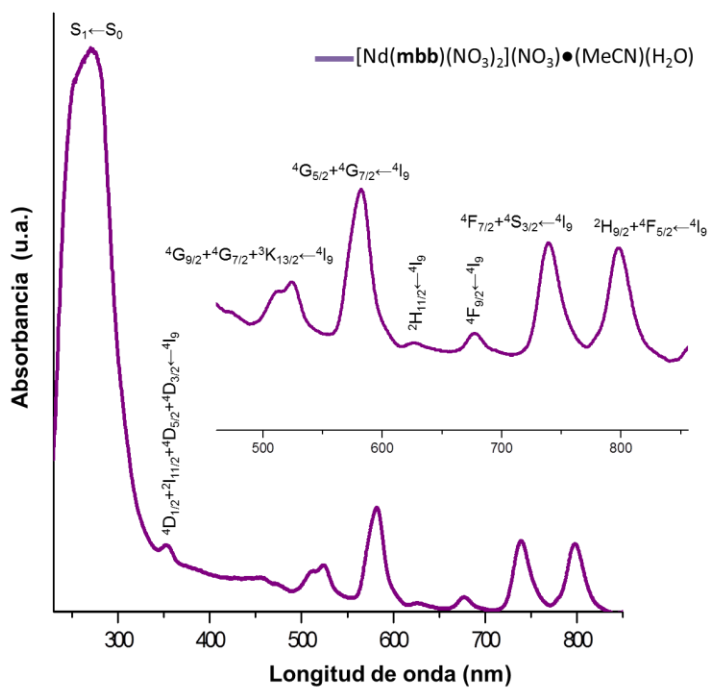


Figura 4.6.2.3. Espectro de absorción en estado sólido del compuesto de neodimio a TA.



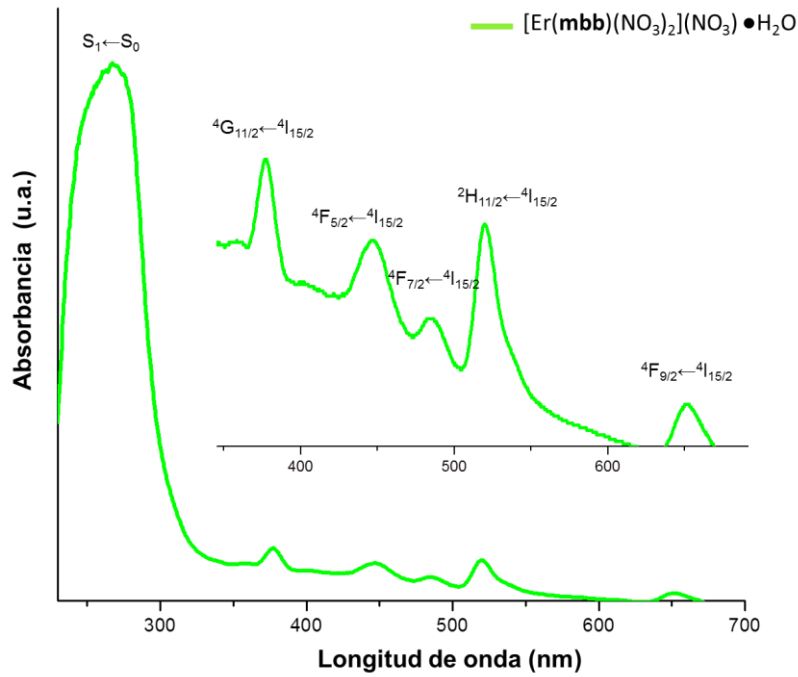


Figura 4.6.2.4. Espectro de absorción en estado sólido del compuesto de erbio a TA.

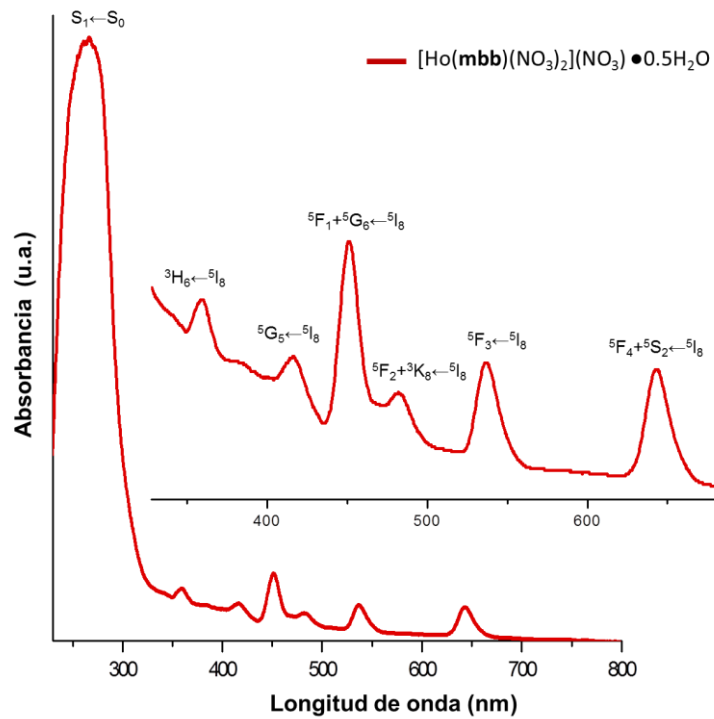


Figura 4.6.2.5. Espectro de absorción en estado sólido del compuesto de holmio a TA.

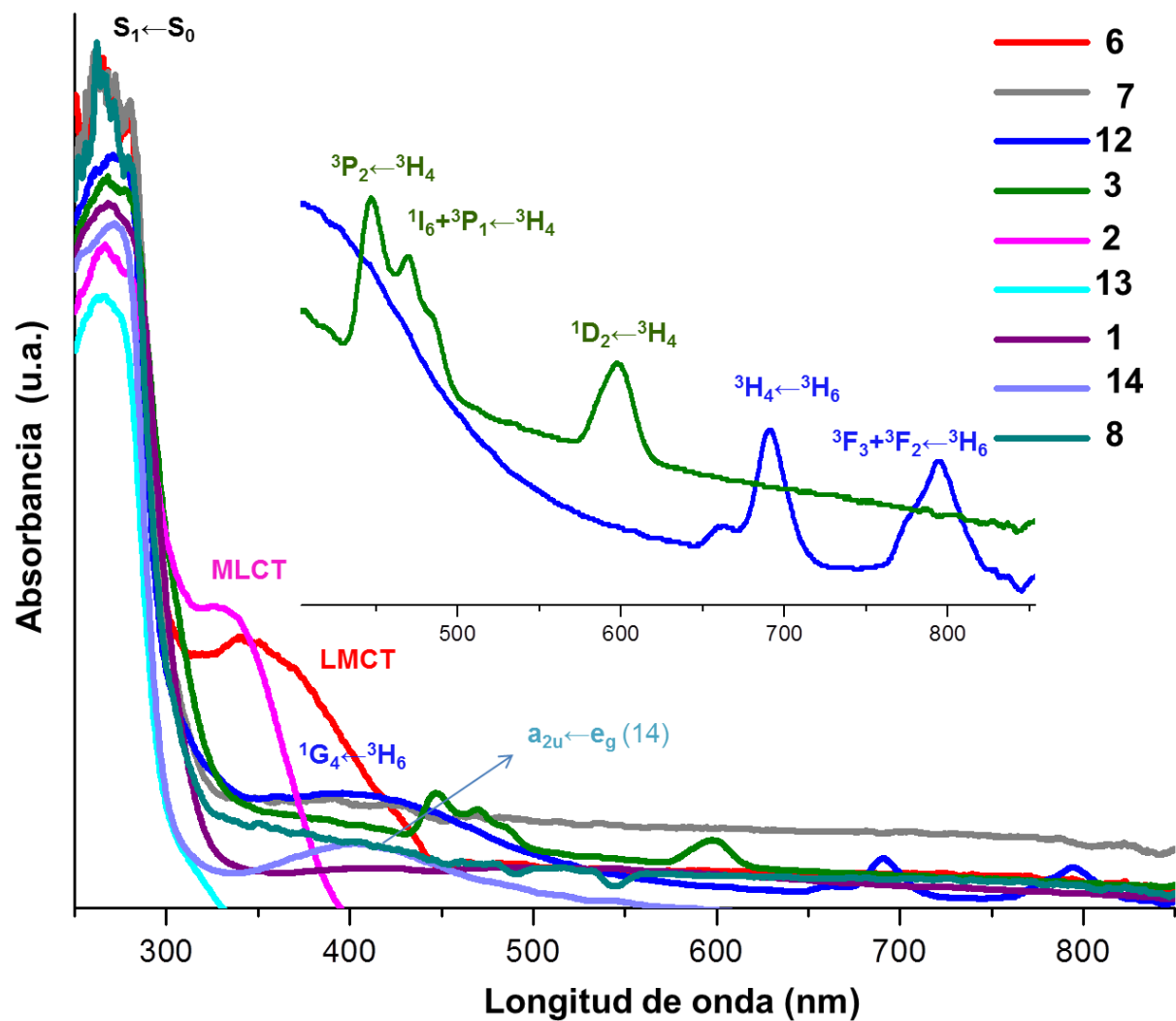
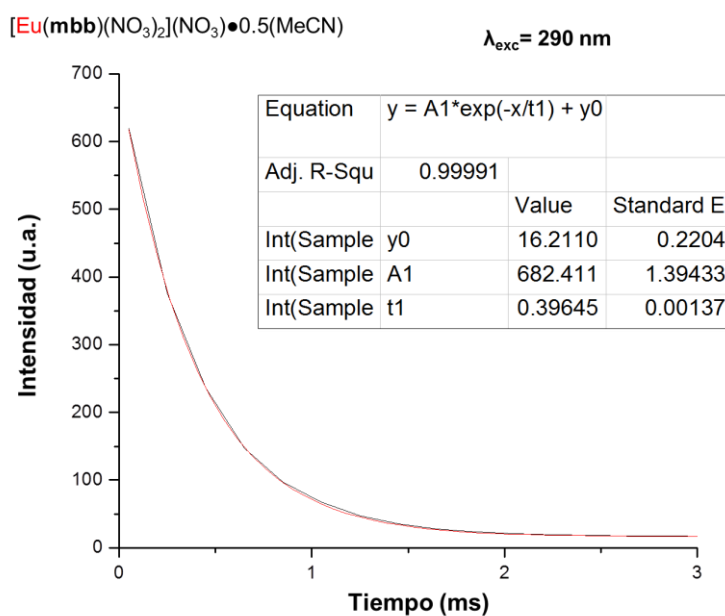


Figura 4.6.2.6. Espectros de absorción en estado sólido de los compuestos de europio (6), gadolinio (7), tulio (12), praseodimio (3), cerio (2), iterbio (13), lantano (1), lutecio (14) y terbio (8) a TA.

### 4.6.3.- Curvas de decaimiento

Los tiempos de vida para los compuestos de europio, terbio y samario ajustaron en un modelo monoexponencial, mientras que disprosio fue biexponencial, el cual fue discutido previamente (ver sección 4.2.5). Las mediciones se realizaron en modo fosforescencia, y presentaron un coeficiente de determinación  $R^2=0.999$ .



**Figura 4.6.3.1. Curva de decaimiento monoexponencial del tiempo de vida para la transición  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  en  $\text{Eu}^{3+}$  a TA con  $\lambda_{exc}=290\text{ nm}$  (modo fosforescencia).**

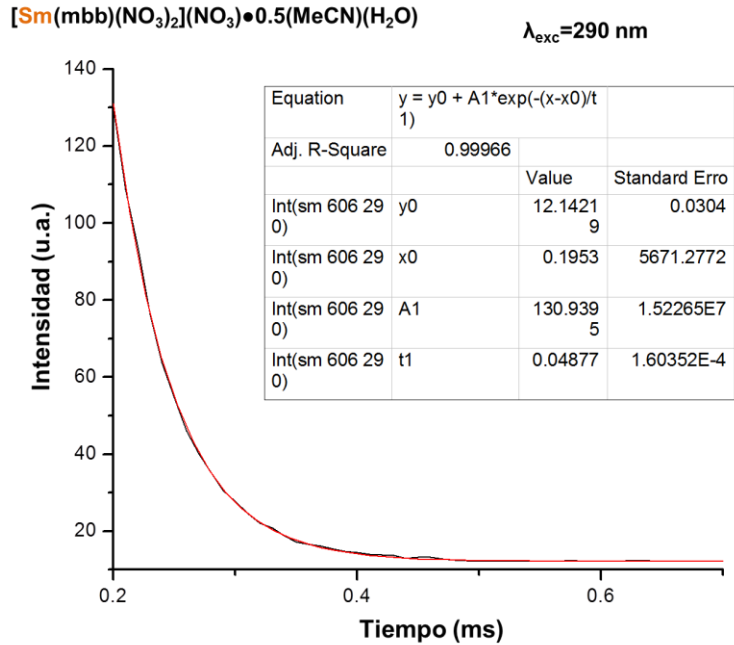


Figura 4.6.3.2. Curva de decaimiento monoexponencial del tiempo de vida para la transición  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$  en  $Sm^{3+}$  a TA con  $\lambda_{exc}=290\text{ nm}$  (modo fosforescencia).

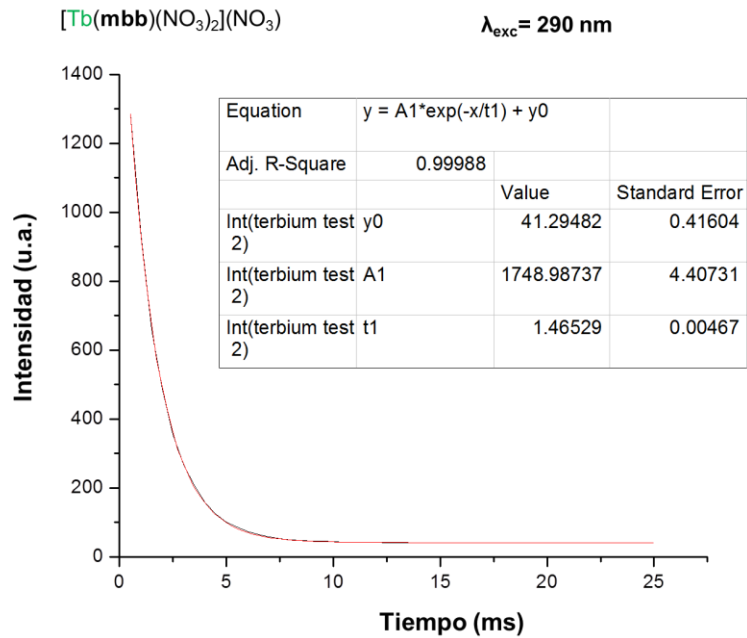
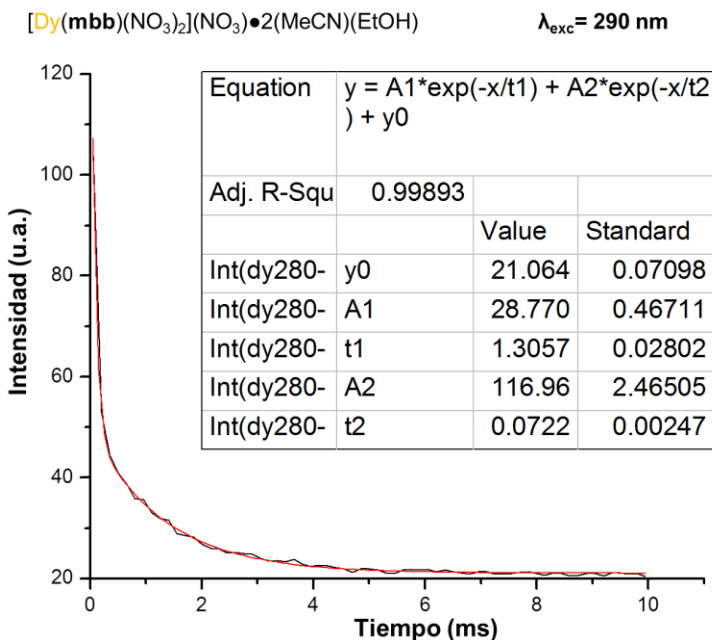


Figura 4.6.3.4. Curva de decaimiento monoexponencial del tiempo de vida para la transición  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  en  $Tb^{3+}$  a TA con  $\lambda_{exc}=290\text{ nm}$  (modo fosforescencia).



**Figura 4.6.3.5. Curva de decaimiento biexponencial del tiempo de vida para la transición  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$  en Dy<sup>3+</sup> a TA con  $\lambda_{exc}=290 \text{ nm}$  (modo fosforescencia).**

#### 4.6.4.- Cálculos computacionales

Los cálculos computacionales se realizaron en Gaussian 09, con un nivel de teoría DFT, usando el funcional B3LYP y la base 6-311G (d, p), empleando metanol como disolvente. Se utilizaron las coordenadas atómicas de monocristal (*mbb*) para optimizar la geometría del estado basal y, posteriormente, la energía de los estados excitados se determinó mediante la teoría de los funcionales de la densidad dependiente del tiempo (TD-DFT, por sus siglas en inglés).

Para corroborar la correlación del cálculo, se compararon los espectros de absorción en disolución tanto teórico como experimental (ver figura 4.6.4.3).

Fue posible la asignación de  $\pi^* \leftarrow \pi$  entre 260 y 290 nm, la cual involucra los orbitales frontera LUMO (98)  $\leftarrow$  HOMO (97). En la figura 4.6.4.1, se muestra un diagrama con los niveles de energía para las transiciones desde el estado basal

hacia los estados excitados:  $S_1$  y  $T_{(1, 2, 3 \text{ y } 4)}$ , cuyos valores de  $S_1$  y  $T_1$  son  $39\ 172\ \text{cm}^{-1}$  y  $34\ 373\ \text{cm}^{-1}$ , respectivamente.

Con base a dichos resultados, se propone el siguiente mecanismo de transferencia de energía:

- 1.- El ligante ***mbb*** es excitado a un estado  $S_1$ .
- 2.- Posteriormente, a través de un entrecruzamiento de sistemas, pasa a una configuración triplete (el cambio en la multiplicidad se lleva a cabo de manera isoenergética empleando tripletes receptores ( $T_4$ ) y finalmente, decayendo a  $T_1$  por conversión interna IC).
- 3.-Una vez que el ligante se encuentra en  $T_1$ , intercambia un electrón con los niveles excitados emisivos del ión lantánido (mecanismo Dexter).
- 4.-La energía de  $\text{Ln}^{3+}$  es liberada de forma radiativa, observándose las transiciones características de cada lantánido.

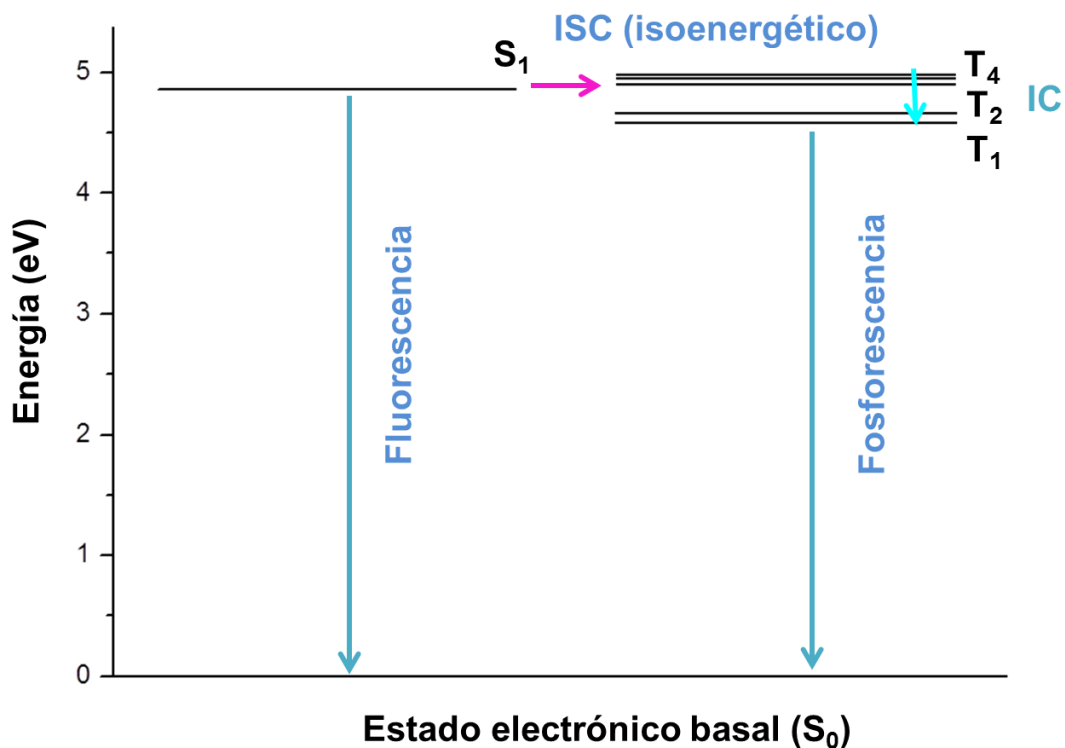


Figura 4.6.4.1. Diagrama de energía de las transiciones electrónicas de *mbb* partiendo del estado basal  $S_0$  a los estados excitados  $S_1$  y  $T_{(1, 2, 3 \text{ y } 4)}$ . Se observa que  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$  y  $T_4$  están muy próximos en energía.

Debido a que la probabilidad para  $T_1 \leftarrow S_0$  es baja, dichas transiciones no se observaron en el espectro de disolución experimental. Cabe mencionar que el mecanismo propuesto es favorecido por la presencia del átomo pesado ( $Ln^{3+}$ ) y electrones  $n$  (heteroátomos N y O del ligante, regla de El-Sayed) los cuales inducen el entrecruzamiento de sistemas (ISC).

Tabla 4.6.4.1. Transiciones electrónicas involucradas en *mbb* en la zona de menor energía (255-290 nm). En todos los casos, el carácter es de tipo  $\pi^* \leftarrow \pi$ .

Transición	Orbitales	$\lambda$ (nm)
$S_1 \leftarrow S_0$	$98(\pi^*) \leftarrow 97(\pi)$	255.28
$T_4 \leftarrow S_0$	$102(\pi^*) \leftarrow 93(\pi)$	266.07
$T_3 \leftarrow S_0$	$103(\pi^*) \leftarrow 95(\pi)$	266.72
$T_2 \leftarrow S_0$	$100(\pi^*) \leftarrow 92(\pi)$	270.75

En la figura 4.6.4.2, se muestra un diagrama de energía involucrando los orbitales frontera HOMO y LUMO, cuya brecha energética es pequeña ( $1591.4 \text{ cm}^{-1}$ ) y se encuentra en la región del infrarrojo, lo cual facilita la desactivación no-radiativa y concuerda con lo observado en los resultados experimentales.

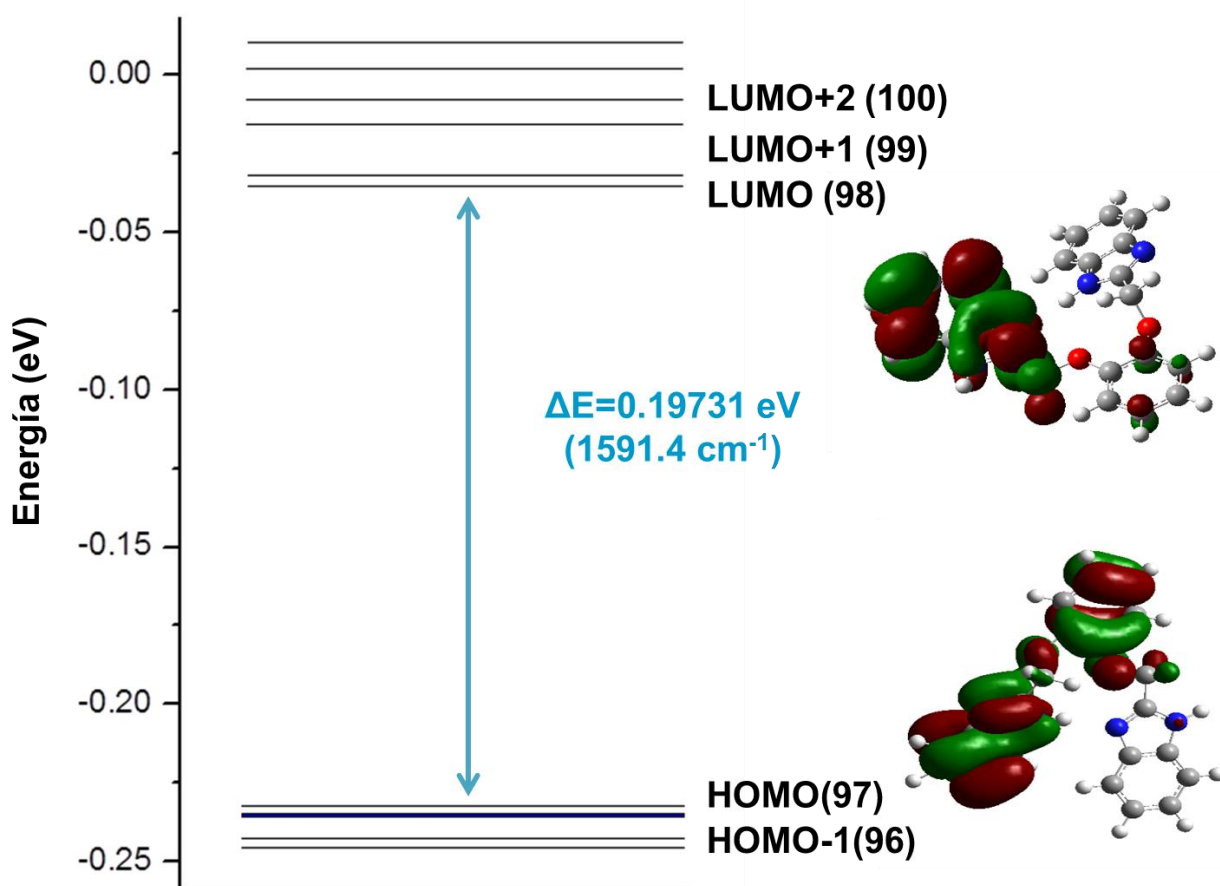
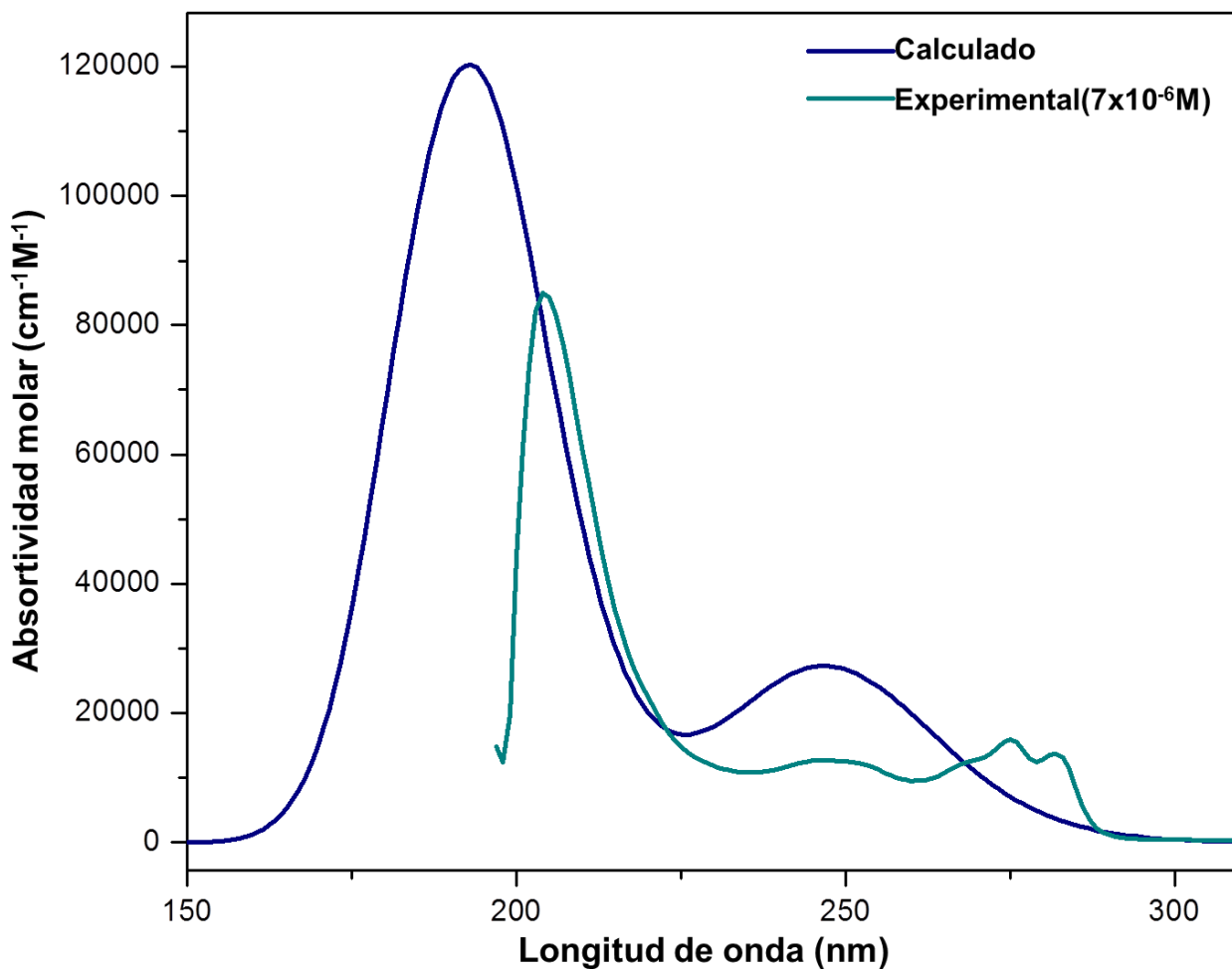


Figura 4.6.4.2. Diagrama de energía para los orbitales frontera HOMO-LUMO cuya brecha energética cae en la región infrarrojo ( $\Delta E = 1591.4 \text{ cm}^{-1}$ ).





**Figura 4.6.4.3. Comparación entre el espectro de absorción en metanol experimental (a  $7 \times 10^{-6}$  M y TA) y el espectro de absorción en metanol calculado usando TD-DFT y el funcional B3LYP. Se observa que la posición de las bandas es muy similar, aunque difieren en el valor de la fuerza del oscilador. En 271 y 285 nm aparecen dos transiciones que no se mostraron en el espectro calculado.**

#### **4.6.5.- Resonancia Magnética Nuclear $^1\text{H}$ para los compuestos de lantano y lutecio.**

Los compuestos de La y Lu se caracterizaron por RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , con la finalidad de estudiar el efecto de la coordinación del lantánido sobre las señales del ligante. Cabe mencionar que uno de sus usos, es en la elucidación de moléculas por RMN, a causa de su momento magnético alto, el cual provoca que señales de segundo orden puedan ser simplificadas y resueltas con mayor facilidad.

En las figuras 4.6.5.1 y 4.6.5.3, se muestran los espectros de protón para los compuestos de La y Lu, respectivamente. Ambos son muy similares y presentan las mismas señales que el ligante en su forma libre, sin embargo, existe un ligero desplazamiento de éstas a mayor frecuencia con respecto a mbb, debido al enlace de coordinación, en donde el metal provoca un efecto atractor de electrones, desprotegiendo a los núcleos. (ver tabla 4.6.5.1).

Las señales de los espectros de RMN  $^{13}\text{C}$ , tanto para La como de Lu, están desplazadas a mayor energía en comparación con mbb, debido a la coordinación con el lantánido (efecto atractor). Dicha coordinación también provoca que los carbonos cuaternarios C8 y C9 no aparezcan en los espectros (ver tabla 4.6.5.2).

Fue posible diferenciar los carbonos C4 y C7 en el compuesto de lantano, a diferencia del ligante libre y el compuesto de lutecio (donde dichas señales aparecen traslapadas). Lo anterior se atribuye al cambio en la simetría de la molécula, ocasionada por la coordinación del metal  $\text{La}^{3+}$ .

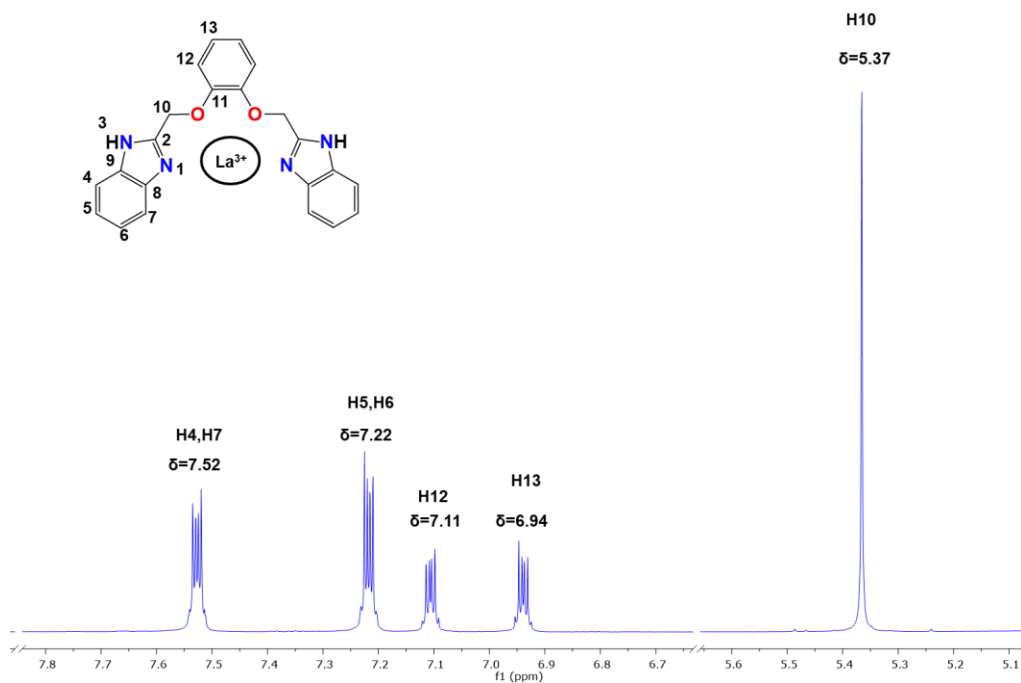


Figura 4.6.5.1. Espectro RMN <sup>1</sup>H para el compuesto de lantano en CD<sub>3</sub>OD a 600 MHz.

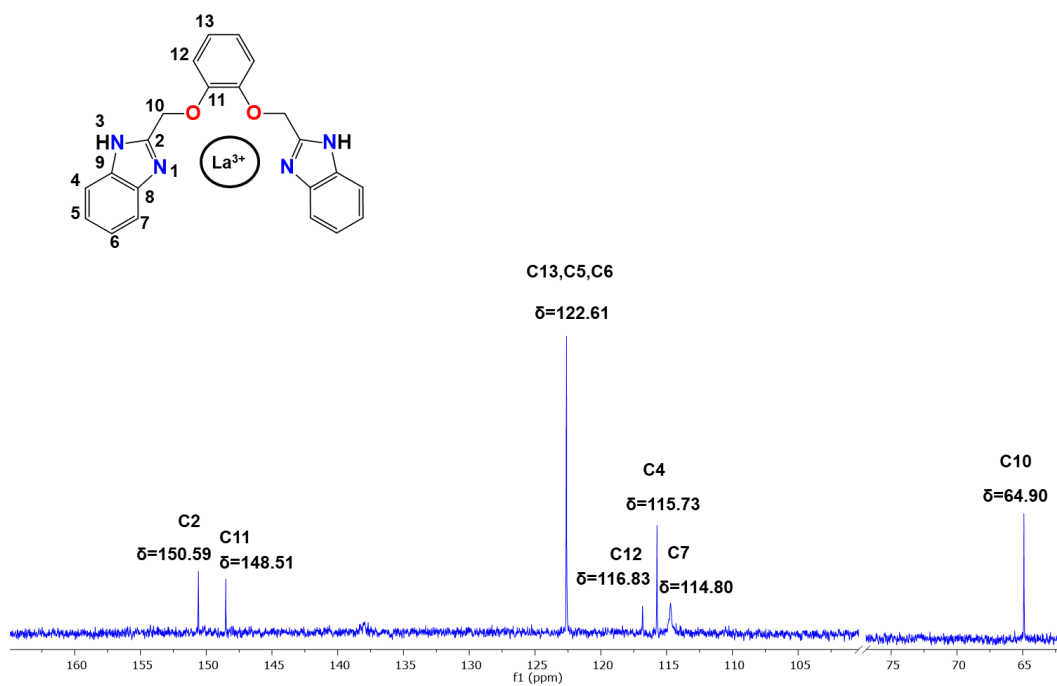


Figura 4.6.5.2. Espectro RMN <sup>13</sup>C para el compuesto de lantano en CD<sub>3</sub>OD a 600 MHz.

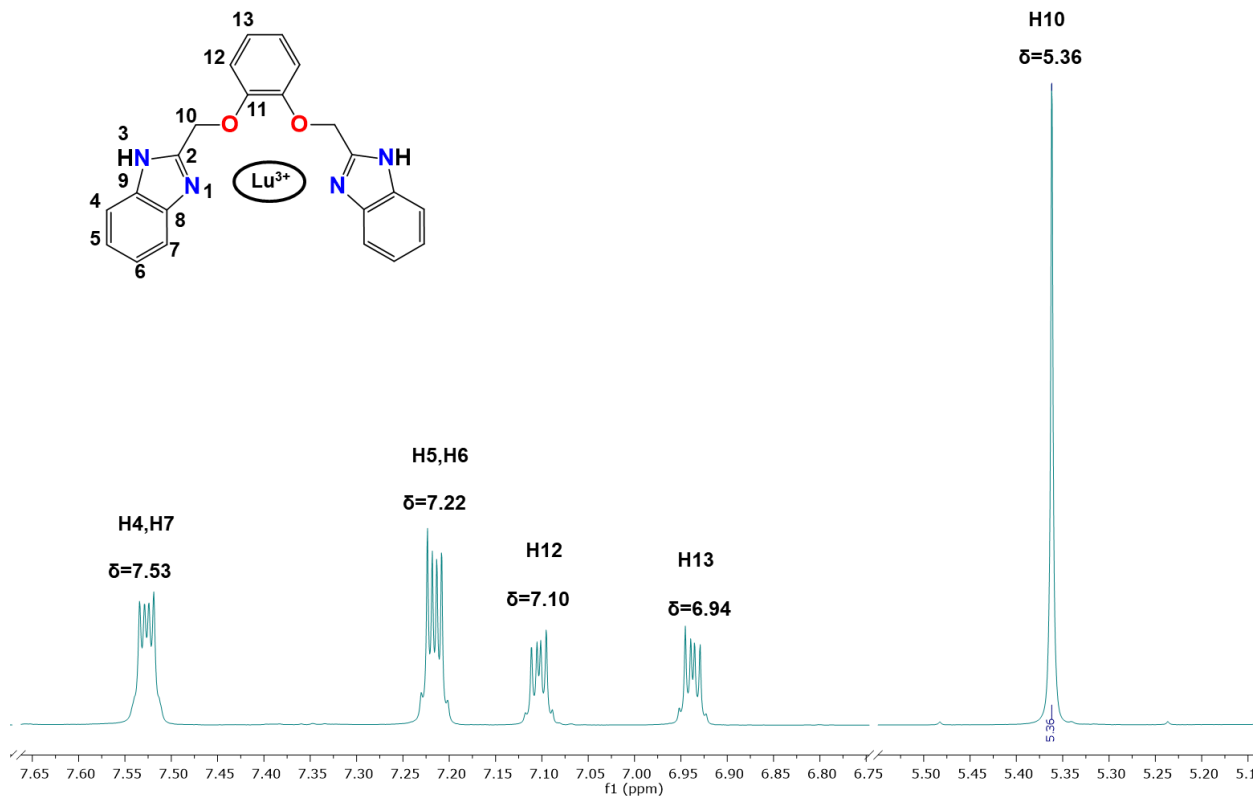


Figura 4.6.5.3. Espectro RMN <sup>1</sup>H para el compuesto de lutecio en CD<sub>3</sub>OD a 600 MHz.

Tabla 4.6.5.1. Comparación entre los espectros de RMN <sup>1</sup>H para mbb, compuesto de lantano y compuesto de lutecio en CD<sub>3</sub>OD a 600 MHz.

Protón	Desplazamiento de mbb (ppm)	Desplazamiento Comp. La (ppm)	Desplazamiento Comp. Lu (ppm)
H10	5.35	5.37	5.36
H13	6.92	6.94	6.94
H12	7.10	7.11	7.10
H5,H6	7.19	7.22	7.22
H7,H4	7.51	7.52	7.53

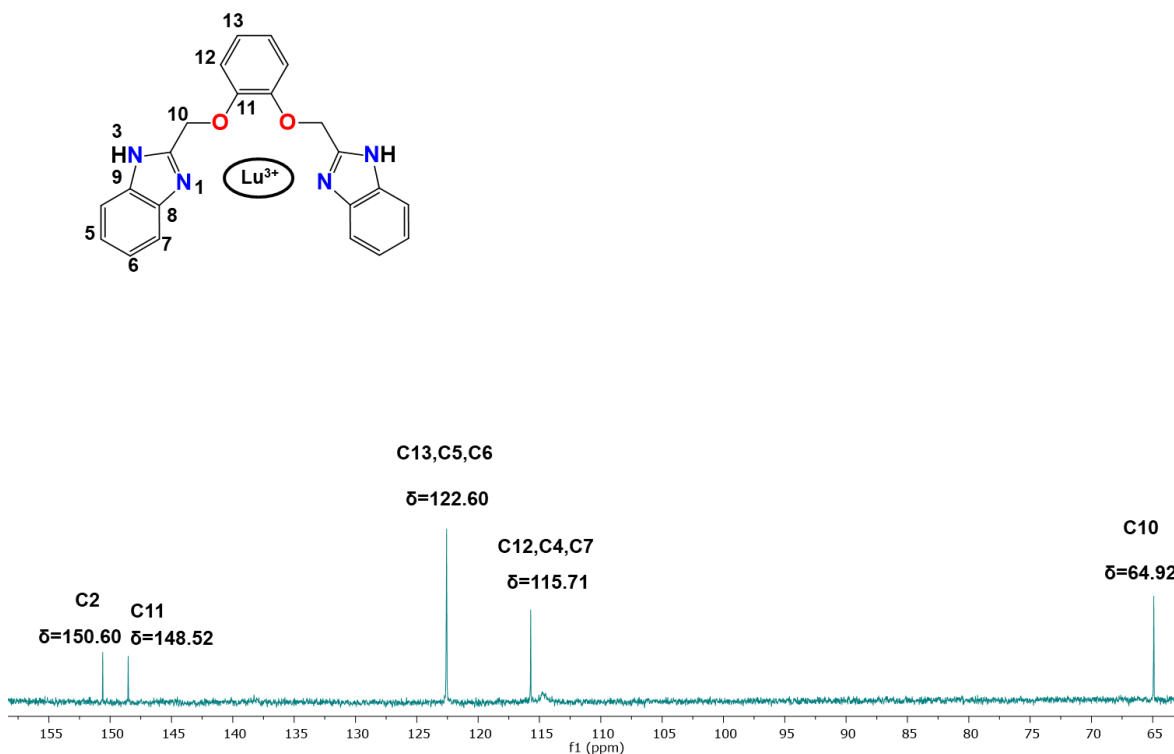


Figura 4.6.5.4. Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  para el compuesto de lutecio en  $\text{CD}_3\text{OD}$  a 600 MHz.

Tabla 4.6.5.2. Comparación entre los espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  para mbb, compuesto de lantano y compuesto de lutecio en  $\text{CD}_3\text{OD}$  a 600 MHz.

Carbono	Desplazamiento mbb (ppm)	Desplazamiento Comp. de La (ppm)	Desplazamiento Comp. de Lu (ppm)
C2	150.56	150.59	150.60
C11	148.38	148.51	148.52
C9	138.04	-	-
C8	138.04	-	-
C6	122.39	122.61	122.60
C13	122.39	122.61	122.60
C5	122.39	122.61	122.60
C4	114.61	115.73	115.71
C7	114.61	114.80	115.71

<b>C12</b>	<b>115.47</b>	<b>116.83</b>	<b>115.71</b>
<b>C10</b>	<b>64.78</b>	<b>64.90</b>	<b>64.92</b>

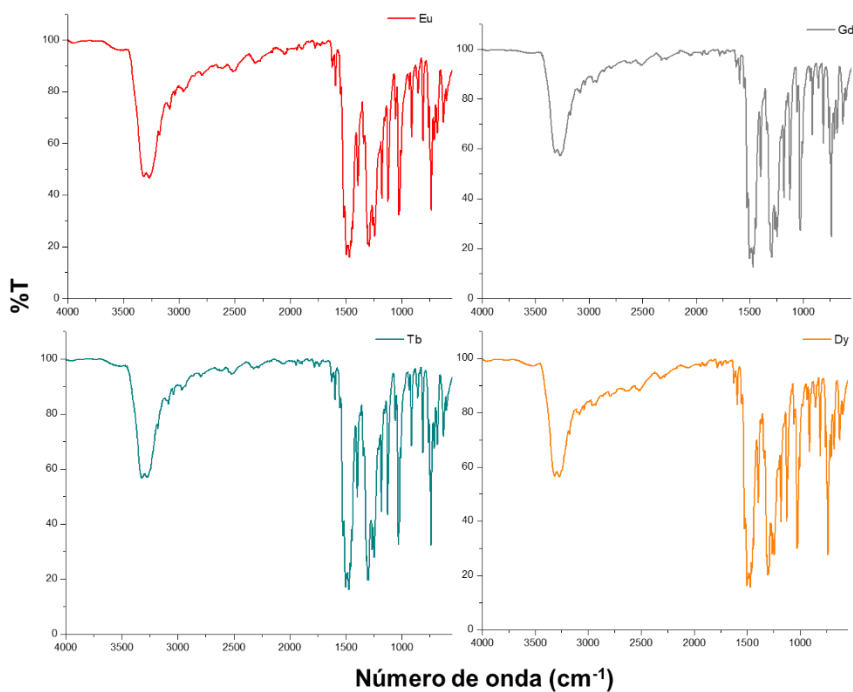
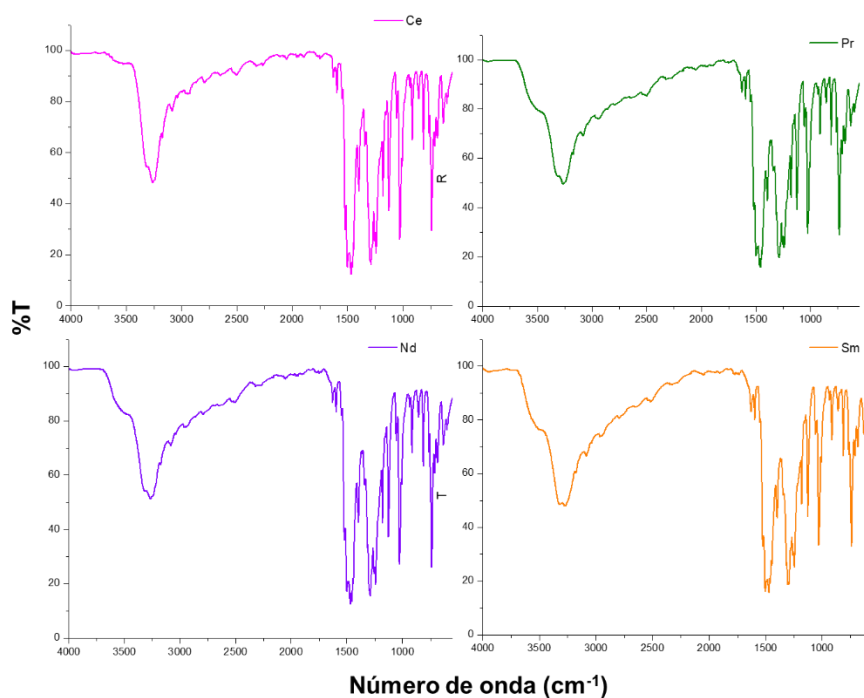
Con respecto a las constantes de acoplamiento (tanto para el compuesto de lantano, así como de lutecio), son diferentes comparadas a las del ligante libre, (para todos los protones aromáticos), en ambos casos. Algunas constantes de acoplamiento son menores, mientras que otros en casos aumentaron, modificando la multiplicidad para las señales, principalmente para los protones H4 y H7. En la tabla 4.6.5.3, se resumen sus valores.

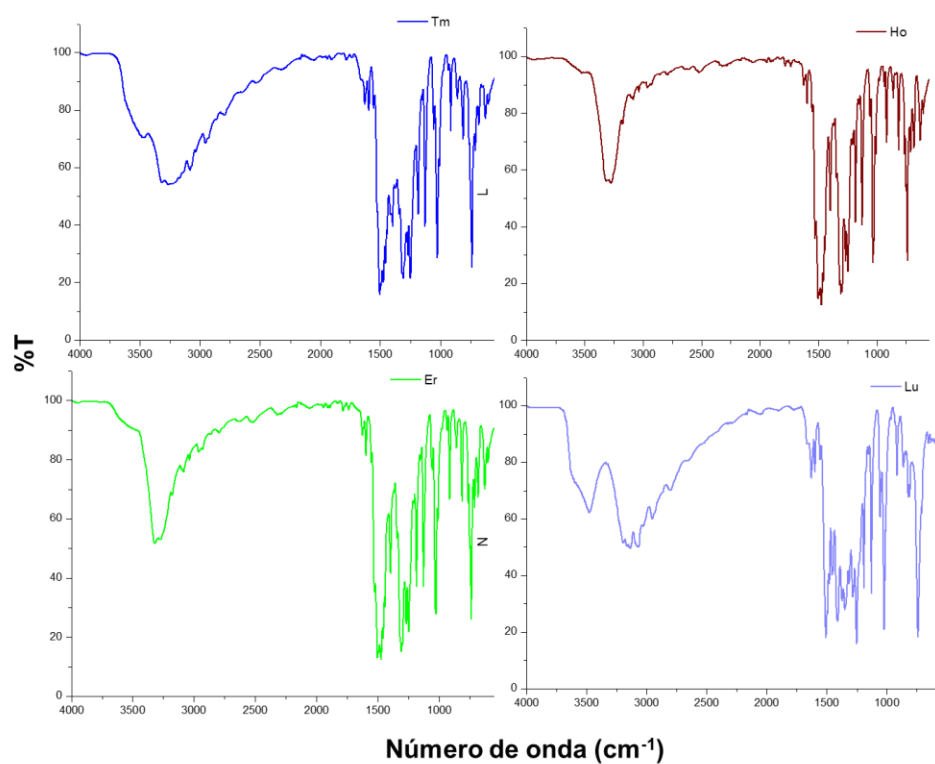
**Tabla 4.6.5.3. Constantes de acoplamiento (J) del espectro de RMN <sup>1</sup>H en CD<sub>3</sub>OD a 600 MHz para los compuestos de lantano y lutecio.**

<b>Constante de acoplamiento (J, Hz)</b>	<b>Compuesto de lantano</b>	<b>Compuesto de lutecio</b>
<sup>3</sup> J <sub>H4-H5</sub>	<b>6</b>	<b>6.3</b>
<sup>4</sup> J <sub>H4-H6</sub>	<b>3.6</b>	<b>3.6</b>
<sup>5</sup> J <sub>H4-H7</sub>	<b>1.2</b>	<b>3.6</b>
<sup>3</sup> J <sub>H7-H6</sub>	<b>4.2</b>	<b>7.2</b>
<sup>3</sup> J <sub>H12-H13</sub>	<b>6</b>	<b>6</b>

#### 4.6.6.-Espectros de infrarrojo por ATR para los compuestos de coordinación

En la figura 4.6.6.1 se muestran los espectros de infrarrojo por la técnica de reflectancia total atenuada.





**Figura 4.6.6.1. Espectros de infrarrojo obtenidos por la técnica de reflectancia total atenuada para todos los compuestos de coordinación a TA. Se observa que son similares, corroborado su isoestructuralidad.**