



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS Y ESTRUCTURALES DE COMPUESTOS
DE COORDINACIÓN CON IONES LANTÁNIDOS (III) Y EL LIGANTE**

2,6-BIS(2-BENCIMIDAZOLIL)PIRIDINA

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

IRVIN DANIEL VILLAR GUTIÉRREZ



CDMX, OCTUBRE 2022



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Silvia Elena Castillo Blum
VOCAL: José Federico del Rio Portilla
SECRETARIO: Claudia Paola Gómez Tagle
1er. SUPLENTE: María Kenia Zamora Rosete
2° SUPLENTE: Alejandro Dorazco González

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio 214, División de estudios de posgrado, Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Facultad de Química, UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

Dra. Silvia Elena Castillo Blum

SUPERVISOR TÉCNICO:

Dra. Karla Patricia Salas Martin

SUSTENTANTE:

Irvin Daniel Villar Gutiérrez

Agradecimientos

Este proyecto fue realizado gracias al apoyo financiero otorgado por el Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT), DGAPA-UNAM IN 221320, proyecto PAIP 5000-9036.

Contenido

Abreviaturas	6
1. Introducción y Marco teórico	7
1.1. Lantánidos	7
1.1.1. Generalidades de los lantánidos	7
1.1.2. Configuración electrónica de los lantánidos	9
1.1.3. Transiciones de los lantánidos	14
1.2. Luminiscencia	16
1.2.1. Generalidades de la luminiscencia	16
1.2.2. Diagrama de Jablonski	20
1.2.3. Efecto antena	27
2. Antecedentes	29
2.1. Ligante 2,6-bis(2-bencimidazolil)piridina (bbimpy)	29
2.2. Antecedentes de los compuestos $[Ln(bbimpy)_2(NO_3)_2](NO_3)$	30
3. Hipótesis y objetivos	41
4. Metodología	43
5. Resultados y discusión	48
5.1. Optimización y cálculo de frecuencias vibracionales del bbimpy	48
5.2. Espectroscopía IR en estado sólido	52
5.2.1. Ligante bbimpy	52
5.2.2. Compuestos de coordinación	57
5.3. Resonancia magnética nuclear 1H en disolución	65
5.3.1. RMN de 1H del ligante bbimpy	65
5.3.2. Compuesto $[La(bbimpy)_2(NO_3)_2](NO_3)$	69
5.4. Análisis Termogravimétrico TGA	71
5.5. Análisis elemental y conductividad eléctrica	77
5.6. Difracción de rayos X de Monocristal	79
5.6.1. $[Ce(bbimpy)_2(NO_3)_2](NO_3) \cdot 3MeOH$	79
5.6.2. $[Sm(bbimpy)_2(NO_3)_2](NO_3) \cdot MeOH$	90
5.7. Espectrofotometría UV-VIS de absorción en estado sólido	100
5.7.1. bbimpy	100
5.7.2. $[La(bbimpy)_2(NO_3)_2](NO_3)$	101

5.7.3. $[Pr(bbimpy)_2(NO_3)_2] (NO_3)$	102
5.7.4. $[Nd(bbimpy)_2(NO_3)_2] (NO_3)$	104
5.7.5. $[Dy(bbimpy)_2(NO_3)_2] (NO_3)$	106
5.7.6. $[Er(bbimpy)_2(NO_3)_2] (NO_3)$	108
5.8. Espectrofotometría UV-VIS de emisión en estado sólido	109
5.8.1. <i>bbimpy</i>	109
5.8.2. $[La(bbimpy)_2(NO_3)_2] (NO_3)$	110
5.8.3. $[Sm(bbimpy)_2(NO_3)_2] (NO_3)$	111
5.8.4. $[Eu(bbimpy)_2(NO_3)_2] (NO_3)$	113
5.8.5. $[Tb(bbimpy)_2(NO_3)_2] (NO_3)$	116
5.9. Propuesta estructural.....	118
6. Conclusiones.....	119
Referencias	121
Anexos	126

Abreviaturas

bbimpy	2,6-bis(2-bencimidazolil)piridina
<i>l</i>	Número cuántico de orbital
<i>m</i>	Número cuántico magnético
<i>s</i>	Número cuántico de spin
(2S+1)	Multiplicidad de spin
¹S	Estado singulete
³T	Estado triplete
J	Número cuántico spin/orbital
ED	Operador dipolo eléctrico
MD	Operador dipolo magnético
EQ	Operador cuádruplo eléctrico
EDS	Entrecruzamiento de sistemas
φ	Rendimiento cuántico
τ	Tiempo de vida
δ	Desplazamiento químico
λ	Longitud de onda
π	Orbital pi de enlace
π*	Orbital pi de antienlace
DFT	Teoría de funcional de densidad
B3LYP	Funcional híbrido de Beck, 3 puntos, Lee-Yang-Parr
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
IR	Infrarrojo
TGA	Análisis termogravimétrico
DRX	Difracción de rayos X
UV/Vis	Ultravioleta/Visible

1. Introducción y Marco teórico

1.1. Lantánidos

1.1.1. Generalidades de los lantánidos.

Los Lantánidos son átomos situados en el periodo 6 de la tabla periódica que van desde el La hasta el Lu ($Z= 57-71$) y por mucho tiempo fueron incluidos dentro de un grupo de elementos denominados como “tierras raras” en los que también se incluían al escandio e itrio, pero este término se usa cada vez menos en la actualidad. La razón por la que se relacionaban estos elementos deriva en parte del descubrimiento de algunos de ellos, ya que el itrio fue aislado en forma de su óxido del mineral gadolinita en 1794 por el químico finlandés Johan Gadolin, el mismo por el que al elemento 64 se le dio el nombre de gadolinio. Fue de la gadolinita de donde más tarde se aislaron otros elementos como el itrio, lantano, neodimio y cerio. ^[1]

Los lantánidos cuentan con orbitales f en su estructura en los que pueden ocurrir transiciones electrónicas que les confieren propiedades ópticas y magnéticas que son de interés científico. Las aplicaciones de estas propiedades se pueden ver reflejadas en diferentes ámbitos, como son: la imagenología, el diseño de materiales electrónicos, catalizadores, superconductores, baterías, etc. Uno de los dispositivos ya muy conocido es el láser Nd-YAG, un dispositivo en estado sólido que posee óxidos de itrio y aluminio con un dopaje de neodimio y que es ampliamente usado

en la medicina, como en la oftalmología, la odontología y hasta en la medicina estética.

Una de las propiedades que tienen los lantánidos es la de presentar una química muy similar a lo largo de toda la familia, esto debido a que los electrones son añadidos en los orbitales f a medida que crece el número atómico, y estos orbitales no participan directamente en la química de los elementos al estar protegidos por los orbitales p y s. Sin embargo, no todos los lantánidos presentan la misma reactividad, ya que al contener más electrones, a medida que se avanza en el periodo, estos también son más ácidos debido a la disminución en el radio atómico, propiedad llamada contracción lantánida.

A continuación se presentan algunos otros aspectos de los lantánidos:

- * Su estado de oxidación más común es el 3+.
- * Suelen tener altos números de coordinación que oscilan entre 6 y 12.
- * La geometría de los compuestos de coordinación está impuesta por efectos estéricos del ligante en cuestión.

1.1.2. Configuración electrónica de los lantánidos.

La configuración electrónica de los iones lantánidos (III) es $[\text{Xe}]4f^n$ y energéticamente los valores con la configuración $[\text{Xe}]4f^{n-1} 5d^1$ son distantes. Para cada electrón n se asocia alguno de los 7 orbitales f , y la asociación de estos está dada por el spin del electrón que puede tener valores de $\pm 1/2$. El hamiltoniano correspondiente se presenta en la ecuación (1). [2]

$$H = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{Z'}{r_i} - \frac{1}{2} \Delta_i \right) + \sum_{i \neq j}^n \frac{1}{r_{ij}}$$

(1)

Donde n es el número de electrones en el orbital f , Z' es la carga del núcleo y la repulsión de los electrones a una distancia r_{ij} .

A cada función de onda de los electrones $4f$ se le asocia $\{(ml, ms)_1, (ml, ms)_2, \dots, (ml, ms)_n\}$ y se denomina microestado y se caracteriza por números cuánticos M_L y M_s calculados a partir de la suma de los momentos angulares (2). [2]

$$\vec{L} = \sum_{i=1}^n \vec{l}_i, \vec{S} = \sum_{i=1}^n \vec{s}_i, \quad M_L = \sum_{i=1}^n (m_l)_i, M_S = \sum_{i=1}^n (m_s)_i$$

(2)

Por lo tanto, se le denomina término espectroscópico al conjunto de microestados donde los números cuánticos M_L y M_S corresponden a los espacios vectoriales de L y S . Se representan como $(2S+1) \Gamma$, donde Γ puede ser alguna letra mayúscula (S, P, D, F, G, etc.) correspondiente a los valores de L (0, 1, 2, 3, 4,...) y su multiplicidad está dada por $(2S + 1) (2L+1)$.

Tabla 1. Propiedades electrónicas de los iones libres Ln^{3+} . [2]

f^n	Multiplicidad	No. de términos	No. De niveles	Nivel más bajo	$\xi/cm^{-1,a}$	$\lambda/cm^{-1,a}$
f^0	1	1	1	1S_0	-	-
f^1	14	1	2	$^2F_{5/2}$	625	625
f^2	91	7	13	3H_4	740	370
f^3	364	41	41	$^4I_{9/2}$	884	295
f^4	1001	17	107	5I_4	1000	250
f^5	2002	47	198	$^6H_{5/2}$	1157	231
f^6	3003	73	295	7F_0	1326	221
f^7	3432	119	327	$^8S_{7/2}$	1450	0
f^8	3003	119	295	7F_6	1709	-285
f^9	2002	73	198	$^6H_{15/2}$	1932	-386
f^{10}	1001	47	107	5I_8	2141	-535
f^{11}	364	17	41	$^4I_{15/2}$	230	-793
f^{12}	91	7	13	3H_6	2628	-1314
f^{13}	14	1	2	$^2F_{7/2}$	2870	-2870
f^{14}	1	1	1	1S_0	-	-

^aPara iones en medio acuoso, excepto Ce^{3+} (Ce:LaCl₃) e Yb (Yb₃Ga₅O₁₂).

Debido a que los electrones están acoplados, se usa el acoplamiento Russell-Saunders en el que se simplifica el tratamiento de las interacciones y se considera

el momento angular general y no individual, por lo que tomando en cuenta este acoplamiento el Hamiltoniano se representa como (3): [2]

$$H = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{Z'}{r_i} - \frac{1}{2} \Delta_i \right) + \sum_{i \neq j}^n \frac{1}{r_{ij}} + \lambda \cdot \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (3)$$

Cuando un ion Ln^{3+} se encuentra en un entorno químico pierde su simetría esférica, su estructura electrónica cambia y la degeneración restante $(2J + 1)$ se incrementa parcialmente (el número cuántico J representa la combinación del momento angular del orbital y del spin). Para este caso el Hamiltoniano se vuelve muy complejo, para simplificarlo se considera que los ligantes son cargas puntuales en el que se genera un campo electrostático y éste interactúa con los electrones en los orbitales 4f generando división en los niveles espectroscópicos del campo ligante, denominado efecto Stark. [2]

Con las consideraciones anteriores el Hamiltoniano se convierte en (4):

$$H = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{Z'}{r_i} - \frac{1}{2} \Delta_i \right) + \sum_{i \neq j}^n \frac{1}{r_{ij}} + \lambda \cdot \vec{L} \cdot \vec{S} + \sum_{k,q,i} B_q^k C_q^{(k)}(i) \quad (4)$$

Donde la suma que involucra i está en todos los electrones 4f, B_q^k son parámetros del campo ligante. $C_q^{(k)}$ Son los componentes de los operadores tensoriales; k debe

de ser par y menor a 2ℓ y los valores de q están restringidos por los puntos de simetría en el grupo en el que se encuentra el ion Ln^{3+} .

El desdoblamiento de Stark se refiere al cambio y la división de los niveles de energía en un ion lantánido debido a la presencia de un campo eléctrico estático externo. La cantidad de estos niveles es diferente en cada ion y está condicionada por su número de electrones y su momento angular J . Según el teorema de Kramer cada nivel de energía i se divide en un s_{imax} de niveles de Stark (5): [3]

$$s_{imax} = \begin{cases} 2J + 1 & \text{Número impar de } e^- \\ \frac{2J + 1}{2} & \text{Número par de } e^- \end{cases} \quad (5)$$

El diagrama de Dieke (**Figura 1**) es la representación gráfica de las divisiones de energía de los multipletes $(2S+1)\Gamma_J$ de los iones lantánidos.

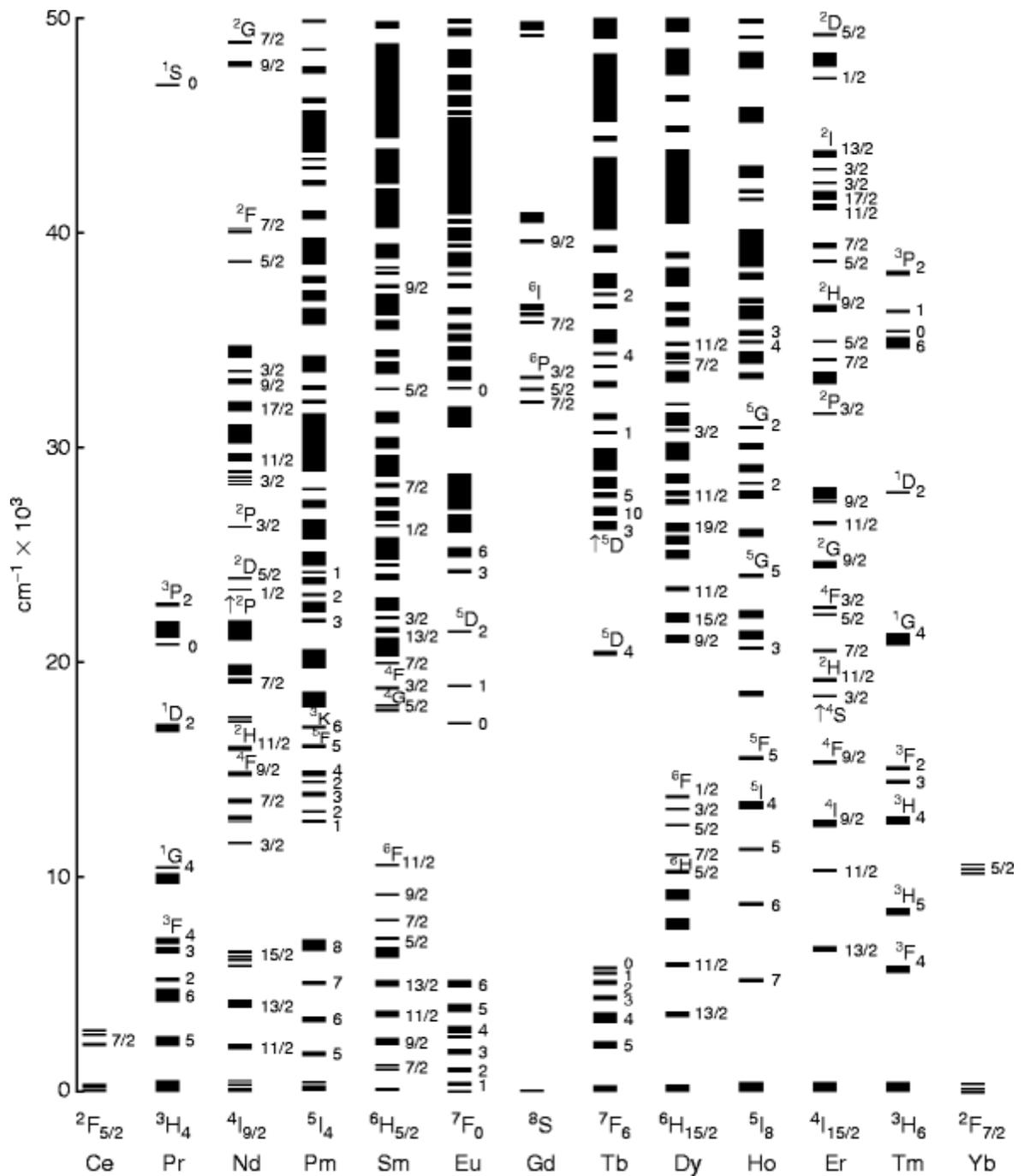


Figura 1. Diagrama de Dieke. [4]

1.1.3. Transiciones de los lantánidos.

La configuración electrónica $[\text{Xe}]4f^n$ genera una gran cantidad de niveles electrónicos que están bien definidos y se muestran transiciones nítidas en los espectros de absorción y emisión. Cuando la luz interactúa con la materia, un fotón es absorbido por un átomo, molécula o ion transfiriendo su energía a un electrón, provocando que este pase a un estado excitado, es decir, a un orbital de mayor energía. La absorción es promovida por tres tipos de operadores: el operador dipolo eléctrico de paridad impar (ED) \xrightarrow{P} , el dipolo magnético de paridad par (MD) \xrightarrow{M} y los operadores cuadrupolo eléctrico (EQ) \xrightarrow{Q} . [2]

Las transiciones que ocurren en los iones lantánidos pueden ser de baja probabilidad (no permitidas) y de alta probabilidad (permitidas). Las transiciones permitidas se describen con las reglas de selección de spin y de Laporte. La regla de selección de Laporte implica que los estados con la misma multiplicidad no pueden conectarse mediante transiciones dipolares eléctricas, es decir, las transiciones $f-f$ están prohibidas por el mecanismo ED. Sin embargo, las transiciones $f-f$ están permitidas por el mecanismo MD aunque son débiles. Se le llama transición dipolar eléctrica inducida a las transiciones parciales $f-f$ que ocurren debido a la influencia de un campo ligante en el ion lantánido; normalmente las transiciones ED inducidas y las transiciones MD son de los mismos órdenes de

magnitud, mientras que las transiciones EQ suelen ser más débiles que las MD, a pesar de estar permitidas por multiplicidad. [2]

Existen tres tipos de transiciones en los iones lantánidos: transiciones 4f-4f intraconfiguracionales, transiciones 4f-5d en las que un electrón es promovido de un orbital 4f a un 5d y que están permitidas por la regla de paridad; y transiciones de transferencia de carga metal ligante (MLCT) y ligante metal (LMCT), estas últimas están permitidas por las reglas de selección de Laporte.

Tanto las transiciones de transferencia de carga y las 4f-5d son comparables energéticamente, ya que dependen en gran medida del entorno químico del ion. Las transiciones de transferencia de carga suelen observarse por encima de 250 nm, excepto para los iones que pueden presentar fácilmente un cambio en el estado de oxidación (Ce^{3+} , Pr^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+}). Las transiciones 4f-5d se suelen observar por encima de los 200 nm, excepto para los iones Ce^{3+} , Pr^{3+} y Tb^{3+} (**Figura 2**). [5]

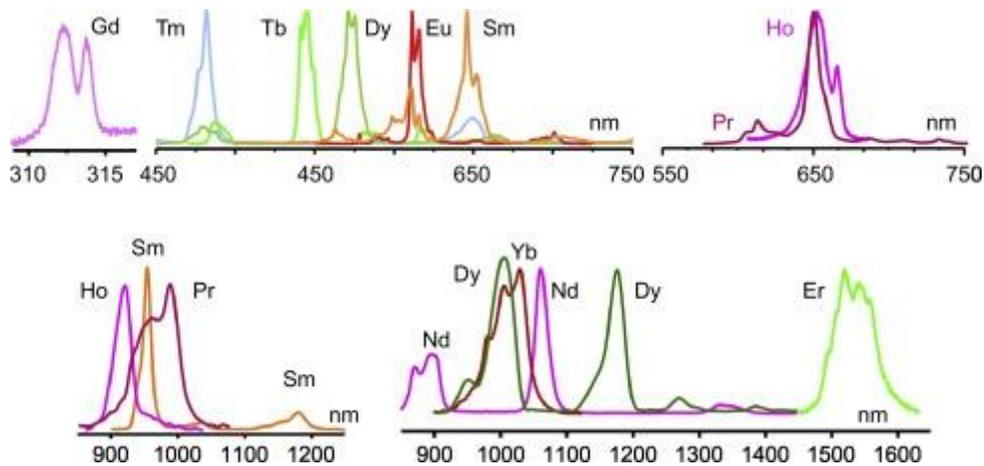


Figura 2. Transiciones electrónicas 4f-4f de los iones Ln^{3+} . [6]

1.2. Luminiscencia

1.2.1. Generalidades de la luminiscencia.

La *luminiscencia* (del latín “lumen” luz, sufijo “sc” que dermina un proceso y “encia” cualidad del que realiza dicha acción) es la propiedad que tienen algunas sustancias de emitir luz. Este término fue utilizado por primera vez por el físico alemán Eilhardt Wiedemann en 1888. [8] Sin embargo, ejemplos de este tipo de sustancias nos han rodeado a lo largo de la historia. Uno de los primeros científicos que registró sus observaciones respecto a este tipo de sustancias fue Sir William Herschel en 1895 al hacer anotaciones sobre un destello azul que se observa a ciertos ángulos en una disolución en agua con partes iguales de sulfato de quinina y ácido tartárico. [7]

A los materiales luminiscentes también se les suele conocer como *fósforos* (del griego “phos” luz y “pheis” cargar; traducido por los romanos como Lucifer), este nombre fue acuñado en el siglo XVII por Vincentinus Casciarolo de Bologna luego de sus experimentos con lo que se cree pudo ser BaSO₄. Casciarolo quemó la piedra con fin de reducirla en un metal noble, sin embargo fracasó, pero descubrió un material que emite luz roja luego de verse expuesto a la luz del sol. [8]

Un ejemplo particular de luminiscencia es encontrado en el árbol *Eysenhardtia polystachya*, mejor conocido como palo azul. Este árbol, nativo de México y el suroeste de norte américa, ha sido conocido por los pueblos indígenas desde mucho antes de la conquista. Es comúnmente usado para la preparación de té que es efectivo contra enfermedades del tracto urinario, dolores de riñón, antipirético, etc. También es utilizado en algunas aves de corral para prevenir enfermedades. [9][10]

Cuando los trozos de madera se maceran en agua por horas, el té adquiere un fuerte color azul de donde deriva el nombre del árbol. Este cambio es debido a la reacción que lleva a cabo el compuesto coatlina B con el agua y el oxígeno convirtiéndolo en matlalina, siendo esta última la que tiene propiedades luminiscentes (**Figura 3**). [11]

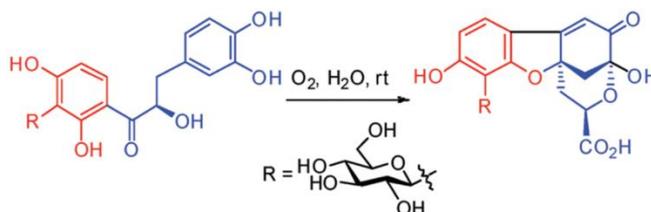


Figura 3. Reacción de formación de Matlalina.

Hoy en día los ejemplos en lo que encontramos materiales luminiscentes han crecido enormemente y no se limitan a fenómenos naturales, todo lo contrario, han aportado enormemente al desarrollo médico y tecnológico, como es el caso de la luz que emiten los dispositivos electrónicos, basados en sistemas LED's y OLED's, utilizados para la fabricación de lámparas para el hogar y alumbrado público; el revelado de imágenes de carácter médico, como lo son para las técnicas como la resonancia magnética nuclear, los rayos X, el ultrasonido, etc. La técnica de luminiscencia como metodología analítica también es de suma relevancia en biotecnología, citometría de flujo, diagnóstico médico, secuenciación de ADN, análisis forense y genético, por nombrar algunos. Y es ampliamente aplicada en varios campos como la arqueología, medicina forense, geología, física, química y en el diseño de energías renovables.

La luminiscencia no debe confundirse con la incandescencia, cuando hablamos de un material incandescente nos referimos a la emisión de radiación de una sustancia a altas temperaturas, como en el caso de una bombilla con filamento de tungsteno. El filamento se calienta a altas temperaturas, debido a la estimulación de los átomos del metal con la corriente eléctrica estos comienzan a vibrar y por lo tanto a calentarse, provocando la emisión de luz, este fenómeno está descrito por el modelo de cuerpo negro. [8]

Cuando hablamos de luminiscencia, ésta se caracteriza por la emisión de radiación óptica (IR, visible o UV) a partir de estados electrónicamente excitados, estimulados por algún proceso externo o interno. Existen diferentes tipos de luminiscencia, donde cada uno se diferencia de la fuente de energía de excitación (**Tabla 2**).

Tabla 2. Tipos de luminiscencia.

Tipo	Fuente de excitación
Quimioluminiscencia	Reacción química
Bioluminiscencia	Reacción bioquímica
Triboluminiscencia	Energía mecánica
Catodoluminiscencia	Haz de electrones
Electroluminiscencia	Energía eléctrica
Fotoluminiscencia	Radiación electromagnética
Termoluminiscencia	Energía térmica
Radioluminiscencia	Radiación ionizante
Sonoluminiscencia	Ondas ultrasónicas

En este trabajo nos concentraremos en la fotoluminiscencia, que es la fuente mediante la cual se excitan los compuestos de estudio.

Cuando un electrón pasa a un estado electrónico excitado, este proseguirá a regresar a su estado electrónico basal en un tiempo determinado (τ), liberando energía de muchas maneras en el proceso, ya sea en forma de energía térmica, energía vibracional o energía luminosa. Dependiendo del tiempo de relajación electrónica (τ), la luminiscencia se puede clasificar como fosforescencia y fluorescencia, siendo esta última la que más rápido sucede.

1.2.2. Diagrama de Jablonski.

El diagrama de Jablonski ilustra los procesos de absorción y emisión de luz de una determinada molécula. A continuación, detallaremos dichos procesos.

Absorción.

En el diagrama se observan líneas gruesas que representan a los estados electrónicos, y líneas delgadas que representan los estados vibracionales de dichos estados electrónicos. Existen estados de misma multiplicidad (S_0 , S_1 , S_2 , etc.) y de diferente multiplicidad (T_1 , T_2 , T_3 , etc.)

La molécula suele estar en el estado electrónico más bajo de energía S_0 . Cuando el electrón es impactado por un fotón, el fotón le transfiere su energía promoviéndolo a uno de los niveles vibracionales del estado electrónico excitado S_1 o S_2 . El proceso de absorción está restringido por las reglas de selección y el principio de Frank-Condon y solo las longitudes de onda que tienen energías que corresponden a la diferencia de energía entre dos estados propios diferentes de una molécula particular promueven la absorbancia. El proceso de absorción dura alrededor de unos 10^{-15} s (**Figura 4**). [8]

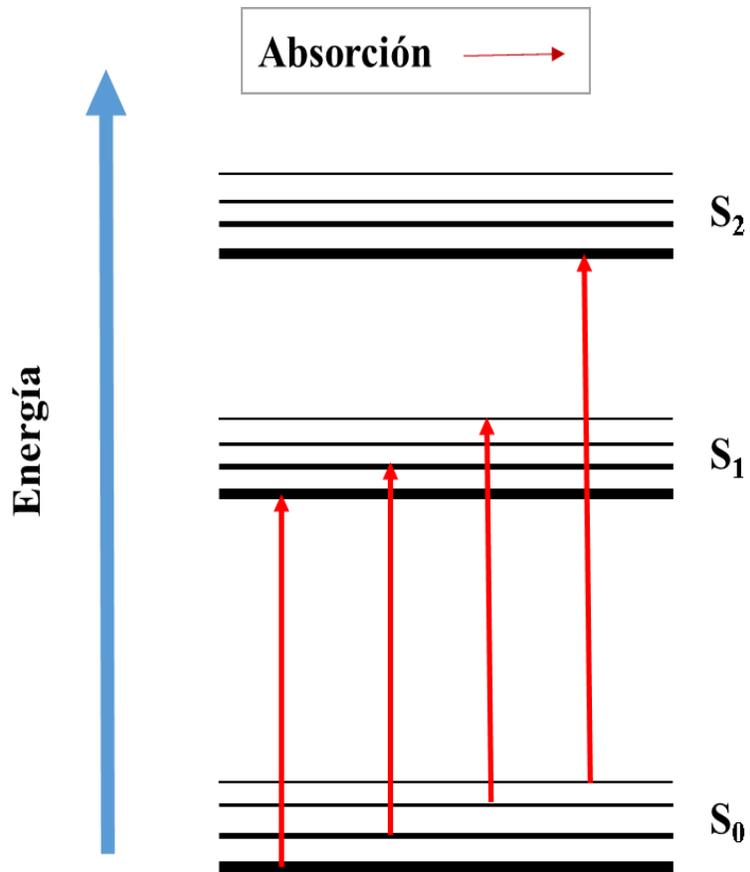


Figura 4. Absorción diagrama de Jablonski.

Relajación vibracional, conversión interna y conversión externa

Luego de que la molécula se encuentra en un estado electrónico excitado, ésta comienza a vibrar con las frecuencias características de la misma y a colisionar con otras moléculas liberando energía hasta pasar al estado vibratorio fundamental del estado electrónico excitado. A este proceso se le llama *relajación vibracional* y dura alrededor de 10^{-11} a 10^{-14} s. [12]

Si los niveles vibracionales se encuentran muy cercanos a los estados electrónicos, es posible que la molécula libere energía pasando a alguno de los niveles vibracionales de un estado electrónico de menos energía. A este proceso se le llama *conversión interna*, es un proceso no radiativo y sucede en el mismo lapso de tiempo que la relajación vibracional. Pero también puede suceder que las colisiones sigan ocurriendo y desactiven el estado excitado pasando a la molécula directamente al estado fundamental S_0 , a este proceso se le llama *conversión externa* (**Figura 5**).^[8]

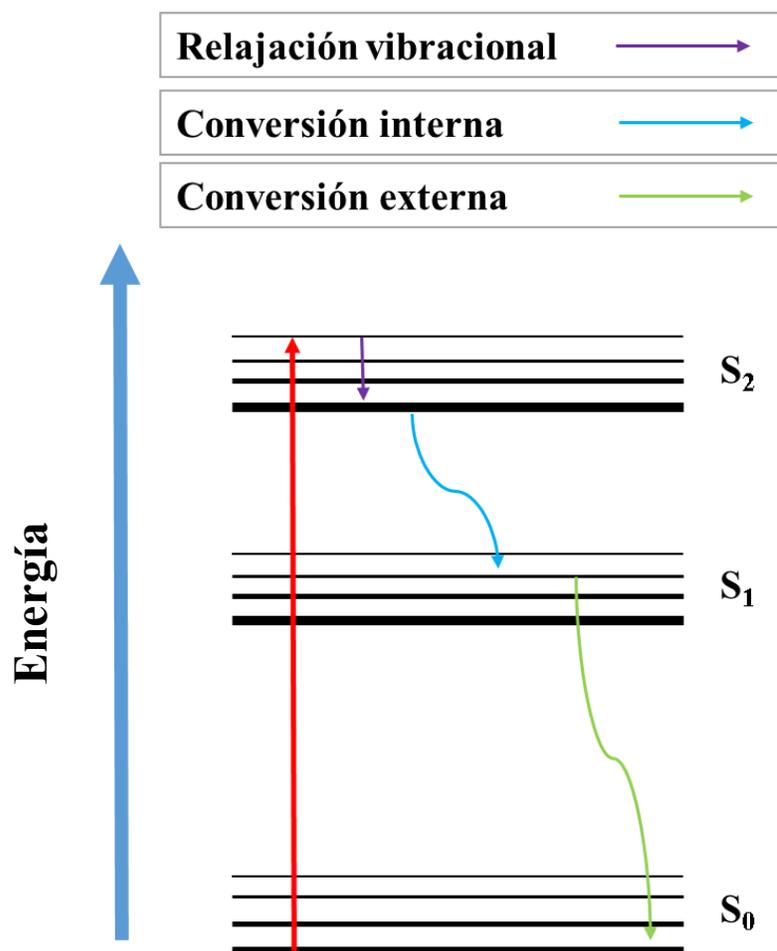


Figura 5. Relajación vibracional, conversión externa y conversión interna diagrama de Jablonski.

Fluorescencia

Cuando una molécula se encuentra en un estado electrónico excitado, otra de las formas que tiene para liberar energía es a través de un fotón, el cuál será proporcional a la energía entre el estado fundamental y el estado de transición. Cuando el estado excitado tiene la misma multiplicidad que el estado fundamental, al proceso se le llama fluorescencia (**Figura 6**). Este proceso está permitido por las reglas de selección y dura alrededor de 10^{-9} a 10^{-7} s. El estado electrónico excitado en el que se suele observar la fluorescencia es el primero, ya que los estados electrónicos excitados de mayor energía suelen disipar su energía mediante relajación vibracional y/o conversión interna, procesos que son más rápidos que la fluorescencia, provocando que la emisión de luz quede bloqueada. A este fenómeno se le llama regla de Kasha. ^{[7][8]}

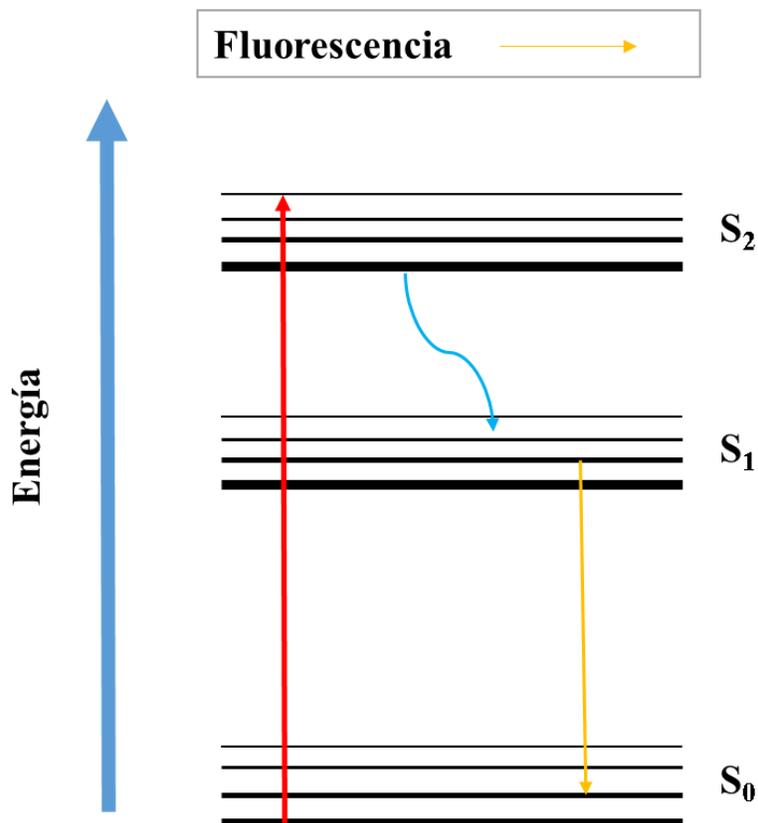


Figura 6. Fluorescencia diagrama de Jablonski

Entrecruzamiento de sistemas.

Otro de los caminos energéticos que puede tomar una molécula en un estado electrónico excitado es lo que se llama *entrecruzamiento de sistemas*. Esto sucede cuando la molécula pasa de un estado singulete (S) a uno de diferente multiplicidad, por ejemplo un estado triplete (T). Este proceso es considerablemente más lento (10^{-8} a 10^{-3} s) ya que está prohibido por las reglas de selección de spin. El proceso de entrecruzamiento de sistemas es un proceso no radiativo, sin embargo, cuando la molécula pasa del estado triplete al estado singulete más bajo en energía, ésta

libera energía en forma de fotones, en un proceso considerablemente lento comparado con los demás denominado fosforescencia (10^{-4} a 10^{-1} s) (**Figura 7**). [8]

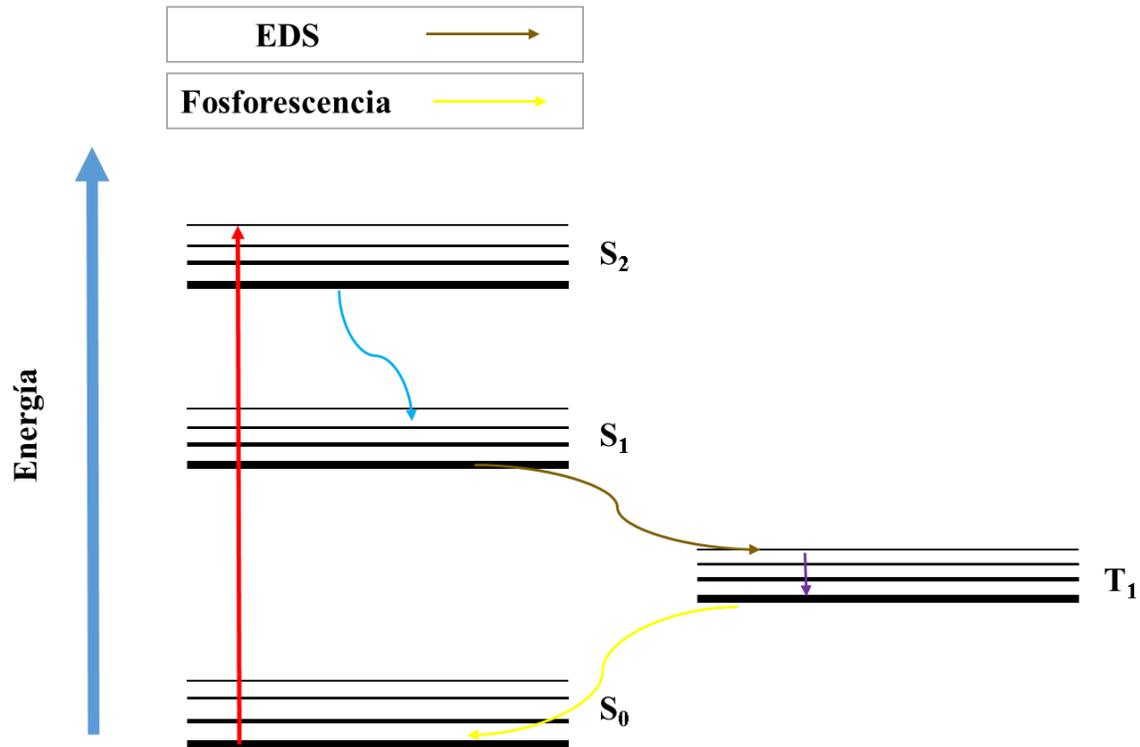


Figura 7. Fosforescencia diagrama de Jablonski

Debido a que los procesos radiativos como la fluorescencia y fosforescencia se encuentran compitiendo con los procesos no radiativos, es necesario medir la eficiencia con la que se emite luz, esto se realiza con el rendimiento cuántico ϕ , que es un cociente entre el número de fotones absorbidos y el número de fotones emitidos. El rendimiento cuántico de la fluorescencia ϕ_f se expresa en la ecuación 6. [12]

$$\varphi_f = \frac{k_f}{k_f + \sum k_i}$$

(6)

donde k_f es la constante de velocidad de emisión de la fluorescencia (coeficiente de Einstein de emisión espontánea), y $\sum k_i$ es la suma de las constantes de velocidad de los procesos de desactivación del estado singulete más bajo que compiten con la fluorescencia. El inverso de k_f es el tiempo de vida del proceso radiativo del estado electrónico excitado (τ_f^0 , mientras que $k_f + \sum k_i$ es el tiempo de vida real de dicho estado (τ_f) (7). [12]

$$\varphi_f = \frac{\tau_f}{\tau_f^0}$$

(7)

En el caso de la fosforescencia su rendimiento cuántico se expresa en la ecuación 8. [12]

$$\varphi_p = \varphi_{CI} \frac{k_p}{k_p + \sum k_j}$$

(8)

donde k_p es la constante de velocidad de emisión de la fosforescencia, ϕ_{CI} es la eficiencia del entrecruzamiento de sistemas de triplete a singlete y $\sum k_j$ es la suma de las constantes de velocidad de los procesos de desactivación del estado singlete más bajo que compiten con la fosforescencia. [12]

1.2.3. Efecto antena

Cuando un ion lantánido se encuentra coordinado a un ligante orgánico, en algunos casos la absorción de luz se debe al ligante, pero la emisión sí proviene de dicho ion. A este fenómeno se le llama efecto antena, y fue informado por primera vez por S. I. Weissman en 1941. Ya que las transiciones 4f-4f son muy poco probables bajo el mecanismo de dipolo eléctrico, la sensibilización de ion lantánido se realiza mediante la excitación del ligante el cual transferirá energía intermolecularmente a los estados electrónicos del ion.

El proceso de excitación en la sensibilización de un ion lantánido puede ser representado con el diagrama de Jablonski. En el diagrama se muestra la absorción del ligante y la excitación a un estado electrónico 1S_1 , en el que posteriormente hay un entrecruzamiento de sistemas a un estado 1T_1 y finalmente la transferencia de energía al estado electrónico excitado del ion lantánido. La transferencia de energía también se puede dar de un estado S, aunque ocurre con menor probabilidad **(Figura 8)**.

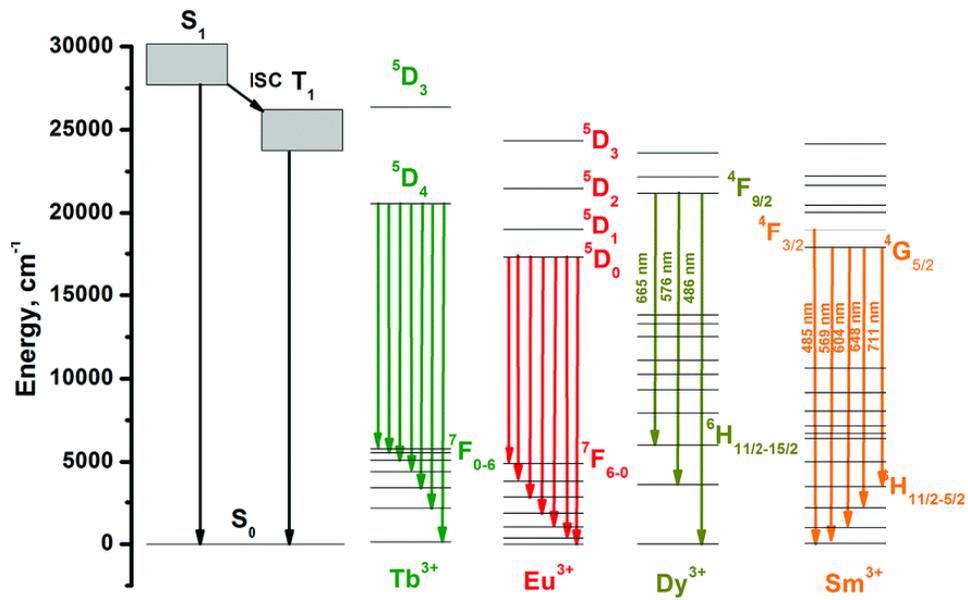


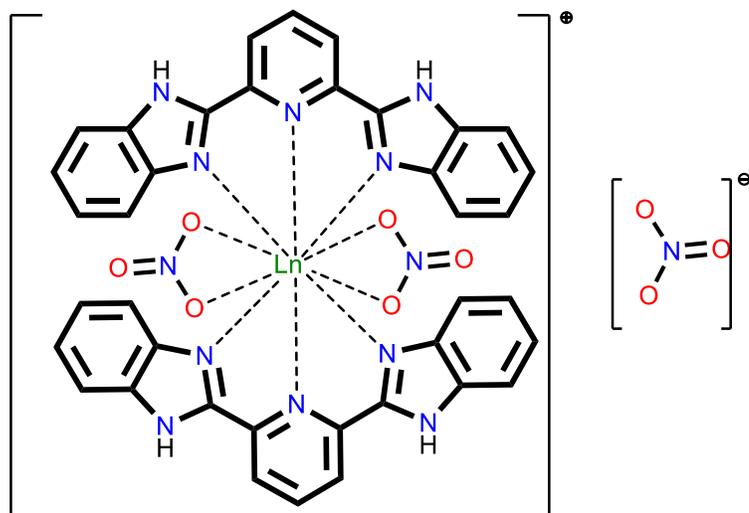
Figura 8. Efecto antena diagrama de Jablonski.

como nitritos. ^[13] ^[14] ^[15] También se han estudiado sus propiedades biológicas como sus interacciones con el ADN, antiviral, antioxidante o en el reconocimiento de urea y tiourea ^[16] ^[22]. En lo que respecta a la ciencia de materiales, el bbimpy ha sido probado en la construcción de sistemas OLED. ^[17]

2.2. Antecedentes de los compuestos $[Ln(bbimpy)_2(NO_3)_2](NO_3)$

En marzo del año 1993 los autores Shuangxi Wang y Qinhuai Luo publicaron un artículo en la revista *Tetrahedron*, en el que presentan la síntesis de compuestos de coordinación con los iones: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er y Lu(III); y dos equivalentes del ligante 2,6-bis(2-bencimidazolil) piridina.^[18]

En este trabajo se proponen tres diferentes estructuras moleculares para los compuestos de coordinación fundamentadas en análisis tales como: espectroscopia de infrarrojo, espectrofotometría UV-Vis, análisis elemental, conductividad eléctrica en disolución y análisis termogravimétrico. La primera propuesta estructural corresponde a los compuestos con los iones de La a Tb(III), donde se observa que el centro metálico tiene un número de coordinación de 10, con dos moléculas del ligante, coordinadas cada una de manera tridentada, y un par de moléculas de nitrato, las cuales se coordinan de forma bidentada (**Figura 10**).



$\text{Ln} = \text{La}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}.$

Figura 10. Estructura propuesta por Shuangxt Wang y Qinhui Luo para los compuestos de La a Tb(III). [18]

En la segunda propuesta, correspondiente a los iones Dy y Er(III), se observa que la estructura propuesta tiene un número de coordinación de 9 ya que, a diferencia de los compuestos anteriores, proponen que uno de los ligantes posee carga negativa debido a la desprotonación de un nitrógeno en uno de los benzimidazoles, ya que en este caso el ion Dy^{3+} es cada vez más ácido en comparación con los de menor número atómico debido a la contracción lantánida. Esto a su vez provoca la coordinación de únicamente un ion nitrato y una molécula de agua al centro metálico (**Figura 11**).

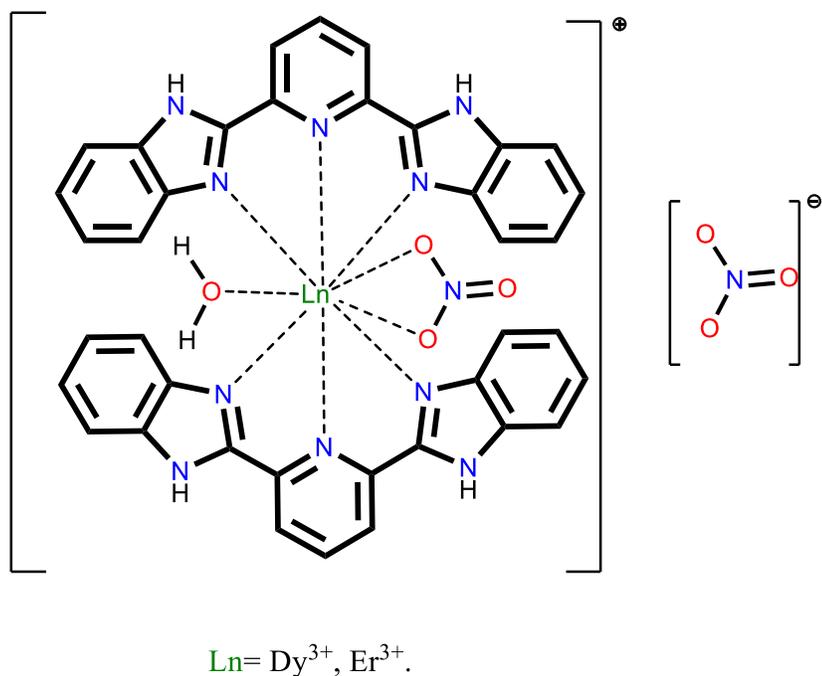


Figura 11. Estructura propuesta por Shuangxt Wang y Qinhui Luo para los compuestos de Dy y Er(III). ^[18]

La tercera estructura corresponde únicamente al compuesto con el ion lutecio(III) en la que se propone la coordinación de únicamente una molécula de ligante, dos iones nitrato y una molécula de agua (**Figura 12**).

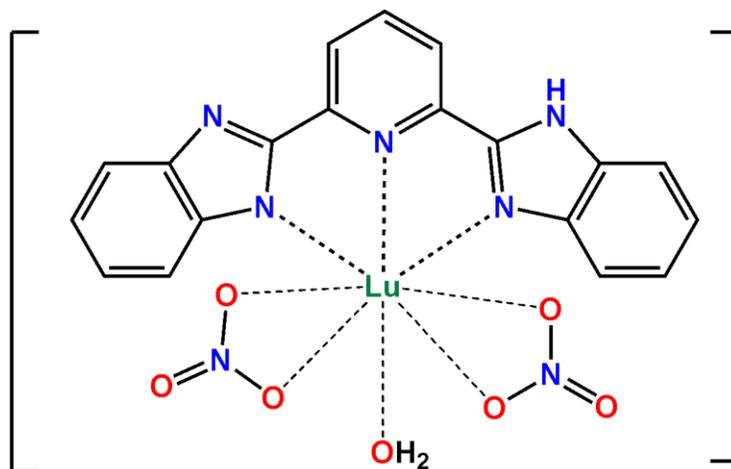


Figura 12. Estructura propuesta por Shuangxt Wang y Qinhui Luo para el compuesto de Lu (III). ^[18]

En noviembre del año 1993 los mismos autores publicaron un artículo en el que describían la caracterización del compuesto de coordinación del ion lutecio (III) y el ligante bbimpy, mediante la técnica de difracción de rayos X de monocristal. En los resultados de la técnica se encontró el compuesto con formula $[Lu(bbimpy-H)(NO_3)_2(MeOH)_2]$ (*bbimpy*)₂(*MeOH*) y número de coordinación del centro metálico de 9, el cual lo conforman dos iones nitrato coordinados bidentadamente, un ion bbimpy-H⁻ que es donador por tres átomos de nitrógeno, y dos moléculas de metanol coordinadas de forma monodentada, sustancia que fue utilizada como disolvente para la cristalización del compuesto). Por lo tanto, la esfera de coordinación tiene carga cero. La otra molécula del ligante bbimpy que se observa en la estructura no se encuentra coordinada al ion lantánido, ésta presenta interacciones

electrostáticas entre los nitrógenos N6 y N9 con el oxígeno O3 correspondiente al oxígeno del enlace O=N del ion nitrato (**Figura 13**). [20]

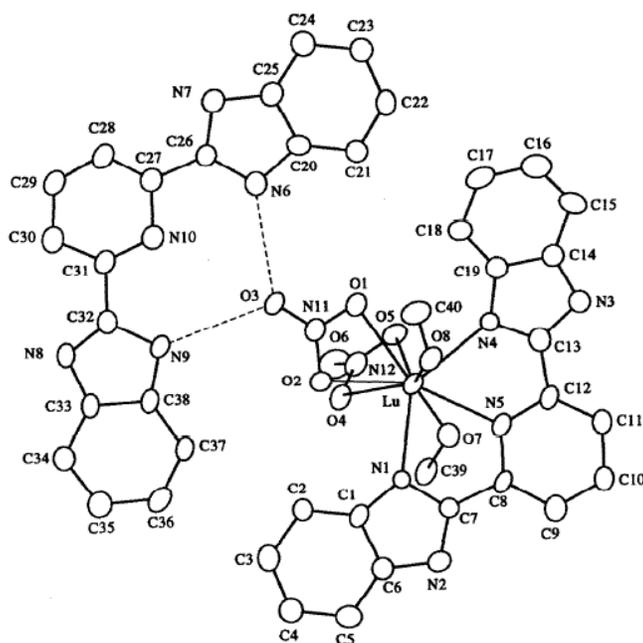


Figura 13. Estructura en tres dimensiones del compuesto



En el año de 1994 los mismos autores publicaron un artículo en el que caracterizan mediante difracción de rayos X de monocristal a los compuestos de coordinación con los iones Eu^{3+} , Ce^{3+} y Tb^{3+} y el ligante bbimpy. En los resultados se presenta la fórmula $[\text{Ln}(\text{bbimpy})_2(\text{NO}_3)_3] (\text{NO}_3) \cdot n\text{MeOH}$ y número de coordinación del centro metálico de 10. Los compuestos con los tres iones son isoestructurales y únicamente varía el número de moléculas del disolvente en la estructura cristalina. Estos se componen de dos moléculas del ligante bbimpy coordinadas de forma tridentada a los iones lantánidos y dos iones nitrato coordinados de forma bidentada al centro metálico (**Figura 14**). [19]

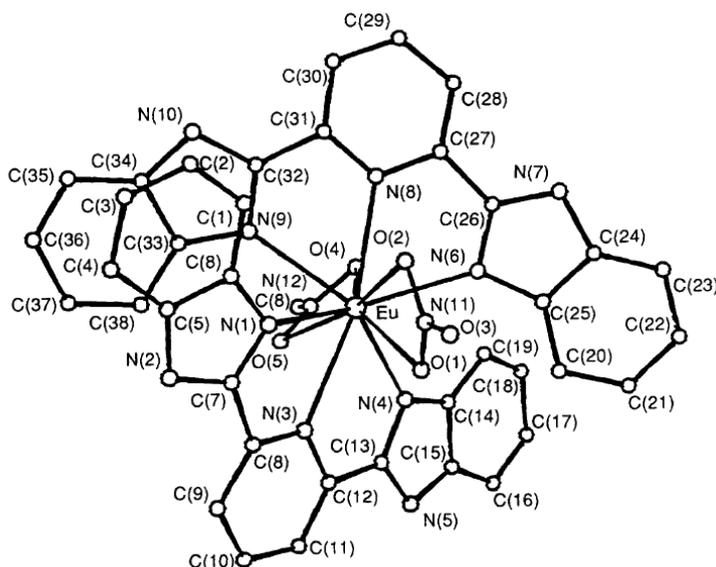
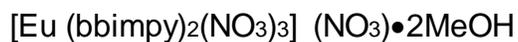


Figura 14. Estructura en tres dimensiones del compuesto



En el grupo de trabajo de la Dra. Silvia E Castillo Blum se estudiaron los compuestos de coordinación con el ligante bbimpy y los iones lantánidos (III) [21]. En este trabajo, publicado en 2018, se estudiaron adicionalmente los compuestos con los iones Ho^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} por técnicas de espectroscopia de infrarrojo, espectrofotometría UV-Vis, análisis elemental, resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C y se realizaron estudios teóricos DFT y TD-DFT del ligante y algunos compuestos con el fin de conocer los estados excitados involucrados en el proceso de luminiscencia.

Las propuestas estructurales justificadas en los análisis antes mencionados son, en algunos casos iguales a las del grupo de Qinhui Luo et al, refiriéndose a los que se representan con la fórmula $[\text{Ln}(\text{bbimpy})_2(\text{NO}_3)_3](\text{NO}_3)\cdot n\text{H}_2\text{O}$, es decir en los que existen dos iones nitrato coordinados bidentadamente y dos moléculas de bbimpy coordinadas tridentadamente. La principal diferencia radica en los compuestos que prosiguen al Tb^{3+} en la serie de los lantánidos, ya que se proponen son isoestructurales al igual que los iones precedentes (**Figura 15**).

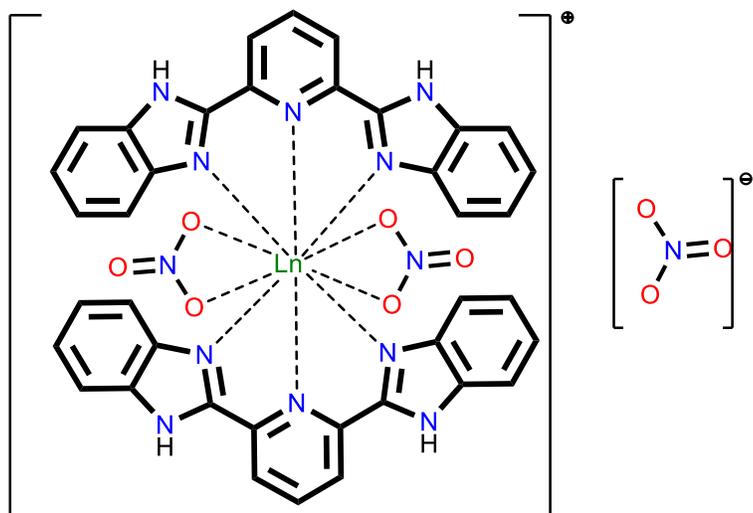


Figura 15. Estructura propuesta por el grupo de la Dra. Silvia E Castillo Blum para los compuestos de coordinación.

En el estudio teórico de este trabajo se calculó el diagrama de orbitales moleculares del ligante bbimpy en fase gas y en disolución empleando DFT, B3LYP y Def2-SV(P). Para el cálculo en disolución se empleó el modelo COSMO (Conductor-like Screening Model) usando como disolvente etanol. **(Figura 16)**

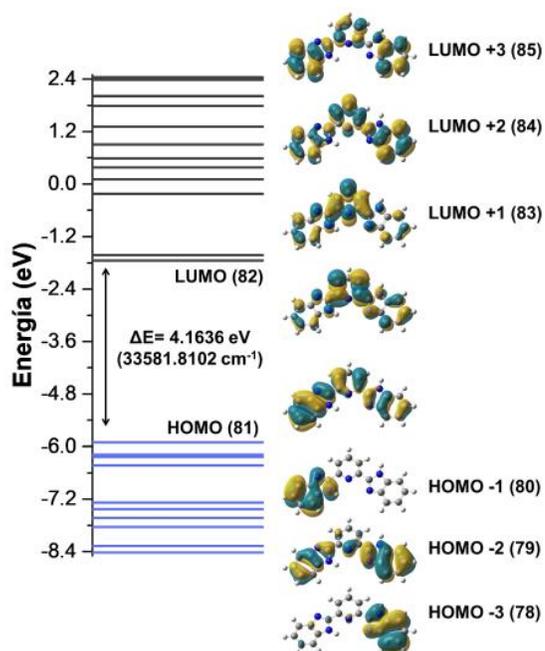


Figura 16. Diagrama de orbitales moleculares del bbimpy en fase gas.

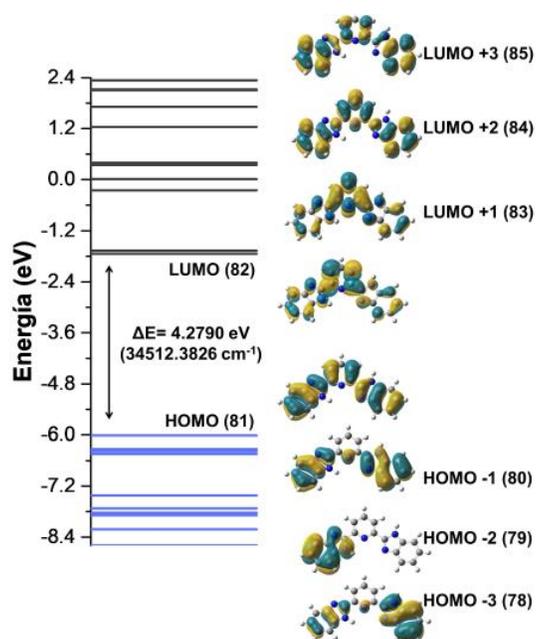


Figura 17. Diagrama de orbitales moleculares del bbimpy en etanol.

Tras este cálculo se observó que el ΔE es más grande para el bbimpy solvatado con etanol que en fase gas, además de un cambio en la forma de los orbitales moleculares (**Figura 17**).

También se simuló el espectro de absorción UV-Vis para el bbimpy en disolución y se comparó con el espectro experimental (**Figura 18**).

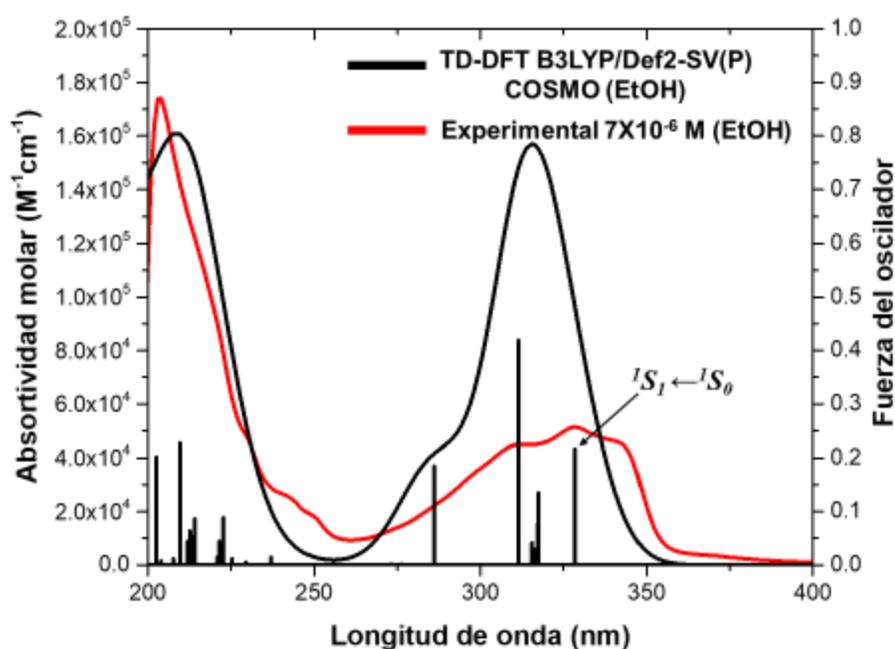


Figura 18. Espectro UV Vis experimental y calculado del ligante bbimpy.

Con ayuda del cálculo TD-DFT se propuso un mecanismo de transferencia de energía del bbimpy a los centros metálicos Ln^{3+} en estado sólido y en etanol. La absorción de un cuanto de energía genera la transición ${}^3T_{2,3}(\pi^*) \leftarrow {}^1S_0(n)$ en estado sólido o en etanol. Posteriormente, en estado sólido, ocurre la conversión interna

${}^3T_2(\pi^*) \leftarrow {}^3T_1(\pi^*)$, ${}^3T_1(\pi^*) \leftarrow {}^1S_0(n)$ y al mismo tiempo la transferencia de energía a los estados de los iones Ln^{3+} a través del estado ${}^3T_1(\pi^*)$. En disolución, los compuestos se encuentran en el estado ${}^3T_3(\pi^*)$, luego ocurren las transiciones ${}^3T_3(\pi^*) \leftarrow {}^3T_2(\pi^*)$ y ${}^3T_2(\pi^*) \leftarrow {}^3T_1(\pi^*)$ y finalmente la transición ${}^3T_1(\pi^*) \leftarrow {}^1S_0(n)$ al mismo tiempo que la transferencia de energía desde el estado ${}^3T_1(\pi^*)$ a los estados de los iones Ln^{3+} (**Figura 19**).

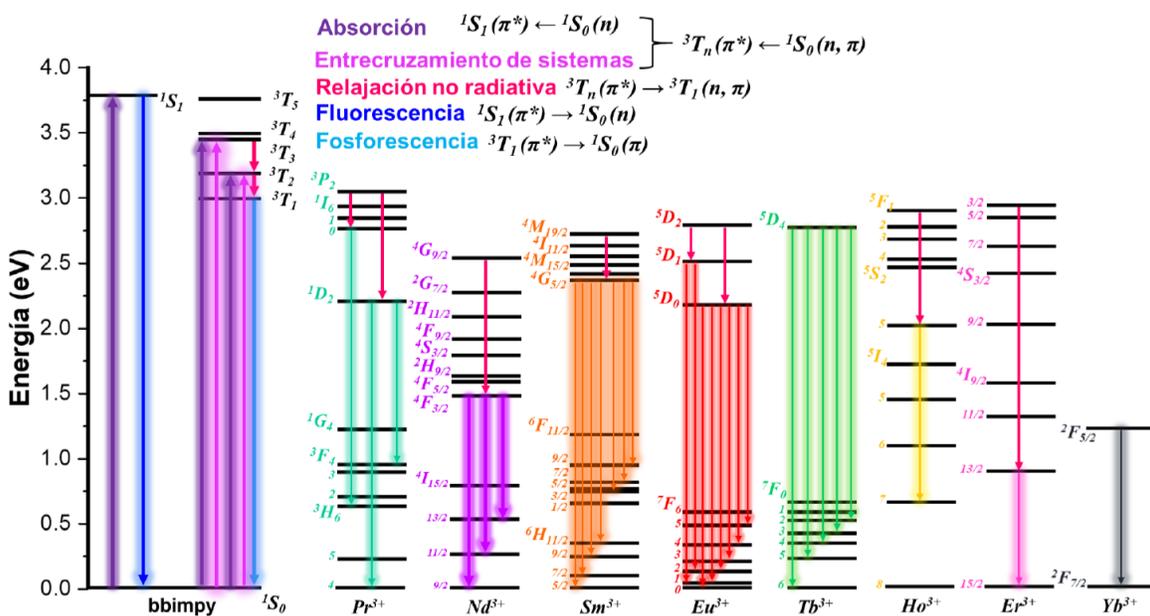


Figura 19. Propuesta de mecanismo de transferencia para los compuestos de coordinación $[\text{Ln}(\text{bbimpy})_2(\text{NO}_3)_2] \text{NO}_3$.

Definición del proyecto

En este proyecto se pretende sintetizar y caracterizar los compuestos de coordinación mediante diversas técnicas espectroscópicas y analíticas, con el fin de comparar los resultados con los de los trabajos previos y aportar mayor evidencia científica para la solución estructural de los compuestos, así como sus propiedades luminiscentes.

3. Hipótesis y objetivos.

Hipótesis

El ligante bbimpy funcionará como sensibilizador de luminiscencia para los iones Ln(III), con excepción de lantano y gadolinio. Los compuestos obtenidos serán estables.

Objetivo general

Evaluar la reactividad y propiedades ópticas del ligante bbimpy frente a las sales $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$, Ln= La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+} .

Objetivos particulares

- Determinar la estructura de los compuestos mediante técnicas espectroscópicas y analíticas como: resonancia magnética nuclear en disolución, análisis elemental, espectroscopia de infrarrojo, conductividad eléctrica en disolución, análisis termogravimétrico y difracción de rayos X de monocristal.
- Comparar los resultados obtenidos con los informados en la literatura.
- Estudiar las propiedades ópticas de los compuestos de coordinación y obtener rendimientos cuánticos y tiempos de vida de emisión de compuestos de coordinación seleccionados en estado sólido.

4. Metodología

Materiales y equipos

Tabla 3. Reactivos utilizados en el proyecto

Reactivo	Marca	Pureza %
o-fenilendiamina	Aldrich	99.5
Ácido 2,4.piridincarboxílico	Aldrich	99
Ácido Fosfórico	Aldrich	85
La(NO ₃) ₃ •6H ₂ O	Aldrich	99.9
Ce(NO ₃) ₃ •6H ₂ O	Aldrich	99.9
Pr(NO ₃) ₃ •6H ₂ O	Aldrich	99.9
Nd(NO ₃) ₃ •6H ₂ O	Aldrich	99.9
Sm(NO ₃) ₃ •6H ₂ O	Aldrich	99.9
Eu(NO ₃) ₃ •5H ₂ O	Aldrich	99.9
Gd(NO ₃) ₃ •6H ₂ O	Aldrich	99.9
Tb(NO ₃) ₃ •5H ₂ O	Aldrich	99.9
Dy(NO ₃) ₃ •xH ₂ O	Aldrich	99.9
Ho(NO ₃) ₃ •5H ₂ O	Aldrich	99.9
Tm(NO ₃) ₃ •5H ₂ O	Aldrich	99.9
Yb(NO ₃) ₃ •5H ₂ O	Aldrich	99.9
NaHCO ₃	Aldrich	99.5
Etanol absoluto	J.T. Baker	99.9

Tabla 4. Equipos utilizados en el proyecto

Técnica	Equipo	Ubicación
Análisis elemental	Instrumental EA 1108 (CHNS-O)	Unidad de servicios de apoyo a la investigación y a la industria (USAI) Facultad de Química, edificio H "Mario Molina".
FTIR-ATR	Thermo Scientific	Laboratorio 213, Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Facultad de Química.
RMN	VNMRS de Varian de 400 MHz	Unidad de servicios de apoyo a la investigación y a la industria (USAI) Facultad de Química, edificio H "Mario Molina"
UV-Vis estado sólido	Analytical Instrumental Systems, Inc. Model DT 1000 CE UV/VIS Light Source	Laboratorio 213, Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Facultad de Química
Fluorímetro	Espectrofotómetro Fluoromax4, Horiba Scientific	Laboratorio 213, Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Facultad de Química
Difractómetro de rayos X monocristal.	Difractómetro de rayos X de monocristal Oxford Gemini ($\lambda\text{MoK}\alpha = 0.71073$ o $\lambda\text{CuK}\alpha = 1.5418\text{\AA}$)	Unidad de servicios de apoyo a la investigación y a la industria (USAI) Facultad de Química, edificio H "Mario Molina"
Conductividad eléctrica	OAKTON PC 2700	Laboratorio 213, Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Facultad de Química
TGA	TGA4000 Perkin Elmer, con una precisión de $\pm 0,8^\circ\text{C}$, exactitud $\pm 1^\circ\text{C}$, intervalo de calentamiento de temperatura ambiente a 1000°C .	Unidad de servicios de apoyo a la investigación y a la industria (USAI) Facultad de Química, edificio H "Mario Molina"

Metodología experimental.

Síntesis del ligante 2,6-bis (2-bencimidazolil)piridina (bbimpy)

En un matraz bola de 100 mL se colocaron 10 mL de H_3PO_4 al 85% y se agregaron 2.173 g *o*-fenildiamina; posteriormente se agregaron 1.688 g de ácido piridíncaboxílico, se adaptó un sistema de reflujo por 4 h.

Finalizadas las 4 h se transfirió la mezcla de reacción a un vaso de precipitados de 500 mL con 350 mL de agua fría. Posteriormente se filtró al vacío y se lavó el sólido con una disolución saturada de NaHCO_3 hasta $\text{pH}=7$; en este paso el sólido pasa de color azul claro a lila. Posteriormente, se quitaron las impurezas de color disolviendo el sólido en etanol caliente y adicionando carbón activado, se filtró en caliente y se indujo la precipitación del compuesto con agua destilada. Se filtró al vacío y se cristalizó en metanol. [22]

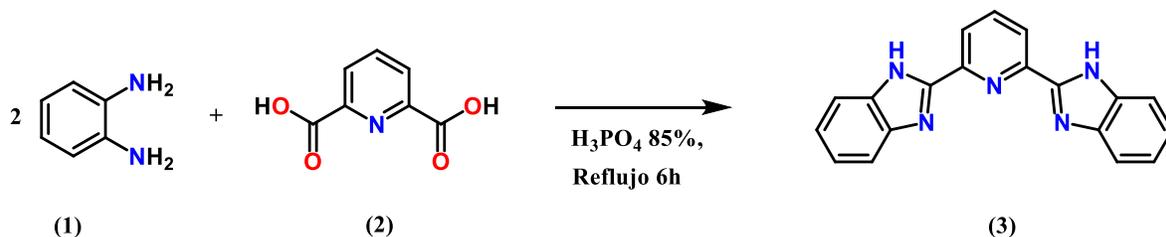


Figura 20. Esquema de reacción de síntesis de bbimpy.

Síntesis de los compuestos de coordinación $[Ln(bbimpy)_2(NO_3)_2](NO_3) \cdot nH_2O$

En un vaso de precipitados de 100 mL se disolvió 1 mmol del ligante bbimpy previamente sintetizado en 20 mL de etanol a agitación constante y temperatura ambiente. Posteriormente se adicionó una disolución de 0.5 mmol de $Ln(NO_3)_3 \cdot XH_2O$ en etanol. La mezcla se dejó con agitación y temperatura ambiente por 2 h. Finalizada la reacción se filtró al vacío y se lavó con acetona fría. [18][21]

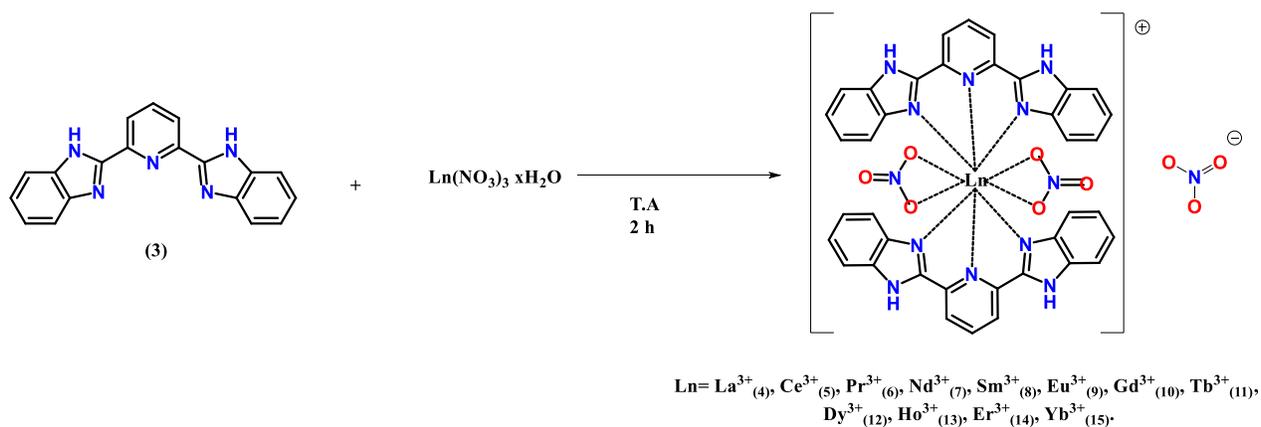


Figura 21. Esquema de reacción de síntesis de los compuestos de coordinación.

Crecimiento de monocristales de $[Ce(bbimpy)_2(NO_3)_2] (NO_3) \cdot 3MeOH$ y

$[Sm(bbimpy)_2(NO_3)_2] (NO_3) \cdot 1MeOH$

En un vaso de precipitados se colocan 0.250 mmol de bbimpy disuelto en 10 mL de metanol y se agrega gota a gota una disolución de 0.125 mmol de $Ln(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Ln = Ce^{3+}$ y Sm^{3+} , disuelta en 5 mL de etanol. Se dejó reposar sin agitación y después de unos minutos se observa la formación de cristales. [19]

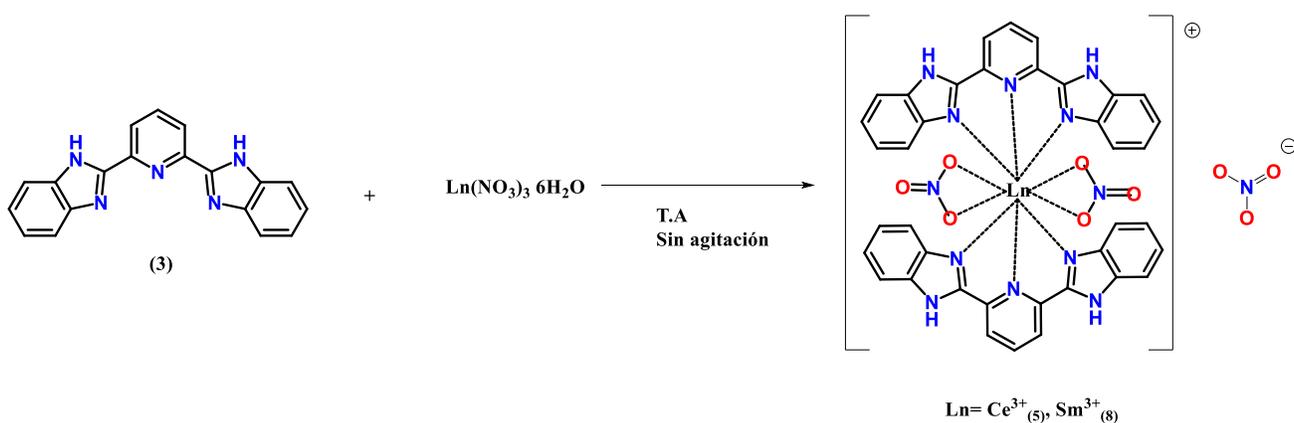


Figura 22. Esquema de reacción de síntesis de monocristales.

5. Resultados y discusión

5.1. Optimización y cálculo de frecuencias vibracionales del bbimpy

Se realizaron cálculos teóricos DFT del ligante bbimpy en fase gas utilizando como funcional el B3LYP con la base 6-311++G (d, p).

El primer cálculo realizado fue con fin de optimizar la geometría de la estructura. Los parámetros estructurales del bbimpy que se utilizaron como punto de partida fueron los observados en el cristal del compuesto de coordinación $[Ce(bbimpy)_2(NO_3)_2](NO_3) \cdot 3MeOH$. En la **Figura 23** se representa el diagrama de la optimización energética del compuesto la cual concluyó con una energía de -631202.853 kJ/mol.

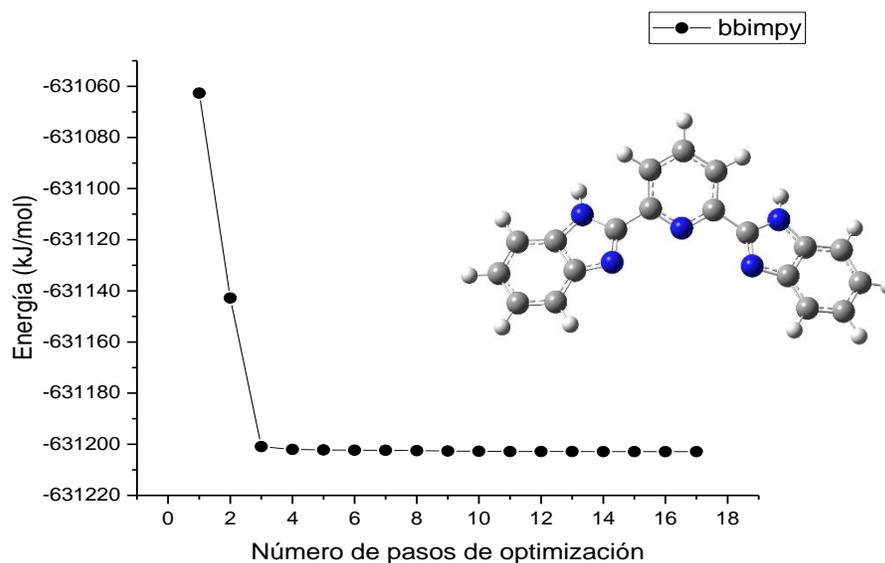


Figura 23. Optimización estructural del ligante bbimpy en fase gas (DFT, 6-311++G (d, p)).

La energía obtenida en el cálculo representa la energía de Gibbs (G) del compuesto. Sin embargo, este valor es relevante cuando se compara con los valores de G de los reactivos, en este caso o-fenilendiamina y el ácido 2,6-dipiridin carboxílico, para así obtener el ΔG de la reacción, el cuál brinda mayor información termodinámica. En este trabajo no se calcula dicho valor, ya que esta optimización se realizó con el objetivo de calcular las frecuencias y simular el espectro de IR del bbimpy, para compararlo con el experimental y así realizar una asignación más precisa de sus vibraciones.

En la **Figura 24** se presenta la estructura del bbimpy desde una vista lateral. Es posible apreciar que las zonas bencimidazólicas se encuentra inclinadas con respecto al anillo de piridina, y a su vez se encuentran eclipsadas entre sí.

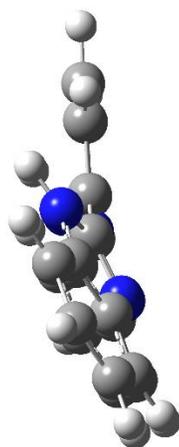


Figura 24. Ángulo lateral de la estructura optimizada del bbimpy.

Con la estructura optimizada se realizó el cálculo de frecuencias del bbimpy y se obtuvo el espectro de IR calculado en fase gas. En la **Figura 25** se muestran los espectros calculado y experimental en estado sólido del bbimpy.

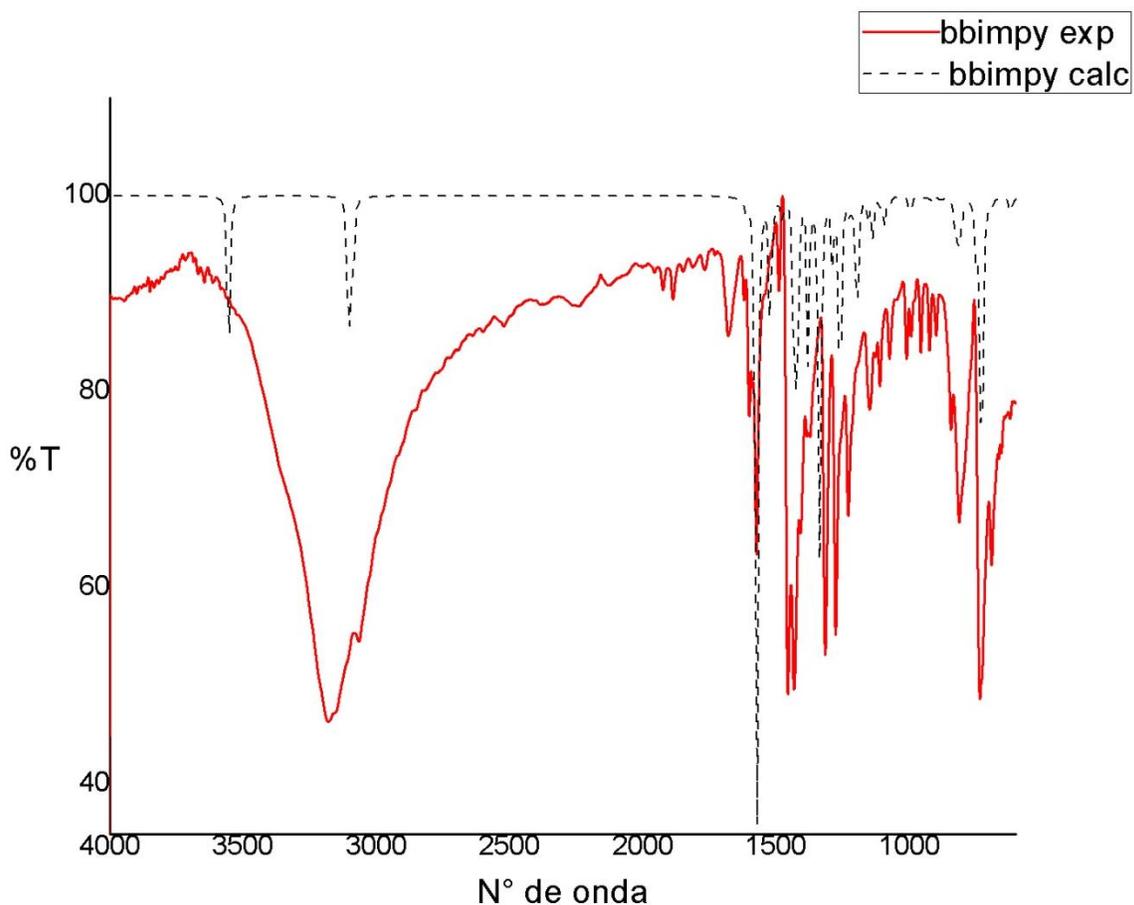


Figura 25. Espectro de infrarrojo experimental del ligante bbimpy en estado sólido (rojo) y calculado en fase gas (punteado).

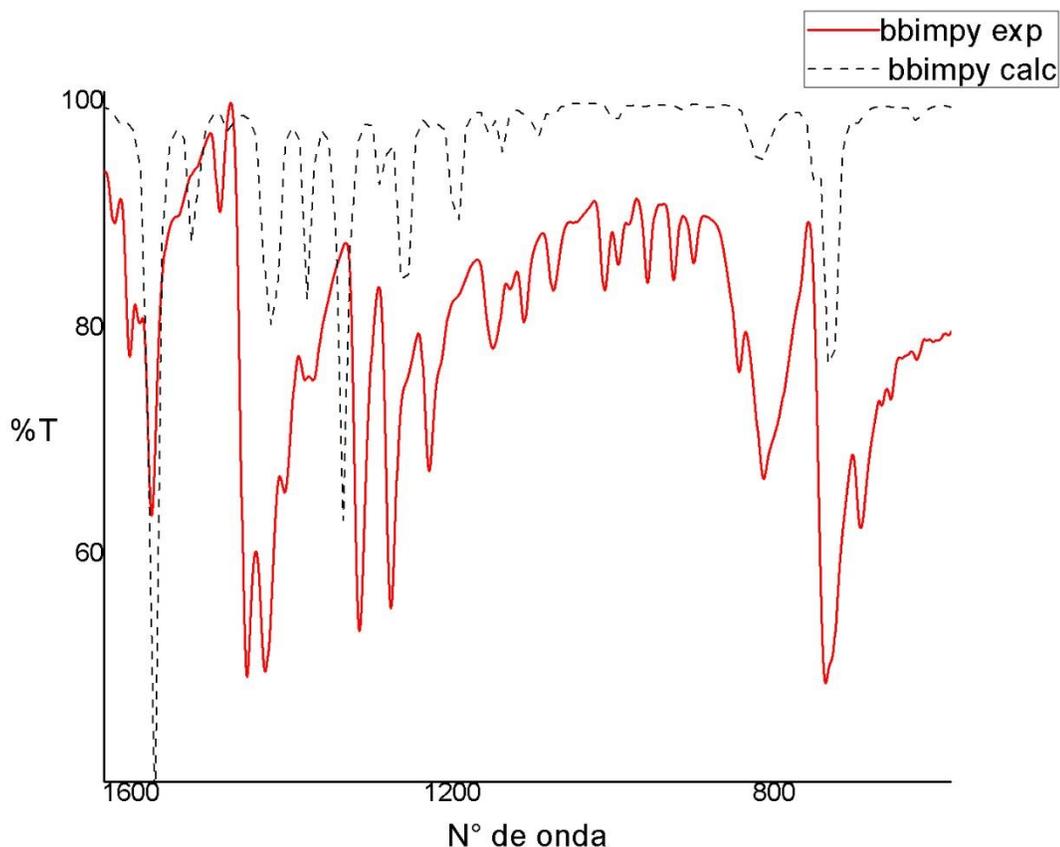


Figura 26. Espectro de infrarrojo experimental del ligante bbimpy en estado sólido (rojo) y calculado en fase gas (punteado).

El espectro del bbimpy calculado presenta vibraciones que coinciden con las observadas en el espectro experimental (**Figura 26**). El factor de optimización que se utilizó en el cálculo de las vibraciones fue de 0.9720. Al observar la simulación de cada una de las vibraciones es posible apreciar que en la zona menor a 1600 cm^{-1} muchas de las vibraciones se encuentran combinadas en los máximos encontrados en el espectro con las vibraciones C=C, esto por la naturaleza estructural cíclica del ligante.

5.2. Espectroscopía IR en estado sólido

5.2.1. Ligante bbimpy

Se realizó espectroscopia de infrarrojo (ATR) para identificar los grupos funcionales presentes en el compuesto sintetizado. La asignación de las vibraciones se realizó con la comparación del espectro calculado y de las vibraciones reportadas en la literatura para los compuestos similares al bbimpy. [23] [24] [25]

En la región entre 3000 y 3200 cm^{-1} se encuentran dos vibraciones que corresponden al enlace N-H del bencimidazol en 3183 cm^{-1} y la vibración C-H de los carbonos aromáticos del ligante en 3065 cm^{-1} (**Figura 27**).

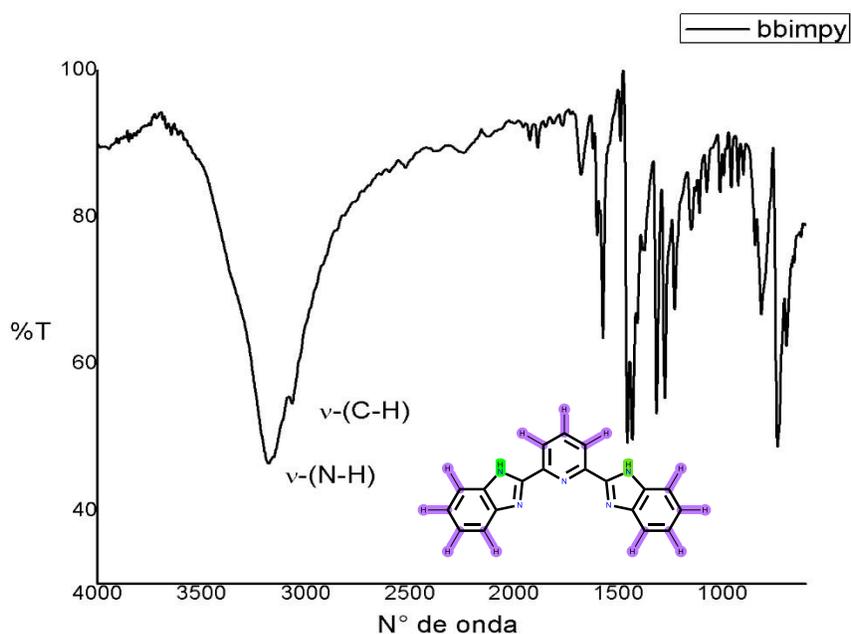


Figura 27. Espectro IR-ATR del ligante bbimpy.

En la región de 1550 a 1600 cm^{-1} (**Figura 28**) se observan 3 bandas de intensidad media y fuerte, donde 2 de ellas corresponden a los estiramientos $\nu(\text{C}=\text{C})$ (1574 y 1600 cm^{-1}) del anillo de piridina y al enlace $\nu(\text{C}=\text{N})$ de la zona bencimidazólica.

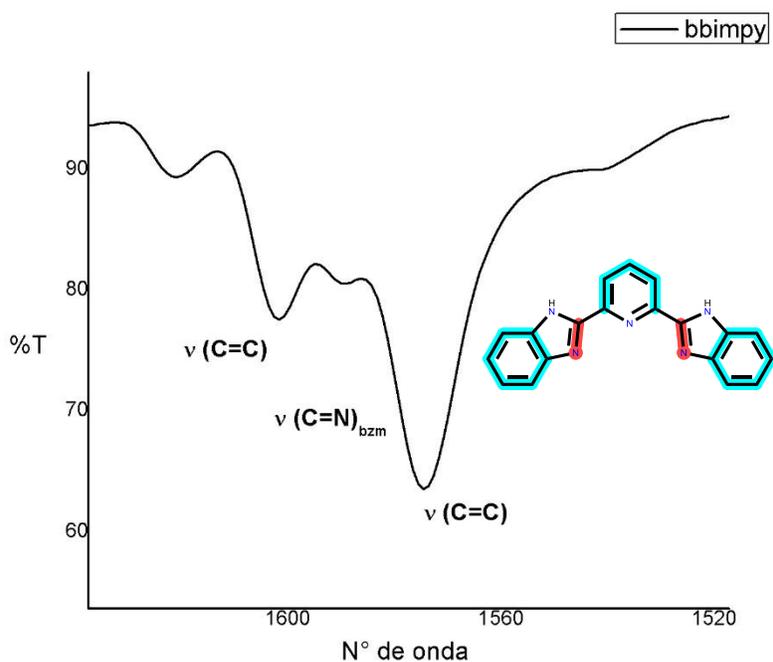


Figura 28. Espectro IR-ATR del ligante bbimpy acercamiento de 1650 a 1520 cm^{-1}

Entre 1350 y 1500 cm^{-1} hay 4 bandas de intensidad media y fuerte $\nu(\text{C}=\text{C})$ (1456 cm^{-1}), $\delta(\text{C}-\text{H})$ y δ en 1433 y 1378 cm^{-1} , $\delta(\text{N}-\text{H})$ 1408 cm^{-1} (**Figura 29**).

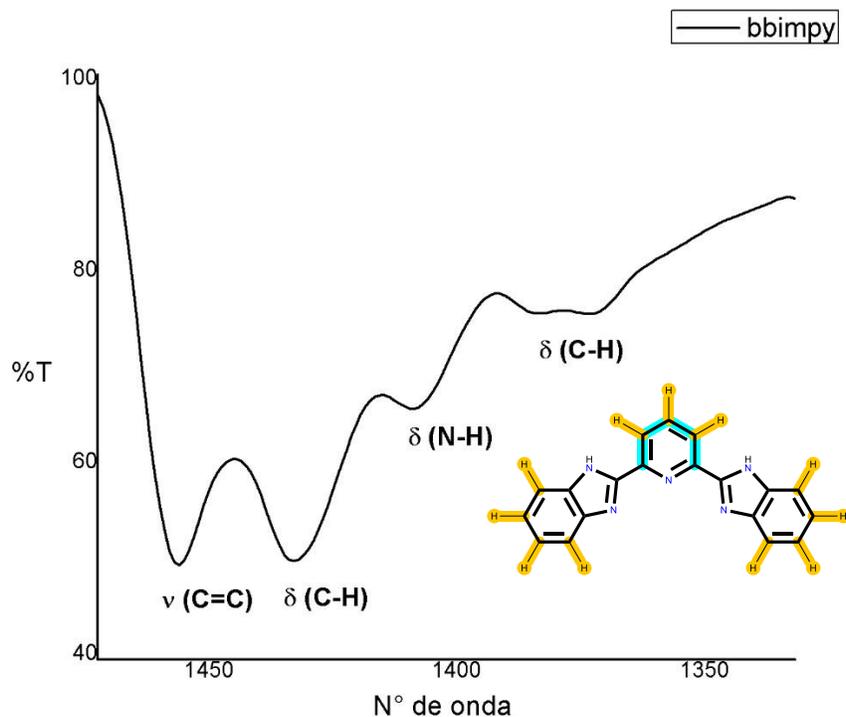


Figura 29. Espectro IR-ATR del ligante bbimpy acercamiento de 1500 a 1350 cm^{-1}

Se identificaron 7 señales de baja y media intensidad entre 1050 y 1320 cm^{-1} . En 1315 cm^{-1} se encuentran las vibraciones ν (C=C) de la zona bencimidazólica principalmente y la vibración ν (C-N) asimétrica (**Figura 30**). En 1276 cm^{-1} se observa la vibración δ (C=C). En 1149 cm^{-1} están las vibraciones ν (C=C) y ν (C=N) de la zona piridínica. Las tres señales restantes (1127, 1110 y 1075 cm^{-1}) se asignaron a la vibración δ (C-H) tipo tijera.

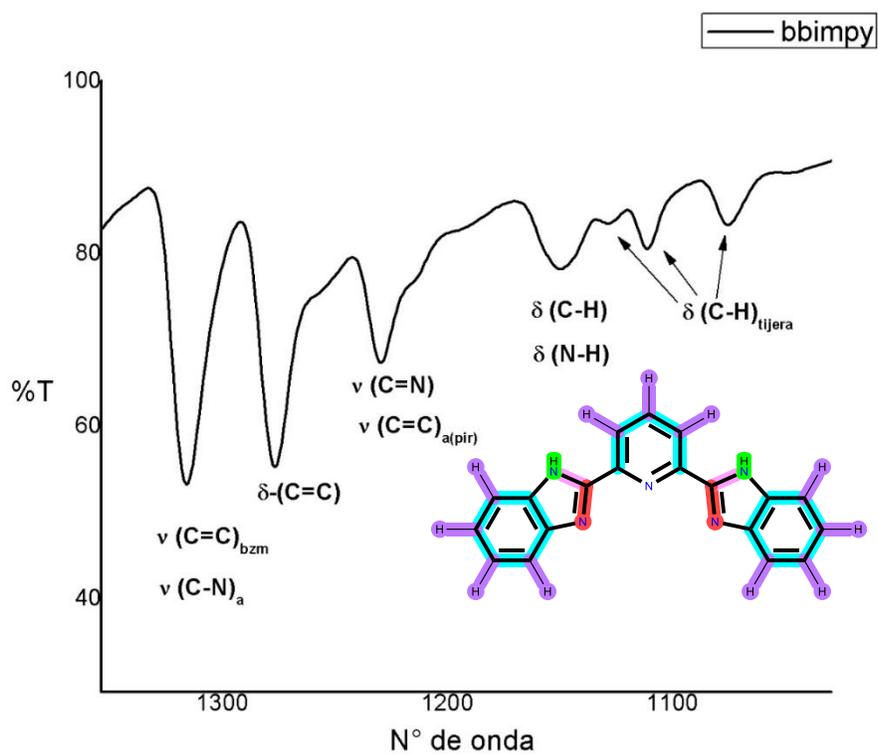


Figura 30. Espectro IR-ATR del ligante bbimpy acercamiento de 1300 a 1100 cm^{-1}

En la **Tabla 5** se presentan las vibraciones representantes del ligante bbimpy en el espectro de IR calculado en fase gas y el espectro experimental en estado sólido. Se observa que las vibraciones calculadas coinciden con las experimentales y presentan energías muy cercanas entre sí. Los desplazamientos en las vibraciones que se observan entre ambos espectros están dados por las diferencias en el estado del bbimpy, ya que en el espectro calculado se consideró al ligante en fase gas, mientras que el experimental se encuentra en estado sólido. Las interacciones intermoleculares que existen en el estado sólido no son consideradas por el modelo de cálculo, ya que éstas solo consideran las interacciones intramoleculares del bbimpy, que están dadas por el hidrógeno del enlace N-H y el nitrógeno de la zona de piridina.

Tabla 5. Vibraciones del bbimpy en el espectro experimental y calculado.

Vibración	bbimpy exp	bbimpy calc
$\nu(\text{C-H})$	3065	3106
$\nu(\text{N-H})$	3183	3551
$\nu(\text{C=C})$	1601 1574 1455 1315 1228	1574 1434 1335 1259
$\nu(\text{C=N})$	1589 1371 1228	1425 1259
$\delta(\text{N-H})$ <i>En el plano</i>	1407 1149	1417 1192
$\delta(\text{C-H})$ <i>Fuera del plano</i>	1432 1148 1126 1110 1074	- 1192 1155 1136 1092
$\delta(\text{C=C})$	1276	1290
$\nu(\text{C-N})$	1315	1335

5.2.2. *Compuestos de coordinación.*

Los espectros de infrarrojo (ATR) en estado sólido de los compuestos de coordinación con iones lantánidos Ln^{3+} muestran varias vibraciones que concuerdan con las del ligante bbimpy. En general, todos los compuestos de coordinación exhiben las mismas vibraciones y tienen una forma de espectro similar al del ligante, con algunas excepciones. Por esto, en este apartado se revisarán las señales de un solo compuesto, tomando como referencia al que contiene al ion Tb^{3+} como centro metálico.

En la región entre 3200 y 3000 cm^{-1} se observan dos señales que corresponden a las vibraciones $\nu(\text{C-H})$ en 3065 y $\nu(\text{N-H})$ 3187 cm^{-1} del ligante bbimpy (**Figura 31**). Adicionalmente, cerca de 3500 cm^{-1} encontramos desdoblamiento en la señal asignada a la vibración $\nu(\text{N-H})$, ya que se asemeja más a la observada en el espectro calculado del bbimpy. Este desdoblamiento ya se ha observado antes en otros compuestos de coordinación con el bbimpy y metales de transición ^[26]. El aumento en la frecuencia del estiramiento puede deberse a los puentes de hidrógeno que se dan entre las moléculas de cristalización y las propias moléculas del bbimpy.

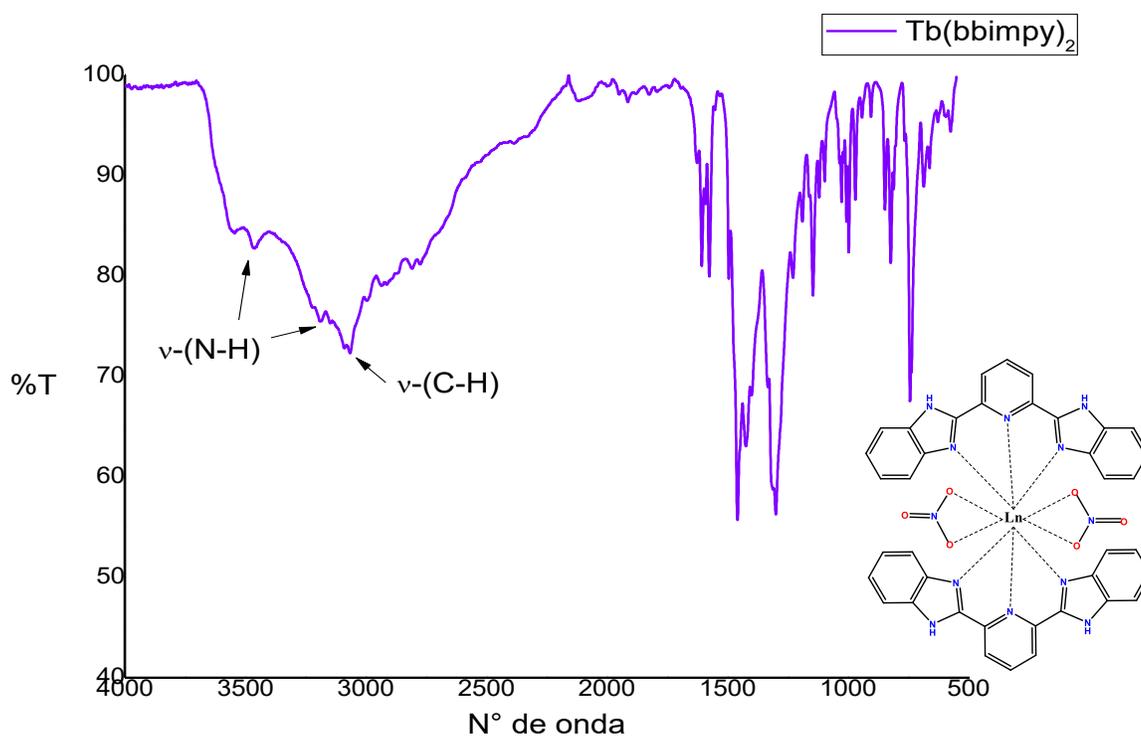


Figura 31. Espectro IR-ATR del compuesto $[\text{Tb}(\text{bbimpy})_2(\text{NO}_3)_3](\text{NO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

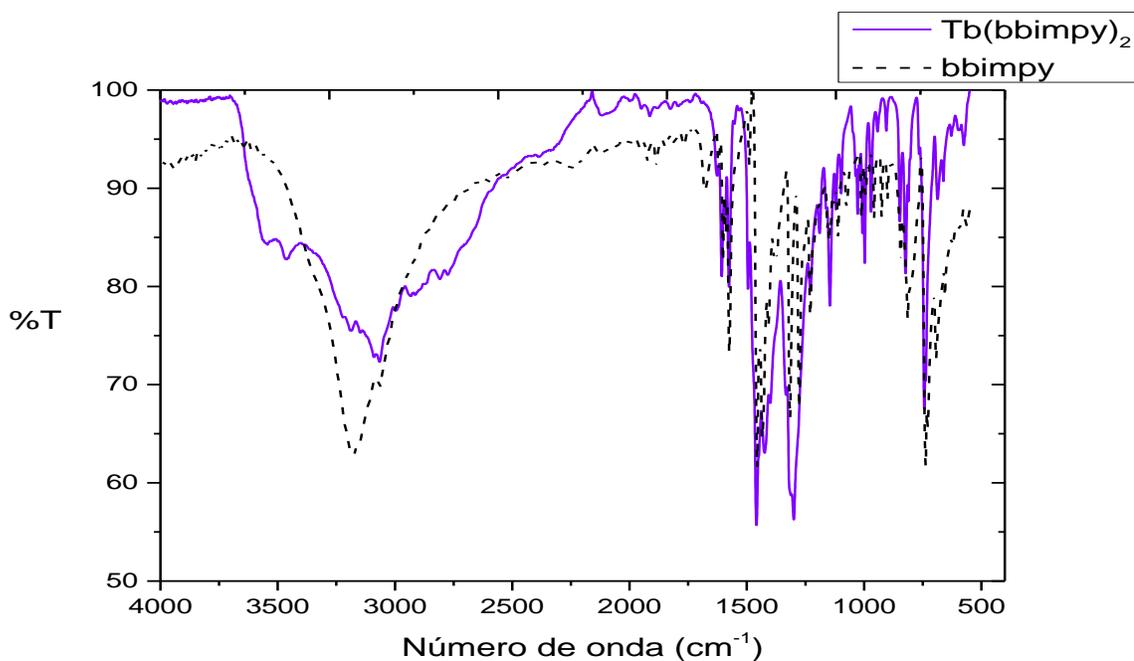


Figura 32. Espectro IR-ATR del ligante bbimpy y el compuesto de Tb^{3+} .

Entre 1650 y 1350 cm^{-1} se encuentran las bandas ya antes observadas en el espectro del ligante libre: $\nu(\text{C}=\text{C})$ del anillo de piridina, $\nu(\text{C}=\text{C})$ y $\nu(\text{C}=\text{N})$ de la parte bencimidazólica (**Figura 33**). Sin embargo, observamos una señal adicional que corresponde a la vibración $\nu(\text{N}=\text{O})$ de iones nitrato coordinados bidentadamente con oxígenos como átomos donadores (**Figura 34**). En la literatura se encuentra que los iones nitrato que se coordinan de manera bidentada, exhiben 3 señales características que corresponden a las vibraciones $\nu(\text{N}=\text{O})$, $\nu_a(\text{NO}_2)$ y $\nu_s(\text{NO}_2)$.^[27] Estas tres señales se encuentran en el espectro del compuesto de coordinación, como la ya mencionada $\nu(\text{N}=\text{O})$ en 1495 cm^{-1} , $\nu_a(\text{NO}_2)$ en 1300 cm^{-1} y $\nu_s(\text{NO}_2)$ en 1007 cm^{-1} (**Figuras 34, 35 y 36**).

El resto de señales que se observan en el espectro son las mismas vibraciones del ligante bbimpy, las que corresponden tanto como a la zona que contiene a la piridina, como a la de los bencimidazoles.

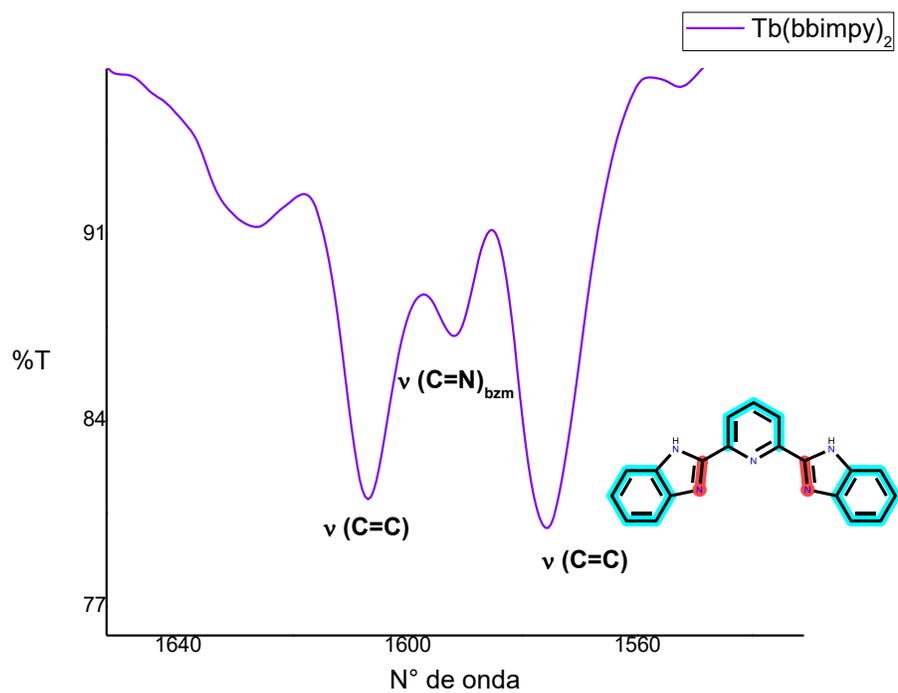


Figura 33. Espectro IR-ATR del compuesto [Tb(bbimpy)₂(NO₃)₃](NO₃)•3H₂O de 1650 a 1520 cm⁻¹.

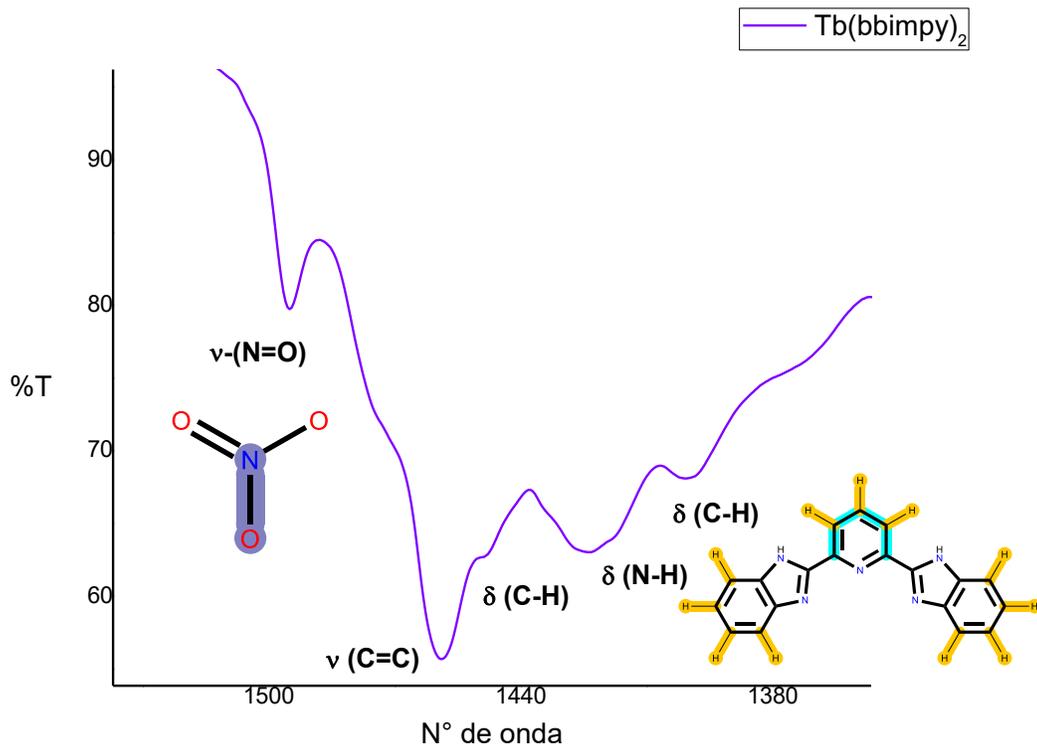


Figura 34. Espectro IR-ATR del compuesto $[\text{Tb}(\text{bbimpy})_2(\text{NO}_3)_3](\text{NO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
acercamiento de 1500 a 1380 cm^{-1} .

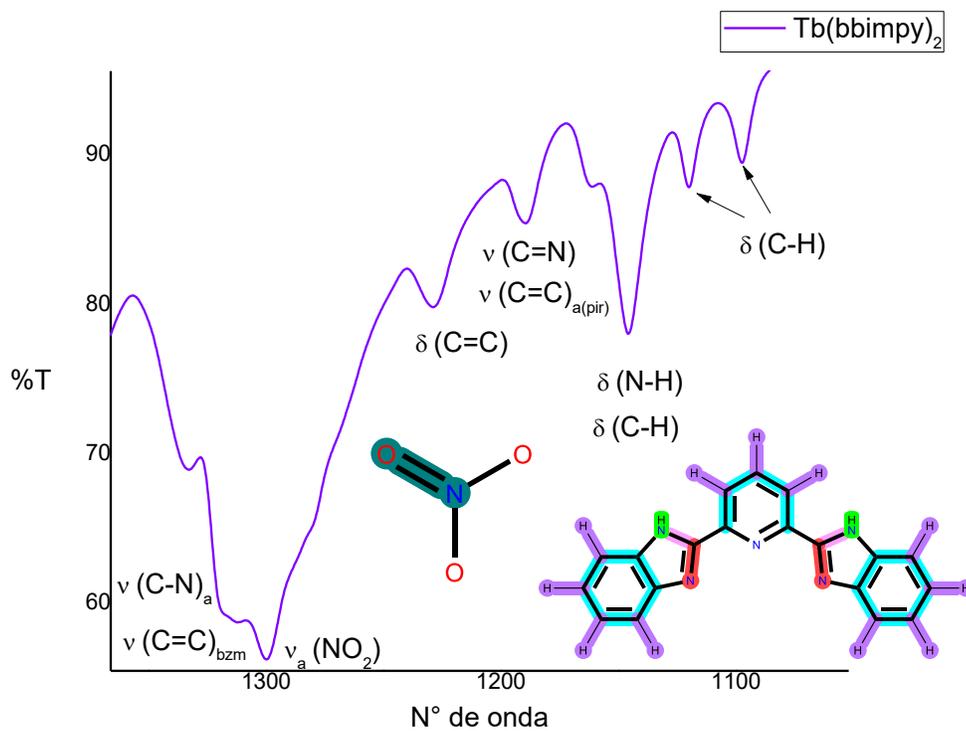


Figura 35. Espectro IR-ATR del compuesto $[\text{Tb}(\text{bbimpy})_2(\text{NO}_3)_3](\text{NO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ acercamiento de 1300 a 1100 cm^{-1} .

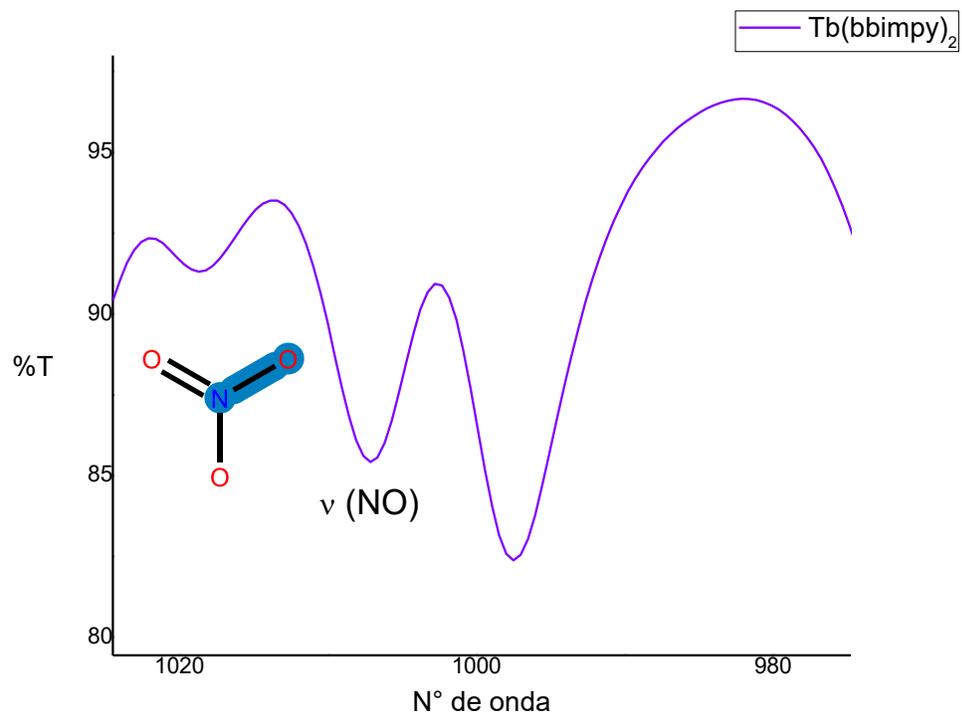


Figura 36. Espectro IR-ATR del compuesto [Tb(bbimpy)₂(NO₃)₃](NO₃)•3H₂O acercamiento de 1020 a 980 cm⁻¹.

En la **Tabla 6** se observa el resumen de las vibraciones exhibidas en IR en estado sólido de todos los compuestos sintetizados para este trabajo. Como se puede apreciar, las señales del ligante bbimpy coordinado varían muy poco en el número de onda con respecto al ligante libre. Esto es un indicativo de que los enlaces de coordinación entre los nitrógenos donadores del bbimpy y el centro metálico son débiles y tienen un carácter más iónico que covalente.

Tabla 6. Vibraciones en cm^{-1} del bbimp y los compuestos de coordinación.

Vibración	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	bbimp
$\nu(\text{C-H})$	3062	3060	3064	3066	3065	3065	3065	3064	3064	3065	3065	3063	3065	3065
$\nu(\text{N-H})$	3464	-	3464	3466	3465	3465	3462	3461	3461	3462	3460	3465	3465	-
	3179	3181	3183	3185	3187	3185	3187	3188	3189	3185	3186	3183	3185	3183
$\nu(\text{C=C})$	1603	1605	1604	1605	1606	1605	1606	1607	1607	1606	1607	1604	1604	1600
	1573	1573	1574	1574	1575	1575	1575	1575	1576	1575	1576	1575	1574	1574
	1456	1456	1456	1456	1458	1457	1457	1458	1457	1457	1458	1456	1456	1455
	1317	-	1317	1317	1314	1317	1317	1313	1317	1317	1315	1317	1315	1315
	1232	1230	1230	1231	1230	1226	1229	1227	1228	1230	1230	1226	1228	1228
$\nu(\text{C=N})$	1592	1592	1592	1592	1591	1591	1592	1591	1591	1591	1590	1592	1590	1589
	1232	1230	1230	1231	1230	1226	1229	1227	1228	1230	1226	1228	1228	1228
$\delta(\text{C=C})$	1279	1283	1280	1280	1280	1280	1285	1280	1286	1283	1288	1280	1283	1276
$\delta(\text{N-H})$	1145	1147	1145	1145	1145	1145	1145	1145	1145	1145	1145	1145	1147	1149
$\nu(\text{C-H})$	1120	1118	1119	1120	1120	1119	1119	1119	1119	1120	1119	1120	1120	1111
$\delta(\text{C-H})$	1393	1393	1398	1398	1398	1398	1398	1399	1399	1399	1398	1399	1398	1371
	1145	1147	1145	1145	1145	1145	1145	1145	1145	1145	1145	1145	1147	1149
	1120	1118	1119	1120	1120	1119	1119	1119	1119	1120	1119	1120	1120	1111
	1098	1102	1098	1097	1097	1097	1097	1097	1097	1098	1097	1097	1096	1074
$\nu(\text{C-N})$	1317	1317	1317	1317	1314	1317	1317	1313	1317	1317	1315	1317	1315	1315
$\nu(\text{N=O})$	1493	1493	1494	1494	1495	1494	1495	1494	1495	1494	1495	1495	1495	-
$\nu_a(\text{NO}_2)$	1295	1314	1296	1297	1300	1298	1299	1300	1300	1300	1301	1299	1300	-
$\nu_s(\text{NO}_2)$	1005	1004	1005	1006	1007	1006	1006	1007	1006	1006	1007	1006	1006	-

5.3. Resonancia magnética nuclear ^1H en disolución.

2.3.1. RMN de ^1H del ligante *bbimpy*

Se realizó un análisis de RMN de ^1H en disolución al ligante *bbimpy*, utilizando dimetil sulfóxido como disolvente y una frecuencia de 400 MHz. En este espectro se observan 5 señales que corresponden con las esperadas según la simetría del compuesto y la literatura (**Figura 37**). Como se puede observar en el esquema del compuesto, existen 13 protones en su estructura, sin embargo sólo se observan 5 señales debido a que los protones ubicados en la región de los bencimidazoles (3, 4, 5, 6 y 7) y (3', 4', 5', 6' y 7') son equivalentes, así como los protones de la pirridina (2 y 2').

La señal que se encuentra en 13 ppm corresponde al protón del enlace N-H del bencimidazol (3 y 3') y se muestra como un singulete que integra para dos protones, debido a que no tiene hidrógenos vecinos con los cuales acoplarse. Además, esta señal está en un campo más bajo que las demás por la desprotección electrónica que le causa su átomo vecino de N debido a sus diferencias de electronegatividad.

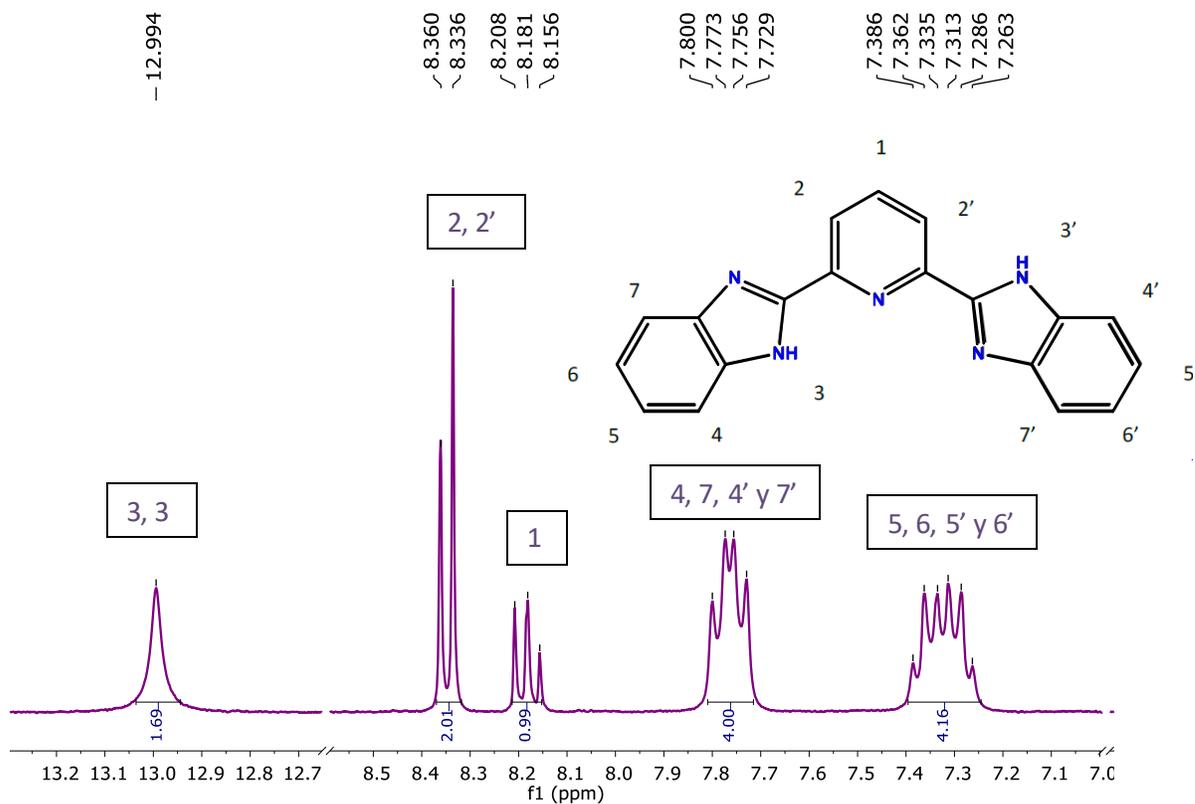


Figura 37. Espectro RMN ^1H del ligante bbimpy (DMSO-d^6).

En 8.35 ppm se observa un doblete que integra para dos protones, el cual es asignado a los hidrógenos 2 y 2', ubicados en la región piridínica. Esta señal es un doblete ya que esos hidrógenos sólo se acoplan con el hidrógeno 1 y se observa en menores frecuencias con respecto a los hidrógenos 3 y 3' porque estos se encuentran menos desprotegidos al tener al átomo más electronegativo a mayores enlaces de distancia. El hidrógeno 1 se manifiesta como un triplete que integra para un protón en 8.18 ppm ya que tiene dos hidrógenos vecinos 2 y 2', lo que le confiere una multiplicidad de 3. Las señales que se encuentra a menores frecuencias corresponden a los hidrógenos del bencimidazol. En 7.76 ppm se encuentra un máximo de un multiplete que integra para cuatro protones y corresponde a los

hidrógenos 4, 7, 4' y 7'. Para este caso, como para el multiplete de los hidrógenos 5, 6, 5' y 6' que se encuentran en 7.30 ppm, la regla de multiplicidad $n+1$ no se aplica, ya que sus hidrógenos vecinos no son equivalentes. Para explicar el acoplamiento de estos protones se presenta un diagrama de acoplamiento en la **Figura 38**, en el inciso (a) se ilustra la ramificación en el acoplamiento del H4 y H7 con sus vecinos H5 y H6. Debido a que H4 solo tiene un hidrógeno vecino H5, éste se desdobla en un doblete con $J_{4-5} = 19.9$ Hz. Ya que el H4 y H7 son equivalentes, éstos también presentan una interacción con H5 que se representa como un doblete más, por lo tanto el desdoblamiento se ve reflejado como un doble de dobletes que presenta una constante de acoplamiento $J_{4-6} = 10.8$ Hz. En el caso del multiplete asignado a H5 y H6 el diagrama es presentado en el inciso (b). El diagrama para este desdoblamiento es un poco más complejo ya que involucra un acoplamiento con un hidrógeno más. Para el acoplamiento entre H5 y H4 presenta una constante de $J_{4-5} = 19.9$ Hz, corresponde un doblete al igual que el acoplamiento entre H5 y H6 con constante de $J_{5-6} = 9.95$ Hz, solo que en este caso su constante de acoplamiento es menor respecto a la constante entre H5 y H4, sin embargo, el análogo a H5 que es H6 presentará un acoplamiento con H7 en el cual su constante de acoplamiento será del mismo valor que la constante entre H5 y H4 $J_{7-6} = 19.9$ Hz debido a la simetría del compuesto. Por lo tanto el multiplete resultante de dichos acoplamientos es un doble doblete.

En la **Tabla 7** se presenta un resumen de lo observado en el espectro de RMN ^1H del ligante bbimpy.

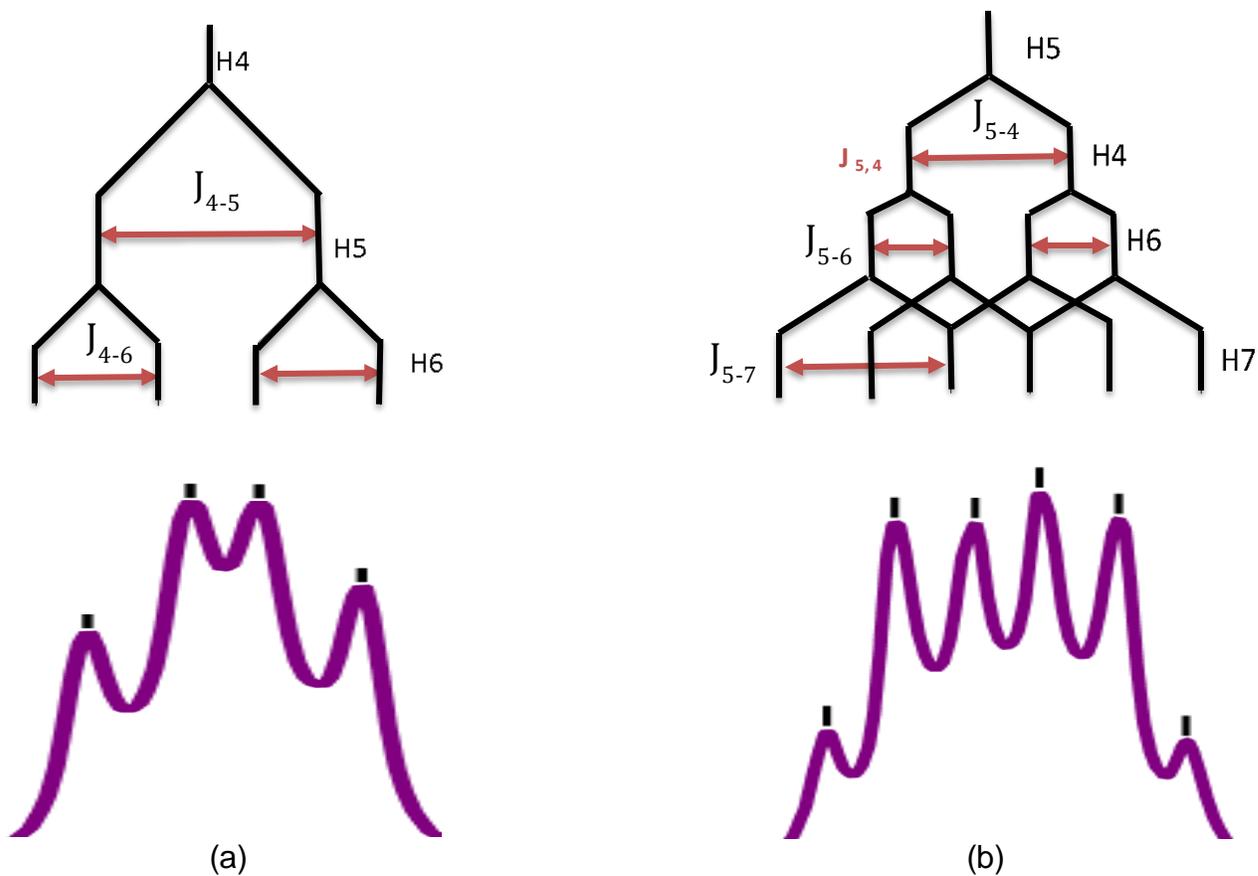


Figura 38. Diagramas de acoplamiento de los multipletes del espectro RMN ^1H del bbimpy en DMSO-d^6 .

Tabla 7. RMN ^1H en DMSO-d^4 del ligante bbimpy.

# H	δ (ppm)	Integración	Multiplicidad	
1	8.16-8.21	1	Triplete	
2, 2'	8.34-8.36	2	Doblete	$J_{4-5} = J_{7-6}$ 19.9
3, 3'	12.99	2	Singulete	$J_{4-6} = J_{5-7}$ 10.8
4, 4', 7'	7.73-7.80	4	Multiplete	
5, 5', 6'	7.26-7.39	4	Multiplete	J_{5-6} 9.95

5.3.2. Compuesto $[La(bbimpy)_2(NO_3)_2] (NO_3)$

Para comprobar la coordinación del ligante bbimpy con el centro metálico, se realizó RMN 1H del compuesto con el ion La^{3+} en dmsó d^6 y se comparó con el del ligante. Como se observa en la **Figura 39** el compuesto de coordinación mostró las mismas señales que el ligante libre, aunque con parámetros distintos. El desplazamiento químico de las señales en el espectro del compuesto de coordinación es pequeño con respecto al del ligante, ya que el más pronunciado es el del hidrógeno 3 y 3' que tiene una diferencia de 0.16 ppm. Esta observación del desplazamiento se explica con base al carácter iónico de los enlaces de coordinación. Un indicio de la coordinación del bbimpy al La^{3+} es el cambio evidente en los multipletes en el espectro, los cuales presentan cambio en las constantes de acoplamiento J.

En la **Tabla 8** se presenta un resumen de lo observado en el espectro del compuesto de coordinación.

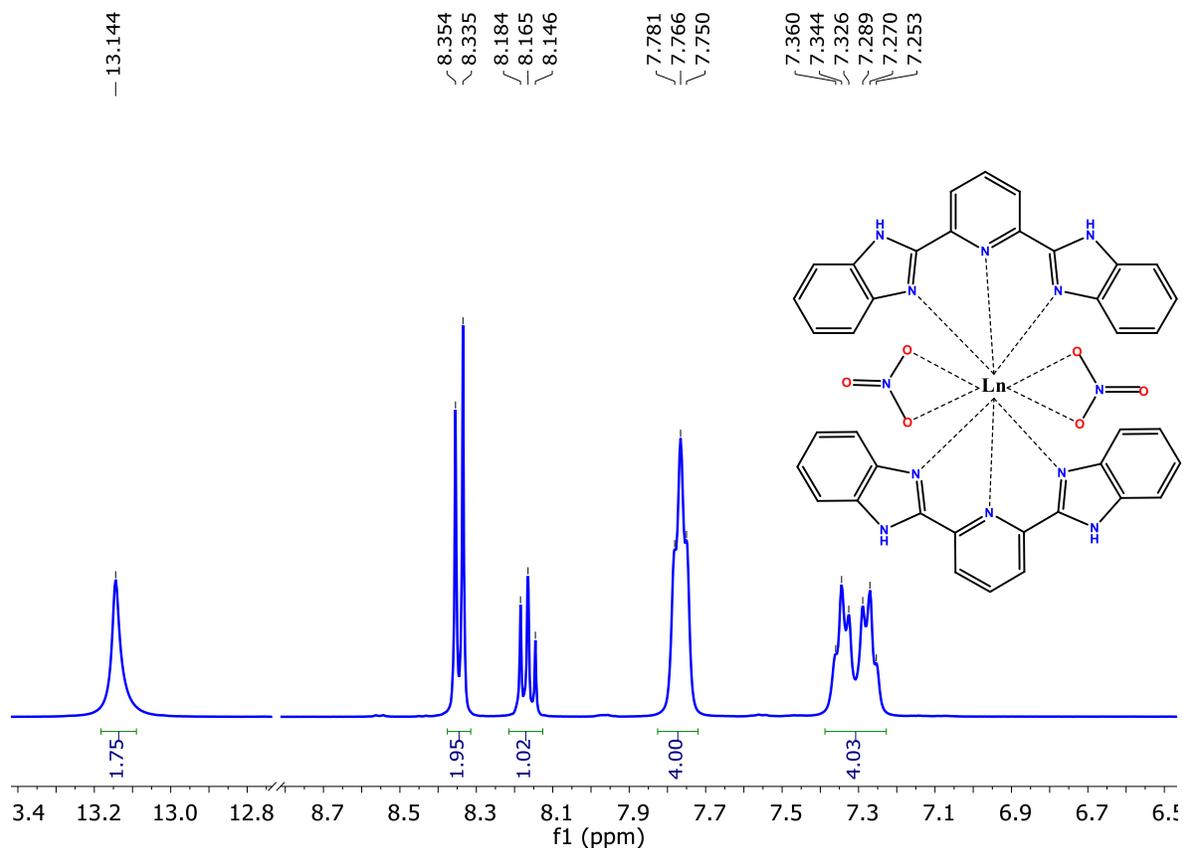


Figura 39. Espectro de RMN ^1H del compuesto con La^{3+} en dmsO d^6 .

Tabla 8. RMN ^1H en DMSO-d^4 del compuesto $[\text{La}(\text{bbimpy})_2(\text{NO}_3)_2] (\text{NO}_3)$.

# H	δ (ppm)	Integración	Multiplicidad
1	8.15-8.18	1	Triplete
2, 2'	8.33-8.35	2	Doblete
3, 3'	13.14	2	Singlete
4,7,4',7'	7.75-7.78	4	Multiplete
5,6,5',6'	7.25-7.36	4	Multiplete

5.4. Análisis Termogravimétrico TGA.

Se realizaron análisis termogravimétricos en atmósfera de N₂ al ligante bbimpy y los compuestos de coordinación con los iones Sm³⁺, Eu³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺ e Yb³⁺, con el fin de determinar si los compuestos contienen agua, y si ésta es de coordinación o de cristalización.

Para el ligante bbimpy se analizaron 5.096 mg de muestra en un intervalo de temperatura de 25 a 500 °C con rapidez de calentamiento de 10 °C/min. En el termograma de la **Figura 40** se observan dos pendientes que indican la pérdida de

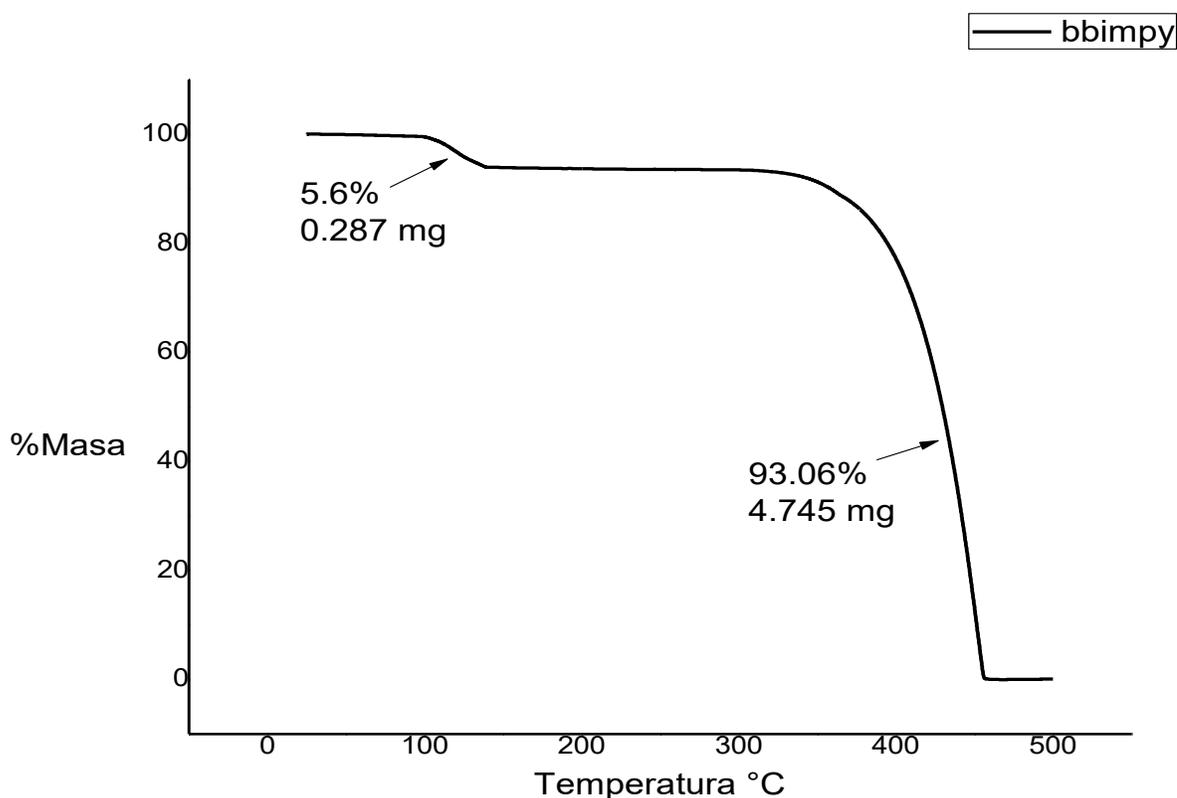


Figura 40. Termograma del ligante bbimpy.

masa. La primer pendiente comienza a una temperatura de 98 °C y termina en 140°C y corresponde a una pérdida del 5.6 % de masa (0.287 mg). Dado a que la síntesis del ligante se realizó en H₃PO₄ acuoso se propone que la primera pérdida de masa corresponde a 1 molécula de agua de cristalización. La segunda pendiente comienza en 316 °C y termina en 457 °C y corresponde a una pérdida de masa del 93.06 % (4.745 mg). Esta parte representa la descomposición del ligante. En total el porcentaje de masa que se pierde en ambas pendientes es del 98.66 %.

En el caso del compuesto de coordinación con el ion Sm³⁺ el análisis se realizó con una masa de 5.040 mg de muestra, en un intervalo de temperatura de 25 a 950 °C con una rapidez de calentamiento de 10 °C/min (**Figura 41**). Al igual que en el termograma del ligante bbimpy observamos dos pasos en los que existen caídas considerables de masa. La primera caída comienza alrededor de los 30 °C, la cual es una temperatura considerablemente menor a la del ligante. Sin embargo, esta pérdida de masa puede estar dada por la humedad de la muestra, o residuos del disolvente en el que se sintetizaron los compuestos, ya que sólo representa el 1 % de la masa de la muestra. El 4.3% restante que se pierde en la primera pendiente es atribuido a la pérdida de 3 moléculas de agua de cristalización. Posteriormente alrededor de 290 °C comienza la descomposición del ligante bbimpy. En total el porcentaje de masa perdido en este intervalo de temperaturas es de 80.36 %.

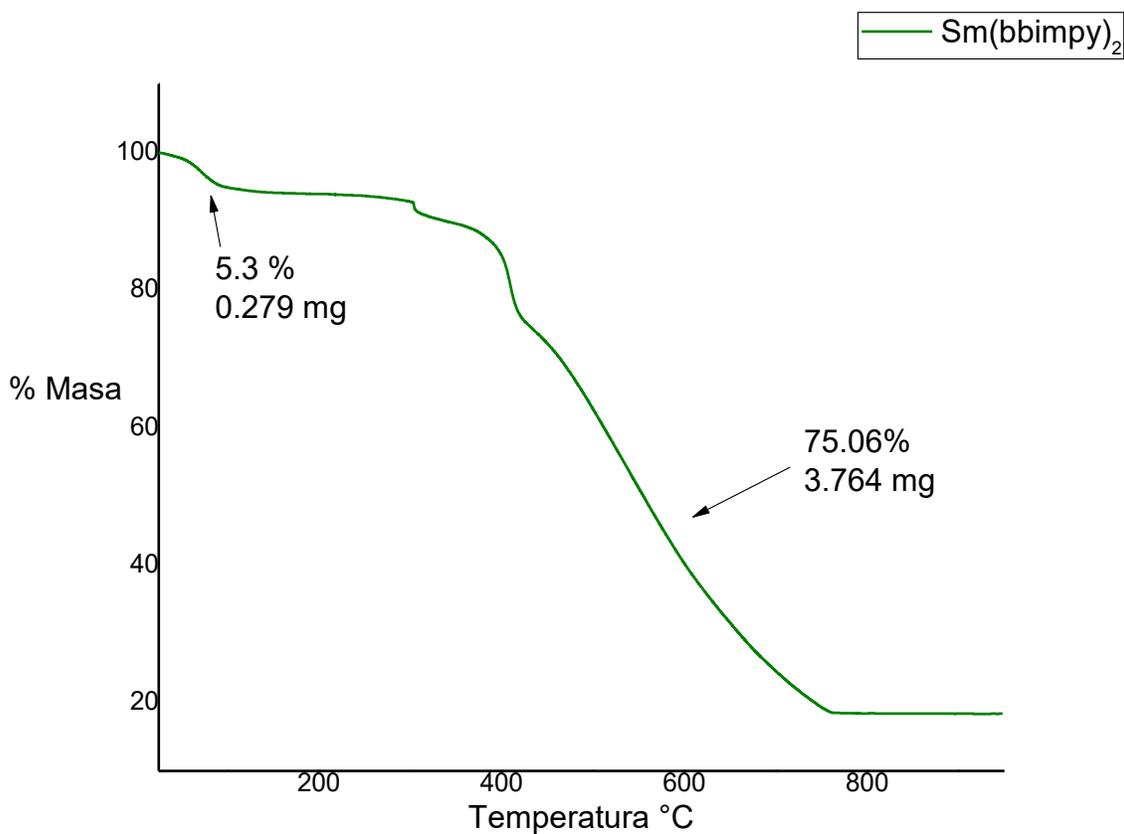


Figura 41. Termograma del compuesto $[\text{Sm}(\text{bbimpy})_2(\text{NO}_3)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

El termograma del compuesto de coordinación con el ion Dy^{3+} (**Figura 42**) mostró las mismas pérdidas de masa que los compuestos con los iones menos pesados, como Sm^{3+} y Eu^{3+} . A diferencia del trabajo de S. Wang y Q. Luo donde proponen la pérdida de moléculas de agua de coordinación, en los análisis realizados en este trabajo no se encontraron dichas pérdidas. Para todos los compuestos analizados por TGA se asignaron pérdidas de masa relacionadas con moléculas de agua de cristalización o hidratación, incluso en los iones más pesados como Yb^{3+} . Como se

puede observar en la **Tabla 9**, para los compuestos con los iones Eu^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} y

Ho^{3+} se asignaron 3 moléculas de agua de cristalización, mientras que para el compuesto con Yb^{3+} se asignaron 4.

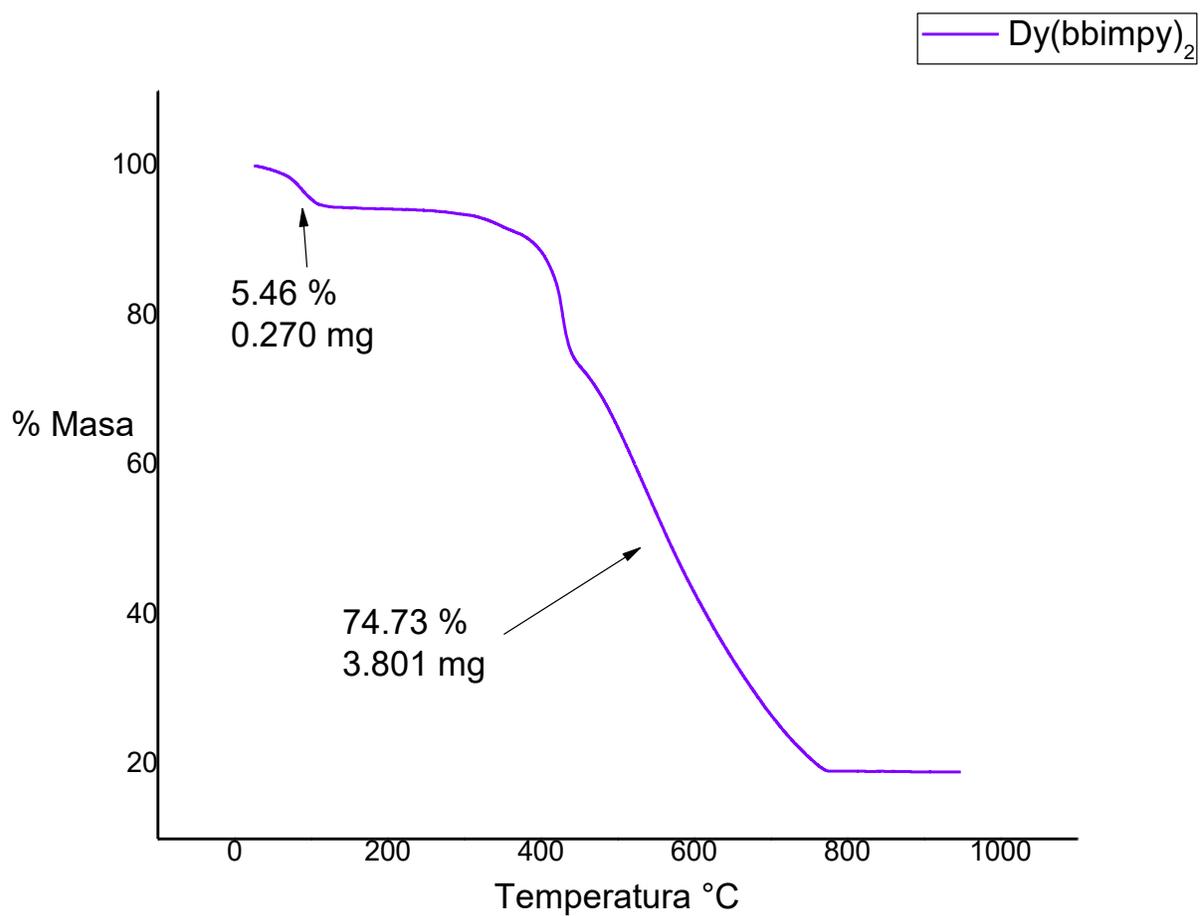


Figura 42. Termograma del compuesto $[\text{Dy}(\text{bbimpy})_2(\text{NO}_3)_3] (\text{NO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

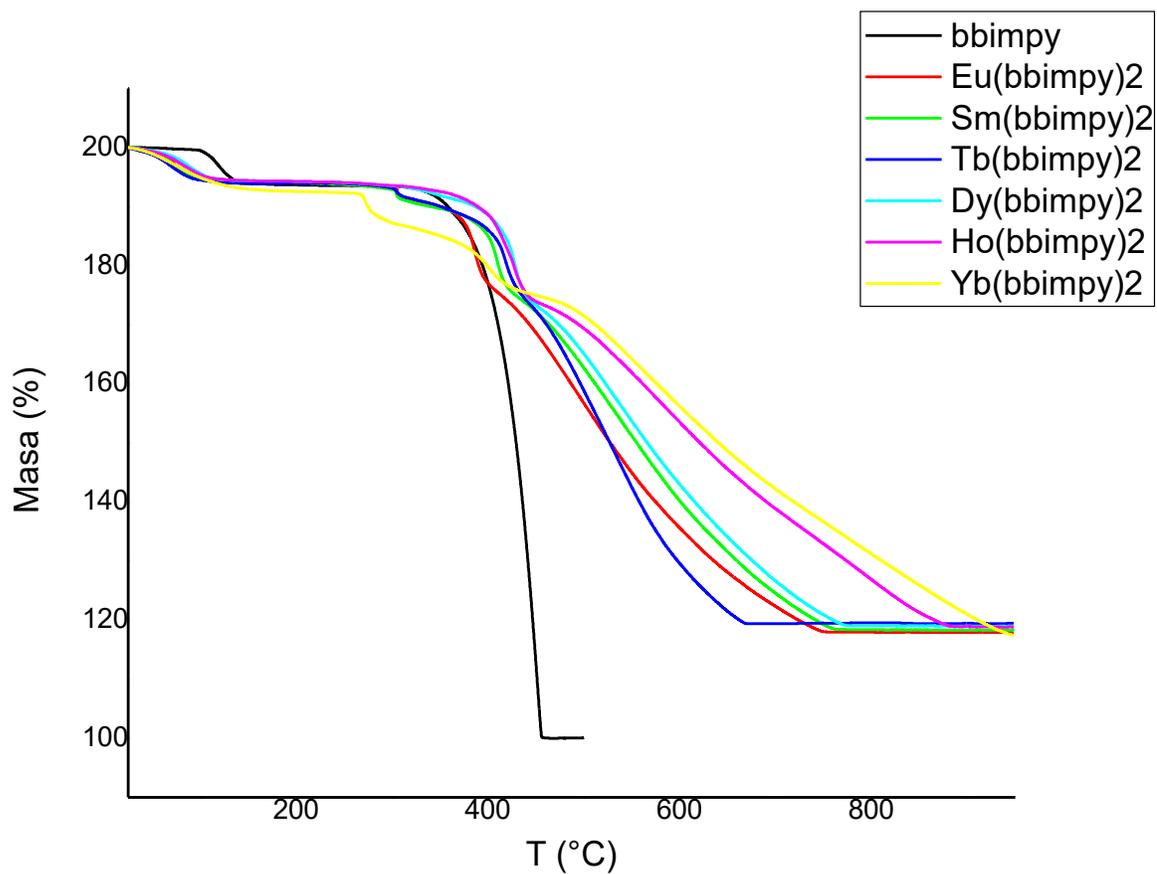


Figura 43. Termogramas de los compuestos de coordinación
 $[\text{Eu}(\text{bbimpy})_2(\text{NO}_3)_3](\text{NO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Sm}(\text{bbimpy})_2(\text{NO}_3)_3](\text{NO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,
 $[\text{Tb}(\text{bbimpy})_2(\text{NO}_3)_3](\text{NO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Dy}(\text{bbimpy})_2(\text{NO}_3)_3](\text{NO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,
 $[\text{Ho}(\text{bbimpy})_2(\text{NO}_3)_3](\text{NO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Dy}(\text{bbimpy})_2(\text{NO}_3)_3](\text{NO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y bbimpy .

Tabla 9. Resumen de pérdidas correspondientes a agua en todos los compuestos analizados por TGA.

Compuesto	Masa (%)	Masa (mg)	Temperatura (°C)	Moléculas de H₂O
bbimpy•1H₂O	5.6	0.287	98-140	1
[Eu(bbimpy)₂(NO₃)₂] NO₃•3H₂O	5.5	0.280	30-133	3
[Sm(bbimpy)₂(NO₃)₂] NO₃•3H₂O	5.3	0.279	30-123	3
[Dy(bbimpy)₂(NO₃)₂] NO₃•3H₂O	5.4	0.270	30-130	3
[Ho(bbimpy)₂(NO₃)₂] NO₃•3H₂O	5.4	0.270	30-130	3
[Yb(bbimpy)₂(NO₃)₂] NO₃•4H₂O	6.6	0.330	35-135	4

5.5. Análisis elemental y conductividad eléctrica.

Como parte de la caracterización de los compuestos de coordinación se realizaron mediciones de conductividad eléctrica en etanol en una concentración de 10^{-3} M. Se encontró que todos los compuestos se comportan como electrolitos 1:1 (tabla 10). Esto apoya la propuesta estructural en la que hay dos nitratos coordinados a un centro metálico con carga 3+ y dos ligante bbimpy que no aportan carga, por lo tanto la esfera de coordinación tendrá carga 1+ y será neutralizada por la carga 1- de los iones nitrato que se encuentran como contraiones.

En la **Tabla 10** se muestran los resultados de análisis elemental, rendimiento de reacción y conductividad eléctrica en disolución de los compuestos sintetizados. Los porcentajes experimentales del análisis elemental son congruentes con los calculados para los compuestos con la fórmula $[Ln(bbimpy)_2(NO_3)_2](NO_3) \cdot nH_2O$.

En cuanto al rendimiento de la reacción todas las reacciones tienen un porcentaje mayor a 70 %. En el estudio previo de los compuestos en el grupo de trabajo se reporta un tiempo de reacción de 14 h. Sin embargo, los rendimientos siguen siendo muy próximos a los de este trabajo, en el que se utilizó un tiempo de reacción de 2 h. Si bien no se realizó una variante en la ruta de síntesis, sí se optimizó el tiempo de reacción.

Tabla 10. Rendimientos, análisis elemental y conductividad eléctrica de los compuestos de coordinación.

Compuesto	Rend %	Análisis elemental (calc)			Conductividad eléctrica
		%C	%H	%N	
bbimpy•1H₂O	79	67.2 (69.2)	5.0 (4.6)	20.7 (21.3)	-
[La(bbimpy)₂(NO₃)₂] (NO₃)•2H₂O	78	46.3 (45.7)	3.1 (3.1)	18.5 (18.3)	42.40
[Ce(bbimpy)₂(NO₃)₂] (NO₃)•2H₂O	85	44.6 (46.3)	3.3 (3.1)	18.5 (18.5)	44.20
[Pr(bbimpy)₂(NO₃)₂] (NO₃)•2H₂O	86	44.5 (46.2)	3.3 (3.1)	18.0 (18.5)	53.02
[Nd(bbimpy)₂(NO₃)₂] (NO₃)•3H₂O	78	44.3 (45.4)	3.3 (3.2)	17.9 (18.1)	37.68
[Sm(bbimpy)₂(NO₃)₂] (NO₃)•2 H₂O	79	46.4 (45.9)	3.3 (3.3)	18.5 (18.3)	38.24
[Eu(bbimpy)₂(NO₃)₂] (NO₃)•2H₂O	75	44.5 (45.7)	3.3 (3.0)	18.5 (18.2)	64.85
[Gd((bbimpy)₂(NO₃)₂] (NO₃)•4.5H₂O	78	43.4 (43.5)	3.3 (3.4)	17.5 (17.4)	48.13
[Tb(bbimpy)₂(NO₃)₂] (NO₃)•5H₂O	72	44.9 (44.6)	3.0 (3.1)	17.8 (17.8)	39.23
[Dy(bbimpy)₂(NO₃)₂] (NO₃)•4.5H₂O	75	43.3 (44.3)	3.2 (3.1)	17.3 (17.7)	45.38
[Ho(bbimpy)₂(NO₃)₂] (NO₃)•4H₂O	78	43.5 (43.6)	3.4 (3.2)	17.4 (17.4)	45.06
[Er(bbimpy)₂(NO₃)₂] (NO₃)•4H₂O	83	41.2 (43.5)	3.2 (3.2)	17.6 (17.4)	37.12
[Yb(bbimpy)₂(NO₃)₂] (NO₃)•4H₂O	76	43.0 (43.3)	3.6 (3.3)	(17.3) (17.3)	44.12

5.6. Difracción de rayos X de Monocristal.

5.6.1. $[Ce(bbimpy)_2(NO_3)_2](NO_3) \cdot 3MeOH$

Se obtuvieron monocristales del compuesto de coordinación con el ion Ce^{3+} y el ligante bbimpy, el cual tiene fórmula $[Ce(bbimpy)_2(NO_3)_2](NO_3) \cdot 3MeOH$, según lo observado en difracción de rayos X. El análisis se realizó a una temperatura de 130 K y los parámetros $R = 0.0382$, $R_w = 0.0912$ y $S = 1.069$ se encuentran en un buen intervalo, lo que indica que la calidad de los cristales es muy buena y los resultados son confiables.

Este compuesto ya había sido informado por S. Wang *et al*, y sus resultados son consistentes con los de este trabajo. El compuesto de coordinación está conformado por dos moléculas del ligante bbimpy, las cuales son neutras, coordinadas al centro metálico por tres átomos de nitrógeno. Al Ce^{3+} también están enlazados bidentadamente dos iones NO_3^- a través de sus átomos de oxígeno. Esto es lo que conforma la esfera de coordinación, la cual en conjunto tiene carga $1+$ y es neutralizada por un ion NO_3^- (**Figura 44**).

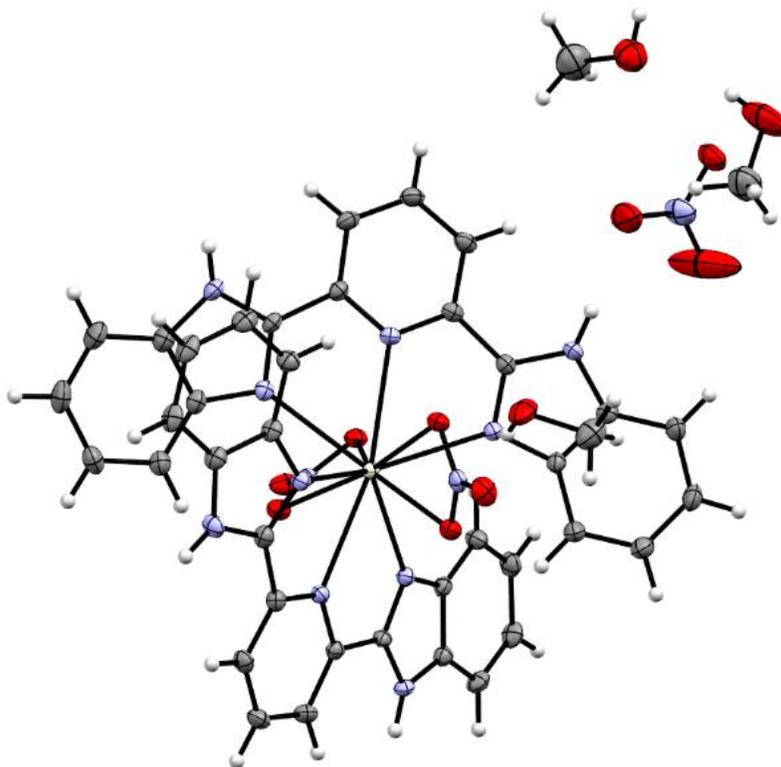


Figura 44. Representación ORTEP del compuesto $[Ce(bbimpy)_2(NO_3)_2](NO_3) \cdot 3MeOH$ con elipsoides al 50% probabilidad.

Adicionalmente, se encuentran tres moléculas de metanol en la celda, las cuales juegan un rol importante en las interacciones intermoleculares, éstas se analizarán a detalle más adelante.

El número de coordinación del complejo es de 10 (**Figura 45**). La orientación de las dos moléculas del ligante bbimpy con respecto a la coordinación al centro metálico se encuentran alternadas. En lo que respecta a los iones NO_3^- coordinados estos tampoco se encuentran eclipsados y presentan rotación uno con respecto a otro. El

compuesto adquiere esta conformación debido al alto número de coordinación del centro metálico y a la robustez del ligante bbimpy.

En la **Tabla 11** se presentan las distancias de enlace entre los átomos donadores y el Ce^{3+} . Se puede observar que las distancias más grandes están dadas entre el Ce-N10 y Ce-N5, los cuales representan la coordinación entre el nitrógeno de la parte piridínica de ambos ligantes. Respecto a los nitrógenos de las zonas bencimidazólicas (N3, N5, N6, N8, N11) todos presentan distancias de enlace semejantes y son enlaces más fuertes que los de la zona piridínica. Los iones nitratos que se encuentran coordinados al cerio presentan un oxígeno con un enlace más corto que el otro (alrededor de 0.1 nm). Por ejemplo, el enlace Ce-O2 es el enlace coordinado más fuerte de todos y el Ce-O1 uno de los más débiles. Lo mismo sucede con el segundo nitrato coordinado a través de O4 y O5.

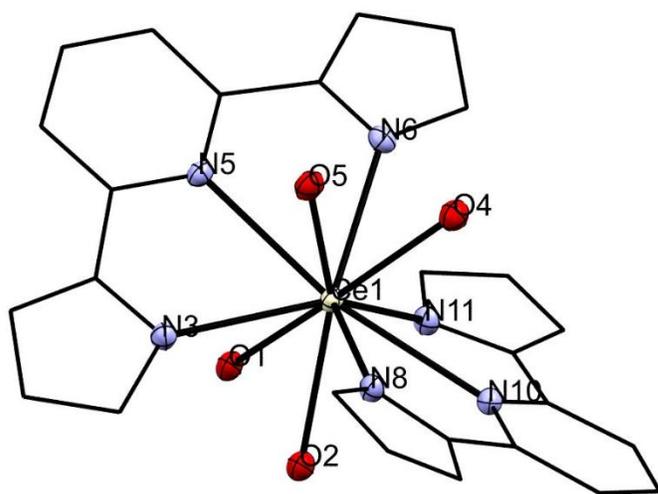


Figura 45. Enlaces coordinados a Ce^{3+} .

Tabla 11. Distancias de enlaces coordinados a Ce^{3+} .

Distancias de enlace (Å)	
Ce(1)-O(2)	2.555 (2)
Ce(1)-O(5)	2.589 (2)
Ce(1)-N(6)	2.604 (3)
Ce(1)-N(3)	2.610 (3)
Ce(1)-N(11)	2.625 (3)
Ce(1)-N(8)	2.631 (2)
Ce(1)-O(4)	2.664 (2)
Ce(1)-O(1)	2.681 (2)
Ce(1)-N(5)	2.689 (2)
Ce(1)-N(10)	2.707 (2)

En la **Figura 46** se presentan los ángulos de enlace entre los átomos donadores al Ce^{3+} . Se puede observar que los ángulos entre los nitrógenos en bbimpy_1 (N3-N5-N6) y bbimpy_2 (N8, N10 y N11) son casi equivalentes, alrededor de 57° , sin embargo, la coordinación y la rotación de una molécula bbimpy con respecto a otra no son perfectamente simétricas, esto se aprecia en los ángulos de enlace entre N8 y N3 (49.09°), y N11 con N6 (55.5°). En lo que respecta a los NO_3^- coordinados estos presentan los ángulos O1-Ce-O2 (62.52°) y O4-Ce-O5 (67.45°). En la **Figura 47** se muestra el poliedro de coordinación del compuesto $[\text{Ce}(\text{bbimpy})_2(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3) \cdot 3\text{MeOH}$. La geometría se asemeja a la de una esfenocorona, la cual es un poliedro con catorce caras, doce triangulares y dos cuadradas, donde todas son contiguas entre sí. Las caras cuadradas están compuestas por los átomos O1, N5, N6 y N11 por un lado y por otro N6, N10, N11 y O4.

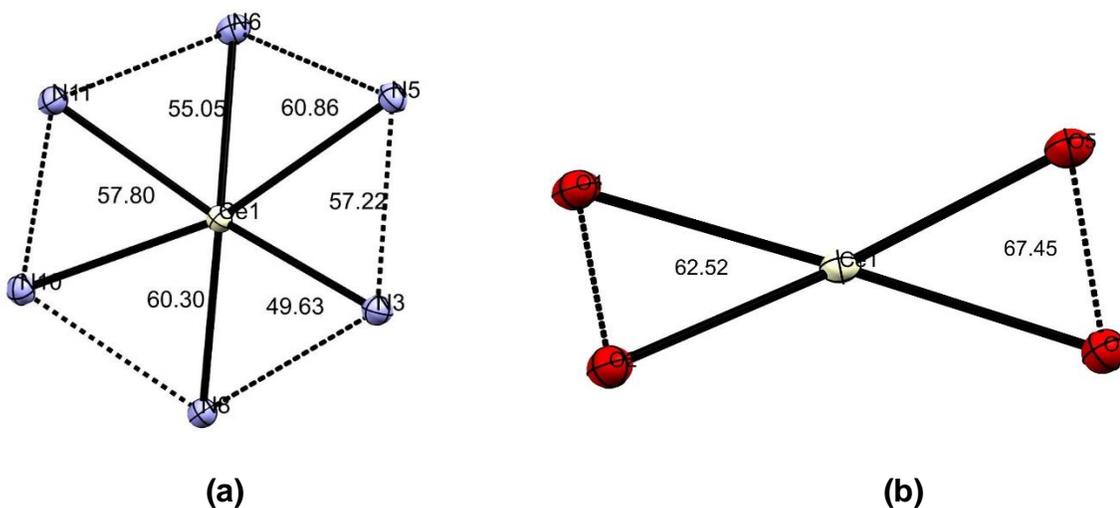


Figura 46. (a) Ángulos de enlace en torno a los nitrógenos donadores del bbimpy .
(b) ángulos de enlace en torno a los oxígenos donadores de los nitratos.

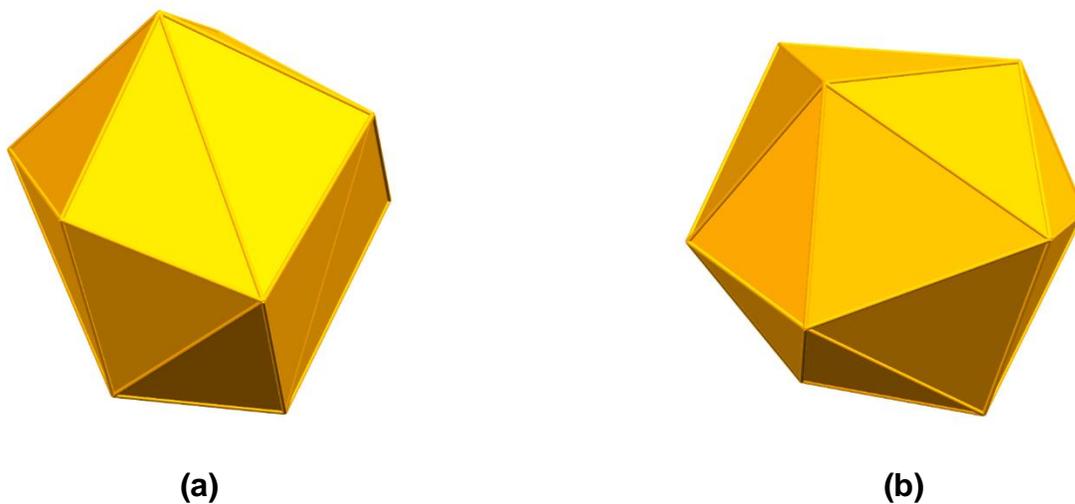
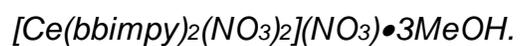


Figura 47. Poliedro de coordinación del compuesto



La geometría de la celda es triclinica con grupo espacial P-1 (**Figura 48**). Su volumen es de 2131.2 (4) Å³ y Z= 2, lo que indica que en cada celda unitaria interaccionan dos moléculas del compuesto de coordinación, con sus respectivas moléculas de disolvente que las estabilizan entre sí.

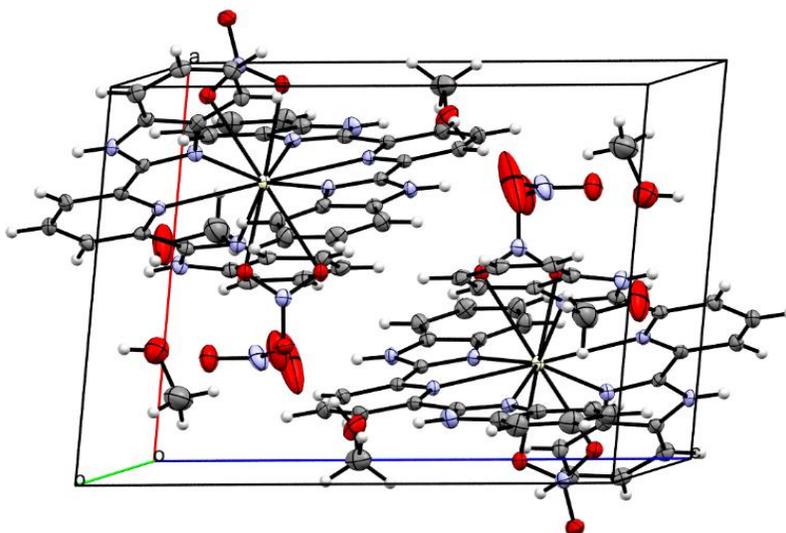


Figura 48. Celda unitaria del compuesto $[Ce(bbimpy)_2(NO_3)_2](NO_3) \cdot 3MeOH$.

A continuación se presentan las interacciones intermoleculares que estabilizan al cristal. Todas las interacciones están dadas por puentes de hidrógeno entre los grupos nitrato, tanto iónicos como coordinados, las moléculas de metanol, que fue el disolvente de cristalización, y el enlace N-H del bbimpy en la zona benimidazólica. Para simplificar la visualización de dichas interacciones se recortaron únicamente las zonas de interés.

La primera interacción que presentamos es la de una molécula de metanol que genera un puente entre complejo y complejo, donde el bbimpy se encuentra coordinado a Ce_1 y el NO_3^- está coordinado a Ce_2 . En estas interacciones el metanol presenta un puente de hidrógeno C-O10—H7 (1.887 Å) con el hidrógeno del enlace N7-H7 ubicado en el benimidazol. A su vez, el metanol presenta otro puente de hidrógeno N=O3—H10 (1.983 Å) con el nitrato con coordinación bidentada (**Figura 49**).

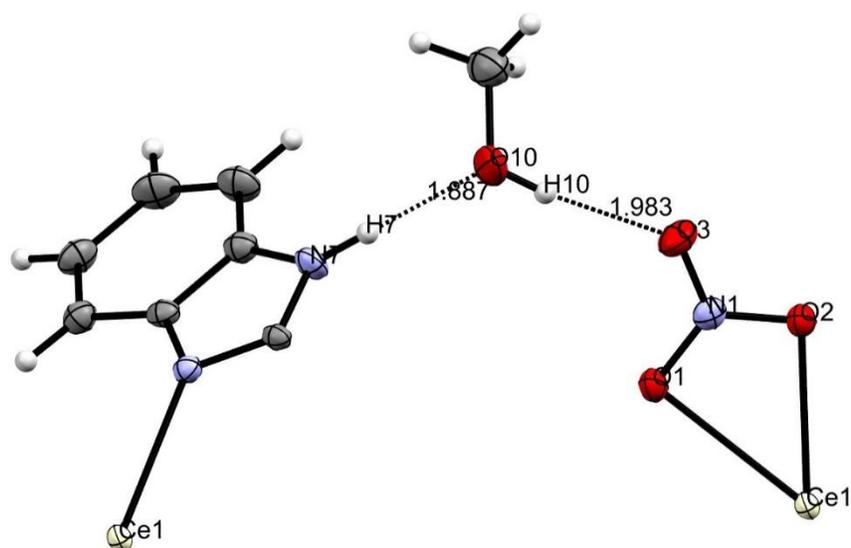


Figura 49. Interacciones intermoleculares del compuesto $[Ce(bbimpy)_2(NO_3)_2](NO_3) \cdot 3MeOH$ N7-H7—O10-H10—O3N1.

Otra de las interacciones intermoleculares que presentan los nitratos coordinados es la que se observa en la **Figura 50**. En este caso no participan las moléculas de metanol y la interacción está dada entre el hidrógeno del enlace N₉-H₉ de la zona bencimidazólica y el oxígeno del nitrato H₉—O₆=N (2.056 Å). Como se puede apreciar en la **Figura 51**, la orientación de los nitratos favorece que existan estas interacciones con el ligante bbimpy.

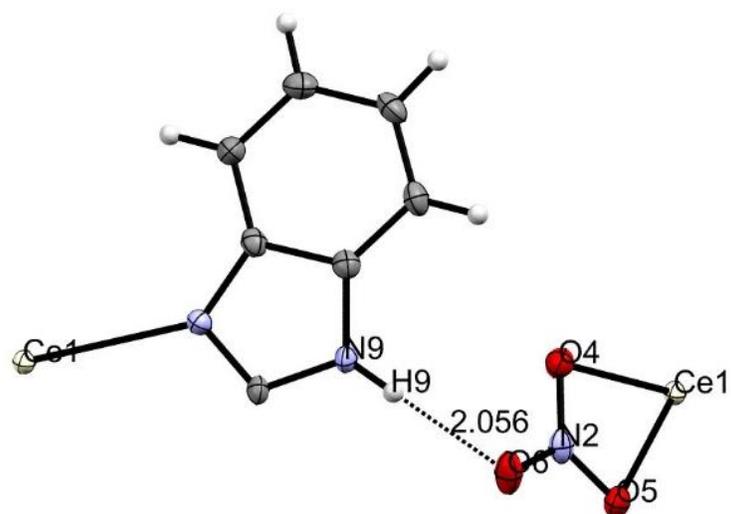


Figura 50. Interacciones intermoleculares del compuesto $[Ce(bbimpy)_2(NO_3)_2](NO_3) \cdot 3MeOH$.

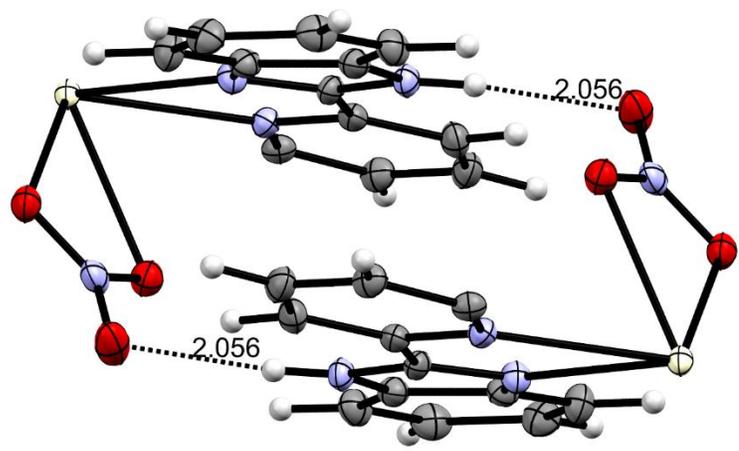


Figura 51. Interacciones intermoleculares del compuesto $[Ce(bbimpy)_2(NO_3)_2](NO_3) \cdot 3MeOH$ entre los nitratos coordinados y el bbimpy.

Las últimas interacciones que se presentan son muy parecidas a la de la **Figura 49**, solo que en este caso son dos moléculas de metanol las que generan el puente entre dos moléculas del compuesto de coordinación, y el nitrato que interacciona es iónico (**Figura 52**). En este caso el H₄ interactúa con el O₈ del nitrato y a su vez O₈ se propone que interactúa con un hidrógeno del enlace C-H del metanol generando una interacción dipolo-dipolo. Esta última interacción C-H—O cuenta con parámetros de enlace que se encuentran dentro del intervalo de las interacciones similares reportadas en la literatura ya que la distancia de enlace es de 2.86 Å y un ángulo de enlace de 104 °. Según lo que se encuentra en la literatura la distancia suele ser menor a 3.2 Å y su ángulo está entre los 90 y 180°. [28]

Las distancias de enlace de hidrógeno sugieren que las interacciones presentadas en la **Figura 52** son las que menos relevancia tienen en la estabilización del cristal, ya que presentan enlaces muy débiles, aunque cabe destacar que las moléculas de metanol que se encuentran en la red juegan un rol importante en la cristalización del compuesto. Esto coincide con lo experimental, ya que el crecimiento de los cristales a temperatura ambiente fue sólo posible en metanol y no con otros alcoholes de cadena más larga que fueron probados como etanol, propano y etilenglicol.

Además de las interacciones ya presentadas se encontró una interacción entre los anillos de la zona de piridina del bbimpy entre dos moléculas del compuesto de coordinación (**Figura 53**). Ésta es una interacción π-π de tipo anti paralelo desplazado. La distancia entre centroide y centroide es de 3.791 Å la cual se encuentra dentro del intervalo aceptado para este tipo de interacciones (3.3-3.8 Å).

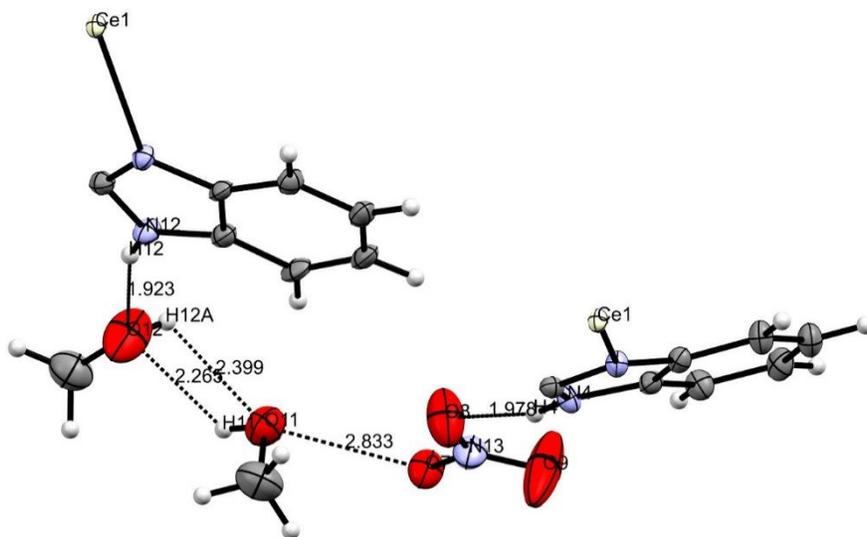


Figura 52. Interacciones intermoleculares del compuesto $[Ce(bbimpy)_2(NO_3)_2](NO_3) \cdot 3MeOH$ con dos moléculas de metanol como puente.

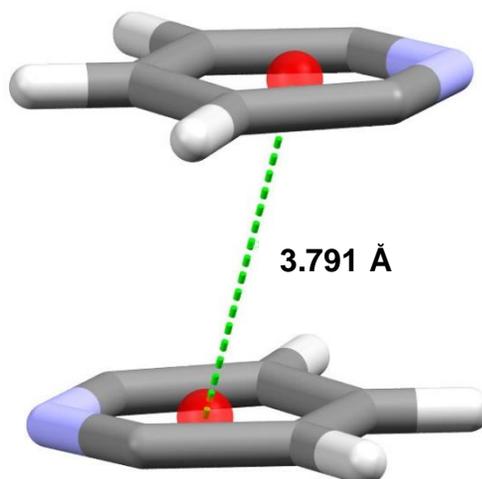
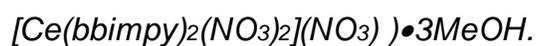


Figura 53. Interacciones π - π entre los anillos de piridina en el compuesto



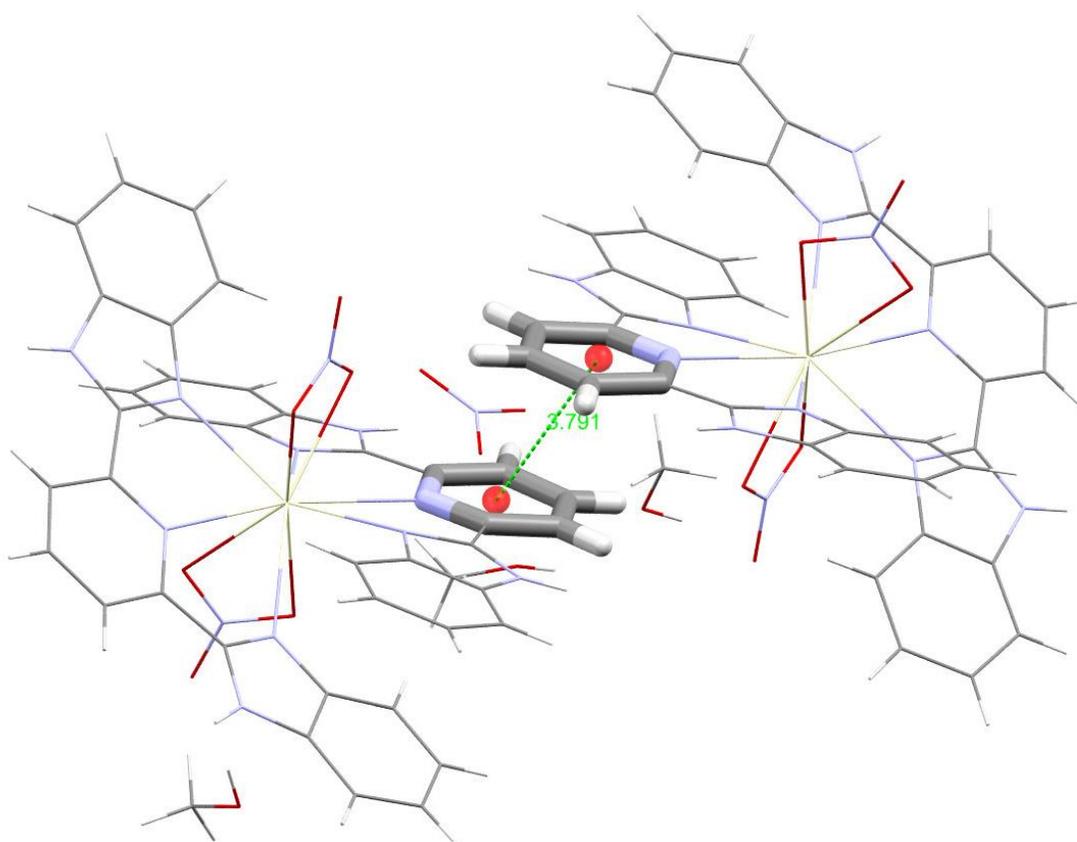
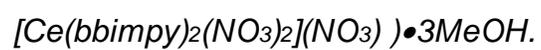


Figura 54. Interacciones π - π entre los anillos de piridina en el compuesto



5.6.2. $[Sm(bbimpy)_2(NO_3)_2](NO_3) \cdot MeOH$

Los resultados del análisis de difracción de rayos X al monocristal del compuesto de coordinación con el ion Sm^{3+} muestran que el complejo es isoestructural al del ion Ce^{3+} . El análisis se realizó a una temperatura de 130 K y se obtuvieron resultados con los parámetros cristalográficos $R= 0.0541$, $R_w= 0.1367$ y $S=1.040$. El análisis de difracción de rayos X de estos cristales no ha sido informado en la literatura.

En la **Figura 55** se presenta la estructura en tres dimensiones del compuesto $[Sm(bbimpy)_2(NO_3)_2](NO_3) \cdot MeOH$ en el cual el Sm^{3+} presenta número de coordinación de 10, ya que hay dos moléculas neutras de bbimpy coordinadas tridentadamente mediante sus átomos de nitrógeno y dos iones NO_3^- coordinados bidentadamente mediante átomos de oxígeno.

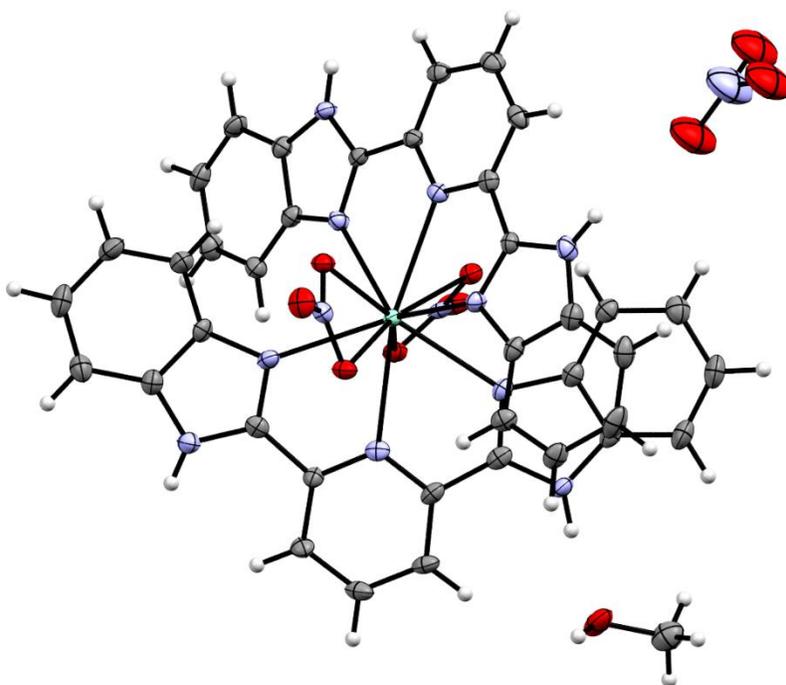


Figura 55. Representación ORTEP del compuesto

[Sm(bbimpy)₂(NO₃)₂](NO₃)•MeOH con elipsoides al 50% probabilidad.

En la **Figura 56** se presentan los enlaces coordinados al centro metálico y su orientación. Como era de esperarse, los dos ligantes bbimpy se encuentran ligeramente alternados, como se observó en el compuesto con el ion Ce³⁺, al igual que los iones NO₃⁻. Las distancias de enlace se presentan en la **Tabla 12**. Comparándolas con las del compuesto de Ce³⁺ todas las distancias ligadas al centro de Sm³⁺ son menores, alrededor de 0.5 Å. Esto es lógico ya que el ion Sm³⁺ es un ácido más duro que el Ce³⁺, por lo tanto presenta mayor afinidad a los iones NO₃⁻ que se comportan como una base dura.

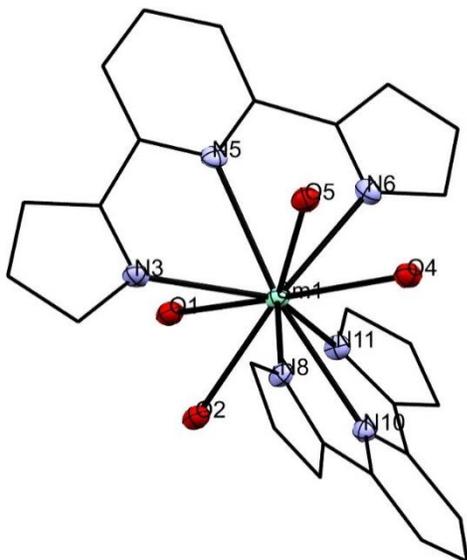


Figura 56. Enlaces coordinados al Sm³⁺.

Tabla 12. Distancias de enlaces coordinados
al Sm³⁺.

Distancias de enlace (Å)	
Sm(1)-O(2)	2.498 (3)
Sm(1)-O(5)	2.529 (3)
Sm(1)-N(3)	2.543 (4)
Sm(1)-N(6)	2.552 (4)
Sm(1)-N(11)	2.579 (4)
Sm(1)-N(8)	2.579 (4)
Sm(1)-O(4)	2.613 (3)
Sm(1)-O(1)	2.626 (3)
Sm(1)-N(5)	2.626 (3)
Sm(1)-N(10)	2.638 (4)

Los enlaces más cortos son los Sm-O2 y Sm-O5 de ambos iones nitrato. Al igual que en la coordinación al Ce³⁺, los oxígenos del ion NO₃⁻ presentan un enlace más corto con respecto al otro. Los enlaces más largos del centro metálico son los que corresponden a los nitrógenos piridínicos Sm-N5 y Sm-N10, mientras que los nitrógenos bencimidazólicos son más fuertes después de los enlaces Sm-O2 y Sm-O5.

En la **Figura 57** se presentan los ángulos de enlace del centro metálico y los átomos donadores. Los átomos de oxígeno O4-Sm-O5 (67.07°) que coordinan al centro metálico presentan un ángulo de enlace similar al observado en el compuesto con Ce³⁺, O4-Ce-O5 (67.45°). En lo que respecta al ángulo O1-Sm-O2 (68.16°) se encuentra más abierto que el ángulo O1-Ce-O2 (62.52°). Los cambios en los ángulos entre los compuestos de Sm y Ce son producto de la disminución del enlace

entre el ion Sm^{3+} y sus átomos donadores, esto se ve reflejado tanto en los iones nitrato, como en los ligantes bbimpy.

En la **Figura 58** se presenta el poliedro de coordinación del compuesto $[\text{Sm}(\text{bbimpy})_2(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)\cdot\text{MeOH}$. Su geometría es la de una esfenocorona al igual que en el compuesto con Ce^{3+} . A pesar de la diferencia entre los parámetros de enlace, la disposición en el espacio entre un compuesto y otro sigue siendo similar, lo que da lugar a este poliedro de 14 caras, en donde las caras cuadradas también se encuentran compuestas por los átomos O1, N5, N6 y N11 por un lado y por otro N6, N10, N11 y O4.

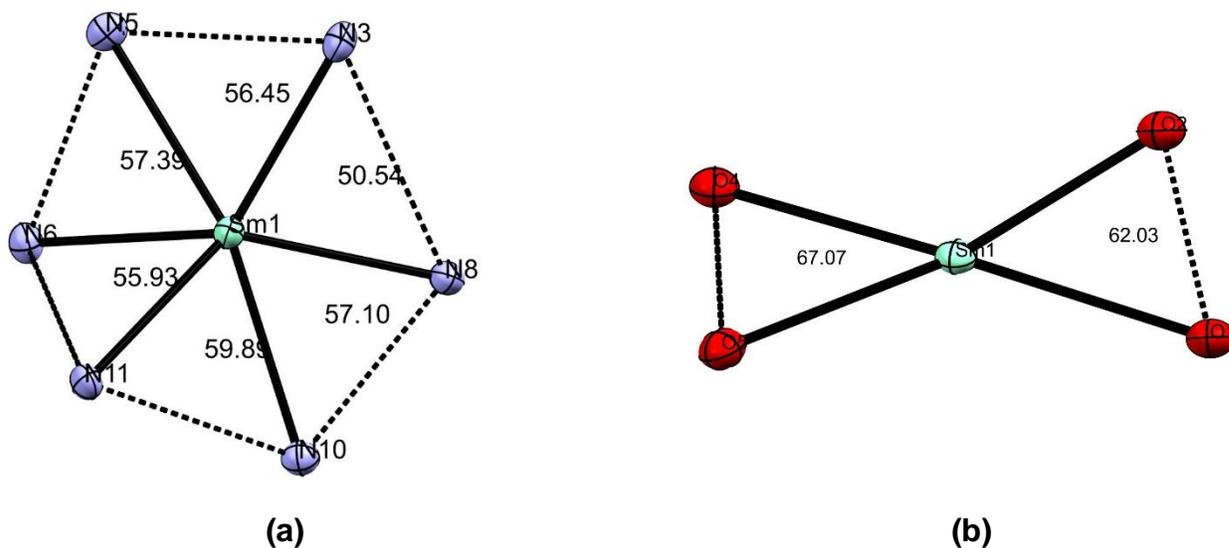


Figura 57. (a) Ángulos de enlace de los nitrógenos donadores del bbimpy.

(b) ángulos de enlace de los oxígenos donadores de los nitratos.

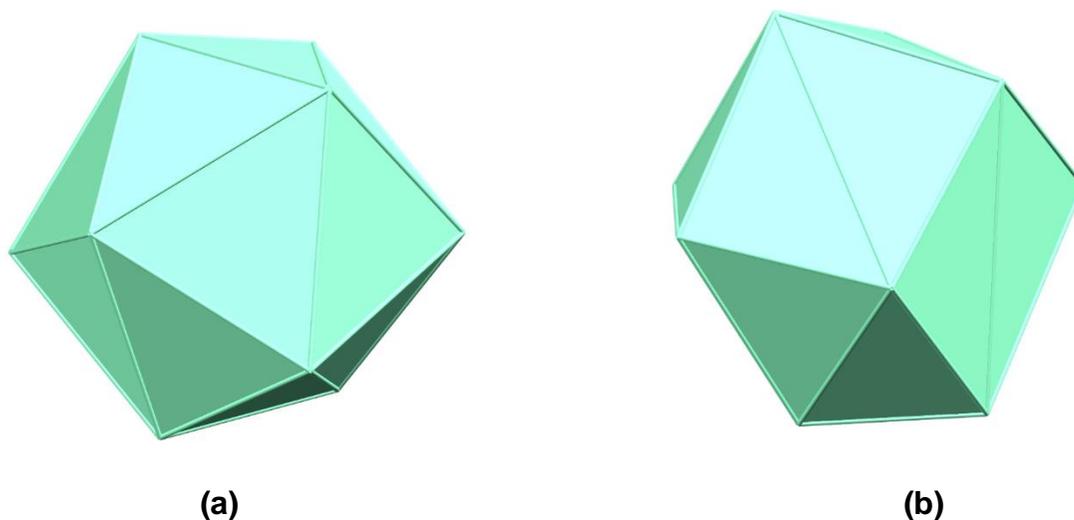
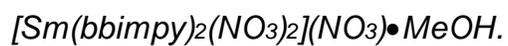


Figura 58. Poliedro de coordinación del compuesto



En la **Figura 59** se presenta la celda cristalina del compuesto. La celda tiene geometría triclinica, grupo espacial P-1, volumen de 2098.5 (3) Å³ y Z=2.

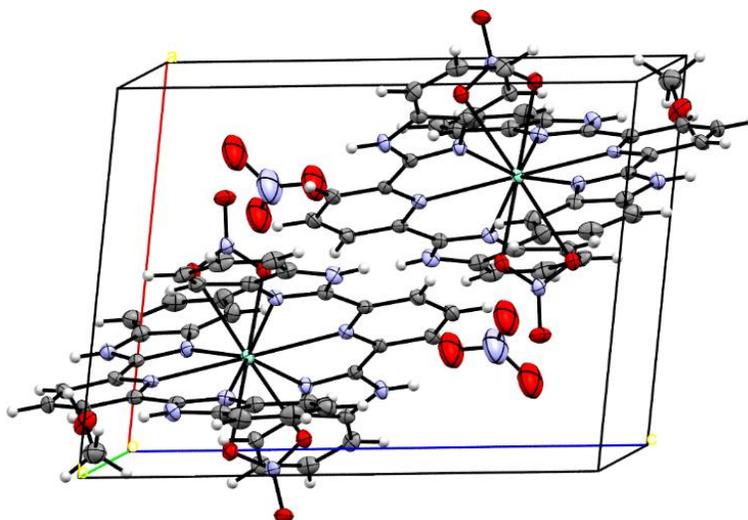


Figura 59. Celda unitaria del compuesto $[Sm(bbimpy)_2(NO_3)_2](NO_3) \bullet MeOH.$

En la **Figura 60** se muestra una de las interacciones de puente de hidrógeno que está conformado por H7 y O10, en el que el átomo de oxígeno pertenece a una molécula de metanol; a su vez, el H10 presenta interacción con O3 del ion nitrato coordinado.

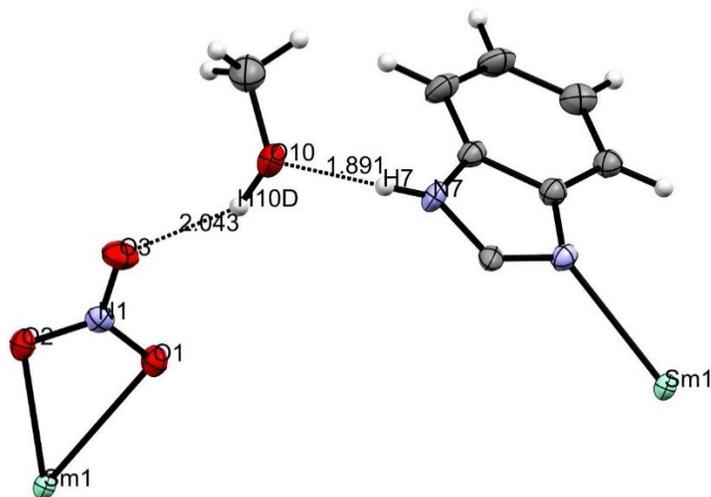


Figura 60. Interacciones intermoleculares de enlaces de hidrógeno en el compuesto $[Sm(bbimpy)_2(NO_3)_2](NO_3) \cdot MeOH$.

En la **Figura 61** se muestra otra de las interacciones de los iones nitrato, solo que en este caso se trata del NO_3^- iónico. Ésta se da entre H4 del enlace N-H del bencimidazol y O8 del ion. Esta interacción es ligeramente más corta que la dada entre el nitrato y el metanol, esto ocurre porque la carga parcial del metanol se encuentra más polarizada al presentar dos interacciones entre el nitrato y el bencimidazol. Esta interacción también se encuentra en el compuesto con el ion Ce^{3+} (**Figura 52**), sin embargo, en el compuesto anterior la interacción se prolongaba entre dos moléculas de metanol conectando así a otro bencimidazol de otro complejo. En este caso no se observa ese doble puente de metanol.

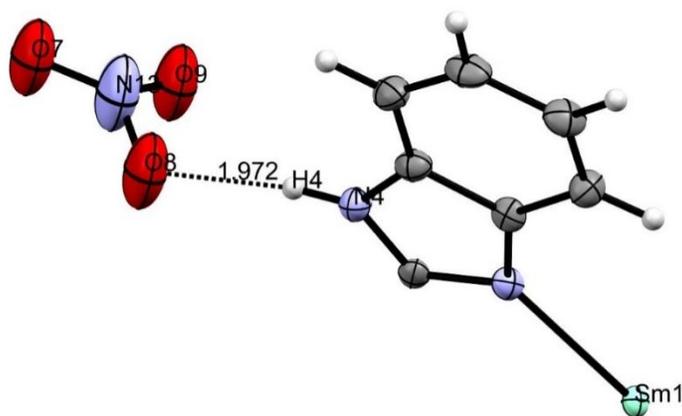
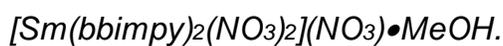


Figura 61. Interacciones intermoleculares del compuesto



En la **Figura 62** se presenta otra interacción entre H9 del enlace N-H y O3 del nitrato coordinado. Esta interacción conecta a un complejo con otro como se muestra en la figura 63, y junto con la interacción de la figura 60 estabilizan la red cristalina.

En las **Figuras 64** y **65** se presenta la interacción π - π encontrada en el compuesto, la cual coincide con la presentada en el compuesto con Ce^{3+} . Se trata de una interacción π - π donde la distancia entre centroide y centroide es de 3.801 Å y es descrita como una interacción anti paralela desplazada. Ésta interacción presenta un apilamiento discontinuo a lo largo de la red cristalina en ambos compuestos analizados. En general las interacciones coinciden con las encontradas en el compuesto con Ce^{3+} , excepto el doble puente de metanol, y las distancias de enlace entre un complejo y otro no varían más que unos pocos angstroms (**Tabla 13**).

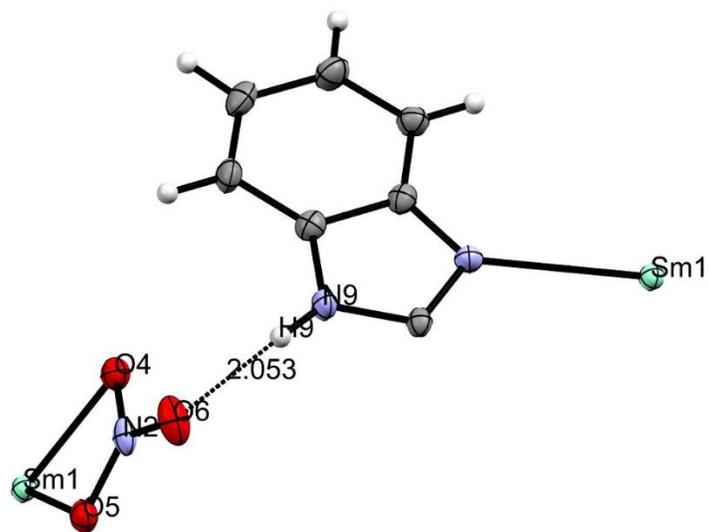


Figura 62. Interacciones intermoleculares del compuesto
 $[Sm(bbimpy)_2(NO_3)_2](NO_3) \cdot MeOH$

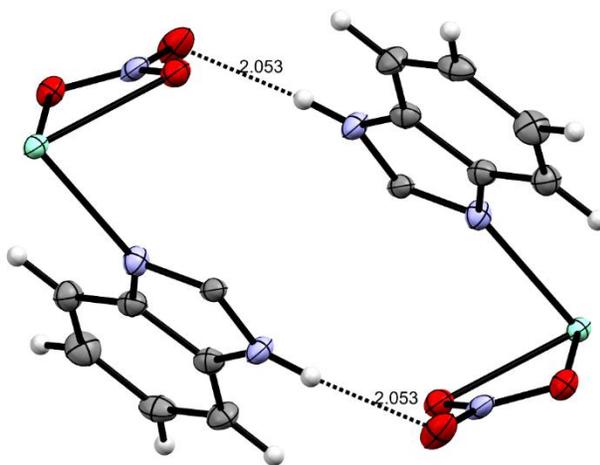


Figura 63. Interacciones intermoleculares del compuesto
 $[Sm(bbimpy)_2(NO_3)_2](NO_3) \cdot MeOH$ entre los nitratos coordinados y el
 bbimpy.

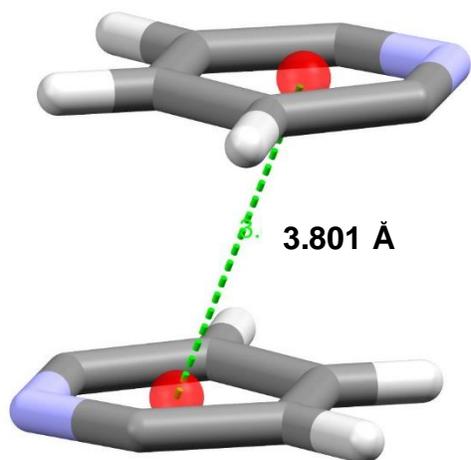


Figura 64. Interacciones π - π entre los anillos de piridina en el compuesto $[Sm(bbimpy)_2(NO_3)_2](NO_3) \cdot MeOH$.

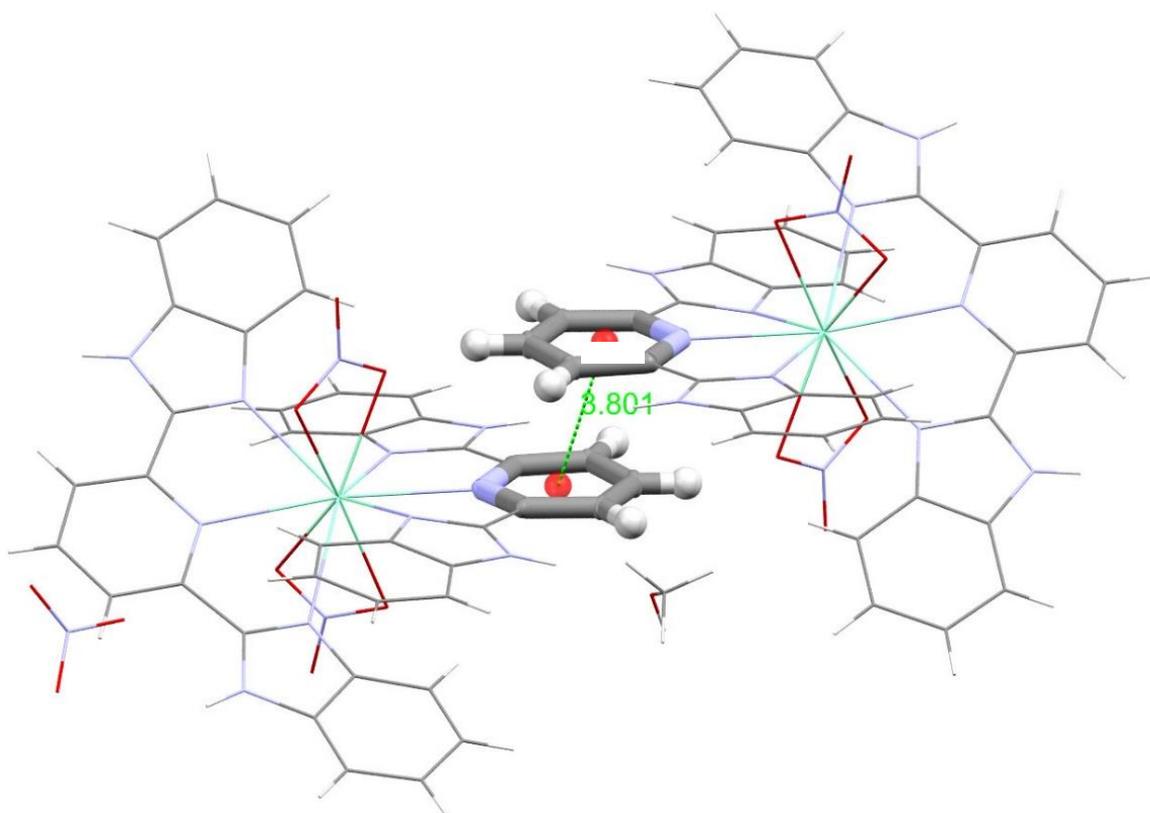


Figura 65. Interacciones π - π entre los anillos de piridina en el compuesto $[Sm(bbimpy)_2(NO_3)_2](NO_3) \cdot MeOH$.

Tabla 13. Resumen de las interacciones de puente de hidrógeno observadas en DRX de los compuestos $[\text{Sm}(\text{bbimpy})_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{MeOH}$ y $[\text{Ce}(\text{bbimpy})_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot 3\text{MeOH}$

Interacción	(5) Distancia (Å)	(8) Distancia (Å)
$\text{N}_7\text{-H}_7\text{-O}_{10}$	1.887	1.891
$\text{H}_{10}\text{-O}_3\text{N}_1$	1.983	2.043
$\text{N}_9\text{-H}_9\text{-O}_6\text{-NO}_2$	2.056	2.053
$\text{H}_4\text{-O}_8$	1.978	1.972
$\text{O}_8\text{-H}_{40\text{A}}$	2.860	-
$\text{O}_7\text{-O}_{11}$	2.833	-
$\text{O}_{11}\text{-H}_{12\text{A}}$	2.399	-
$\text{H}_{11}\text{-O}_{12}$	2.285	-
$\text{H}_{12}\text{-O}_{12}$	1.923	-
Piridina-Piridina ($\pi\text{-}\pi$)	3.791	3.801

Tabla 13. Datos cristalográficos de los compuestos (5) y (8).

<u>Datos Cristalográficos</u>	<u>$[\text{Sm}(\text{bbimpy})_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{MeOH}$</u>	<u>$[\text{Ce}(\text{bbimpy})_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot 3\text{MeOH}$</u>
<u>Fórmula empírica</u>	$\text{C}_{39}\text{H}_{30}\text{N}_{13}\text{O}_{10}\text{Sm}$	$\text{C}_{41}\text{H}_{38}\text{N}_{13}\text{O}_{12}\text{Ce}$
<u>Masa molecular</u>	991.11 g/mol	1044.96 g/mol
<u>Sistema cristalino</u>	Triclínico	Triclínico
<u>Grupo espacial</u>	P-1	P-1
<u>Dimensiones de celda unitaria</u>	$a = 10.7578(7) \text{ \AA}$ $\alpha = 62.938(8)^\circ$ $b = 14.5839(13) \text{ \AA}$ $\beta = 74.398(6)^\circ$ $c = 15.8755(10) \text{ \AA}$ $\gamma = 73.561(7)^\circ$	$a = 10.7501(14)$ $\alpha = 63.271(9)^\circ$ $b = 14.5272(15) \text{ \AA}$ $\beta = 75.135(9)^\circ$ $c = 16.0789(14) \text{ \AA}$ $\gamma = 74.152(10)^\circ$
<u>Volumen</u>	$2098.5(3) \text{ \AA}^3$	$2131.2(4) \text{ \AA}^3$
<u>R</u>	0.0541	0.0382
<u>S</u>	1.040	1.069

5.7. Espectrofotometría UV-VIS de absorción en estado sólido

Se determinaron mediciones a temperatura ambiente de absorción en estado sólido del ligante bbimpy y los compuestos de coordinación sintetizados.

5.7.1. bbimpy

El espectro de absorción del bbimpy muestra un hombro en 350 nm que corresponde a una transición $\pi^* \leftarrow \pi$ proveniente de los estados ${}^1S_1 \leftarrow {}^1S_0$ (Figura 66). [21][27]

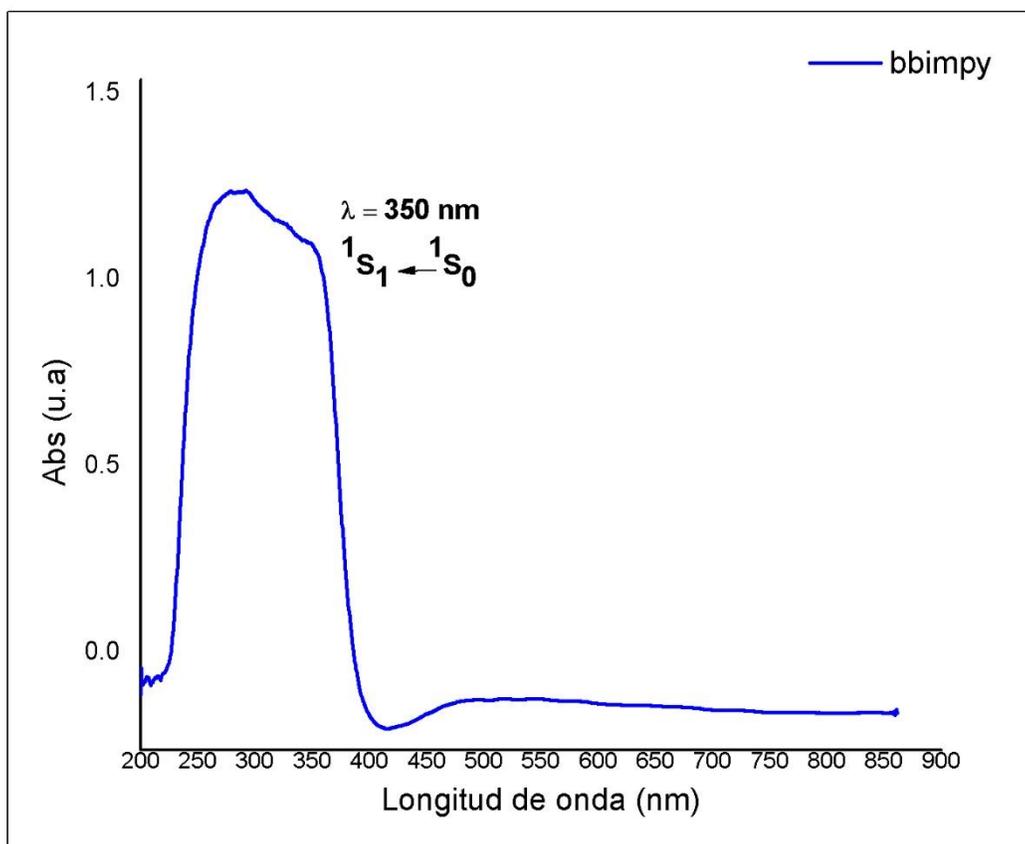


Figura 66. Espectro de absorción en estado sólido del ligante bbimpy.

5.7.2. $[La(bbimpy)_2(NO_3)_2] (NO_3)$

El espectro de absorción del compuesto de coordinación con el ion La^{3+} muestra un máximo de absorción en 350 nm y corresponde a la transición $^1S_1 \leftarrow ^1S_0$ (Figura 67). Esta transición proviene del ligante bbimpy y en el caso del La^{3+} no se esperan observar transiciones $f-f$ ya que no contiene electrones en esos orbitales (f^0).

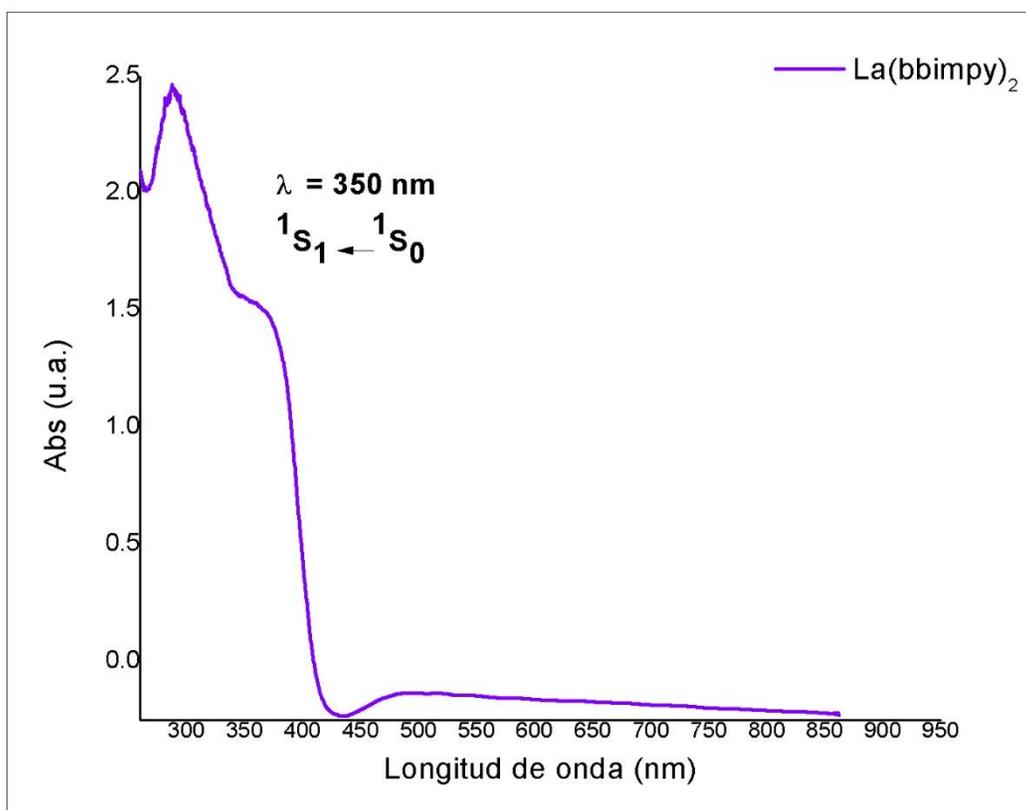


Figura 67. Espectro de absorción en estado sólido del compuesto $[La(bbimpy)_2(NO_3)_2] (NO_3)$.

5.7.3. $[Pr(bbimpy)_2(NO_3)_2] (NO_3)$.

En los espectros de absorción y emisión del compuesto de coordinación con el ion Pr^{3+} se observan transiciones $f-f$ ya que el ion posee una configuración electrónica $4f^2$ y dichas transiciones son permitidas por la regla de selección de spin y paridad de Laporte.

La absorción más energética, y la de mayor intensidad, es la que proviene del ligante: $\lambda=353$ nm, $^1S_1 \leftarrow ^1S_0$ (Figura 68).

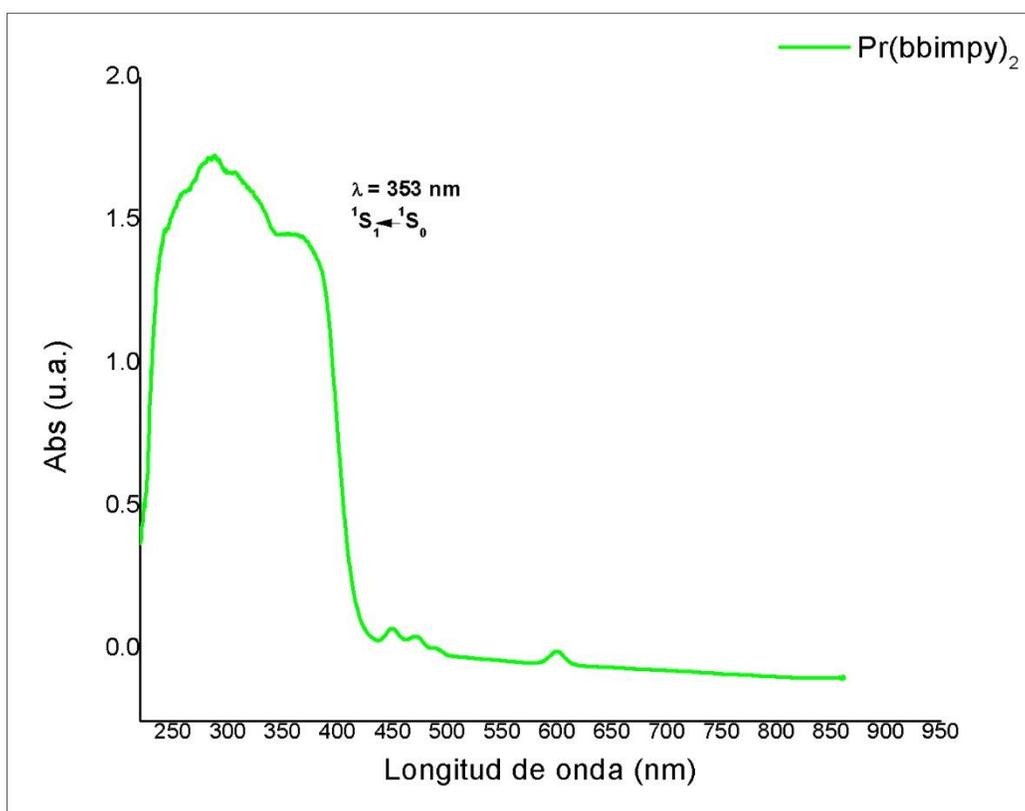
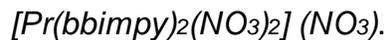


Figura 68. Espectro de absorción en estado sólido del compuesto



Los siguientes 4 picos de absorción corresponden a las transiciones del metal:
 $\lambda=449$ nm, ${}^3P_2 \leftarrow {}^3H_4$; $\lambda=471$ nm, ${}^3P_1 \leftarrow {}^3H_4$; $\lambda=491$ nm, ${}^3P_0 \leftarrow {}^3H_4$ y $\lambda=599$ nm,
 ${}^1D_2 \leftarrow {}^3H_4$. Todas las absorciones provienen del estado 3H_4 ya que es el estado
 más bajo del praseodimio, mientras que los estados P y D son estados excitados
 donde el de mayor energía corresponde al 3P_2 (**Figura 69**).

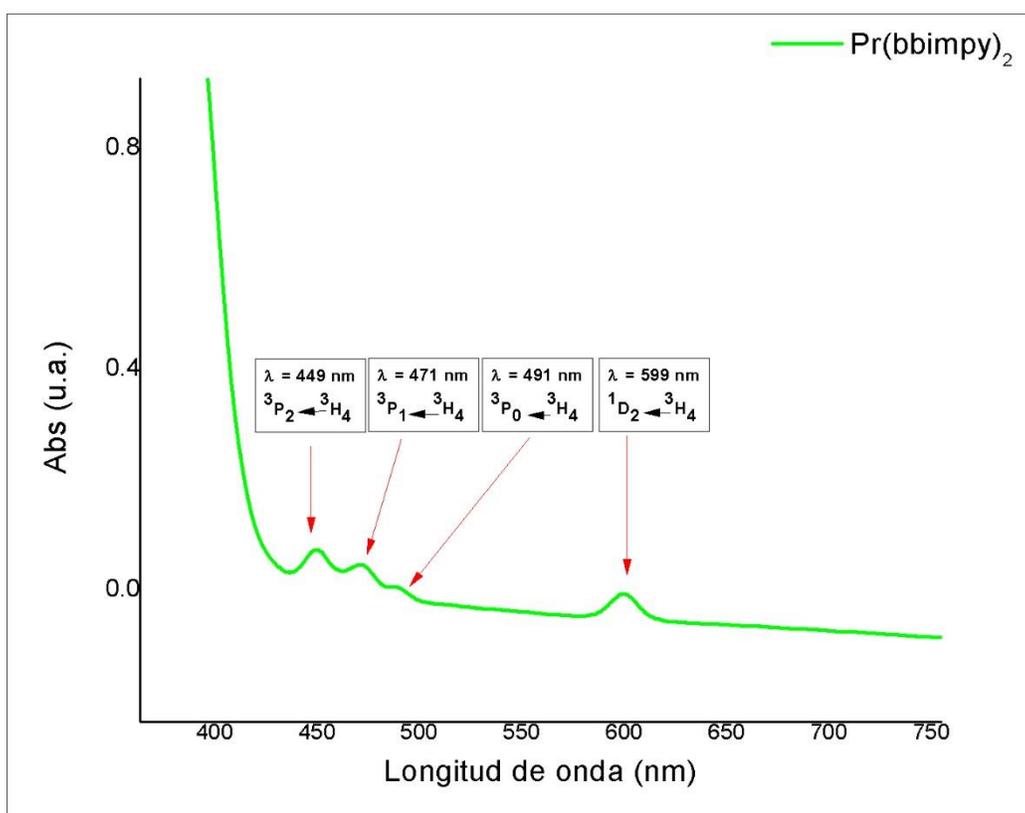


Figura 69. Acercamiento de 400 a 700 nm del espectro de absorción en estado sólido del compuesto $[\text{Pr}(\text{bbimpy})_2(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)$.

5.7.4. $[Nd(bbimpy)_2(NO_3)_2] (NO_3)$.

En el espectro de absorción del compuesto de coordinación con el ion Nd^{3+} se muestran 8 máximos de absorción donde uno corresponde a la absorción del ligante bbimpy en $\lambda=350$ nm, $^1S_1 \leftarrow ^1S_0$ (**Figura 70**). Las demás corresponden a las transiciones del neodimio. Las 7 transiciones del metal inician en el estado $^4I_{9/2}$ que es el estado más bajo en energía y 6 de ellas están permitidas por las reglas de selección de spin, es decir, conservan su multiplicidad de spin en los estados excitados, mientras que la transición $^2H_{11/2} \leftarrow ^4I_{9/2}$, $\lambda=626$ nm sí hay un cambio en la multiplicidad, lo que provoca una menor probabilidad de llevarse a cabo y por lo tanto tiene una menor absorción en comparación con las demás transiciones (**Figura 71**).

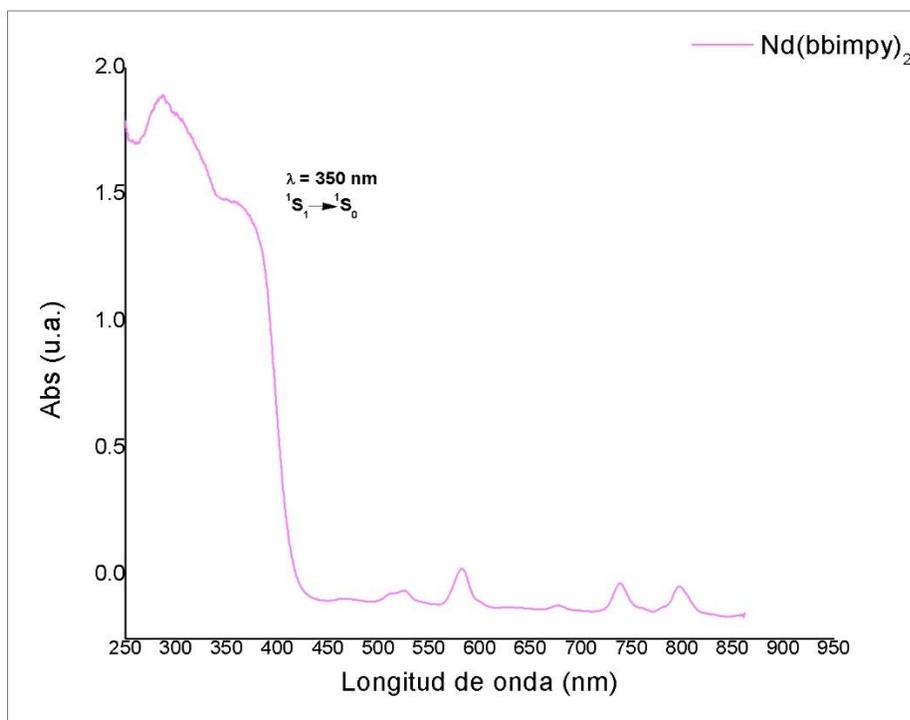
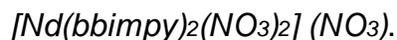


Figura 70. Espectro de absorción en estado sólido del compuesto



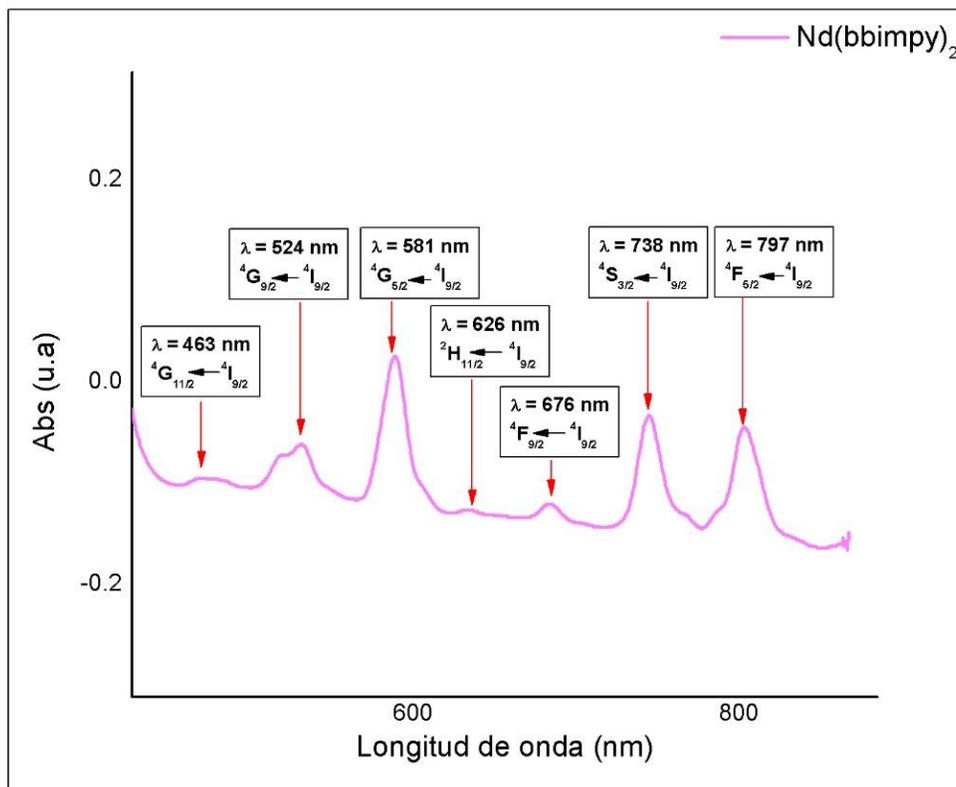


Figura 71. Acercamiento de 400 a 700 nm del espectro de absorción en estado sólido del compuesto $[\text{Nd}(\text{bbimpy})_2(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)$.

5.7.5. $[Dy(bbimpy)_2(NO_3)_2] (NO_3)$.

En el espectro de absorción del compuesto de coordinación con el ion Dy^{3+} se observan tres absorciones en el intervalo de 400 a 900 nm (**Figura 72**). La absorción de mayor intensidad corresponde al ligante bbimpy, mientras que las bandas de absorción en 757 y 806 nm son transiciones electrónicas del disprosio, ${}^6F_{3/2} \leftarrow {}^6H_{15/2}$ y ${}^6F_{3/2} \leftarrow {}^6H_{15/2}$ respectivamente (**Figura 73**).

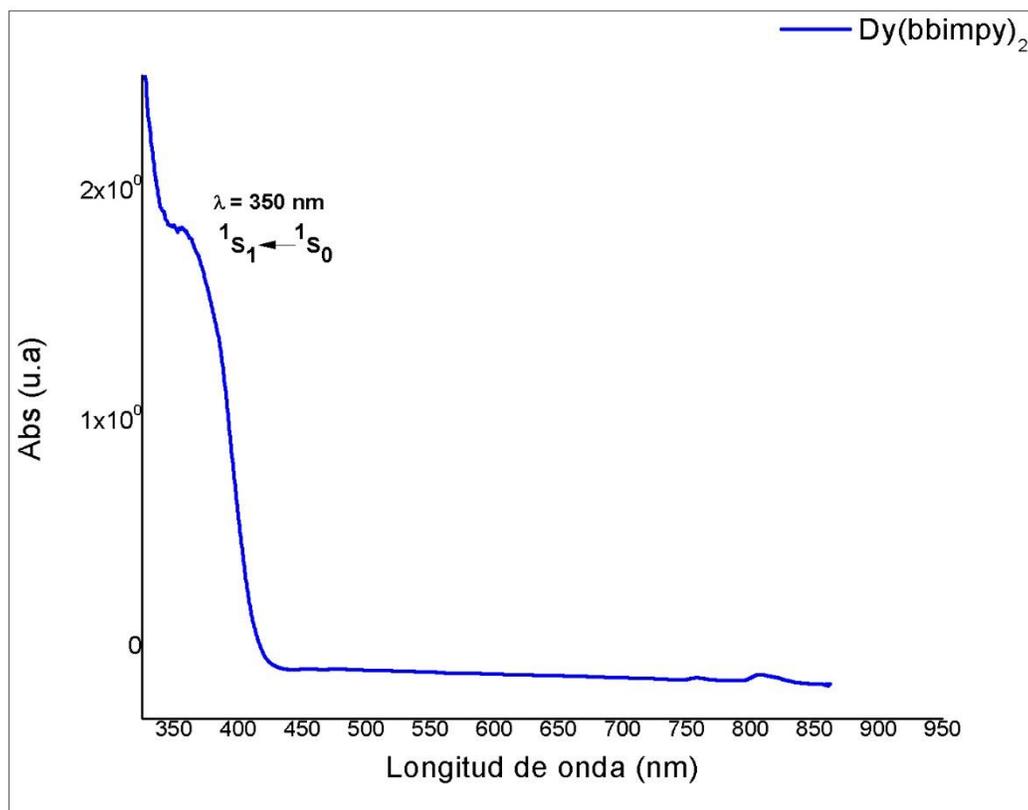
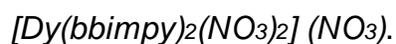


Figura 72. Espectro de absorción en estado sólido del compuesto



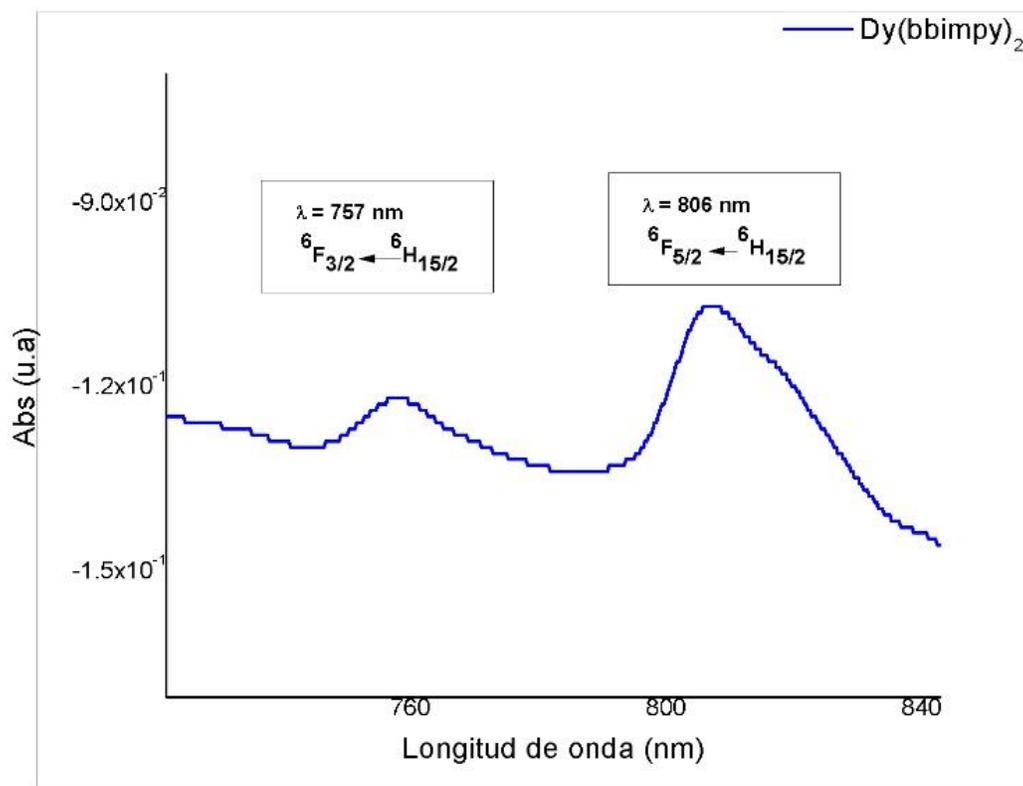


Figura 73. Acercamiento de 700 a 840 nm del espectro de absorción en estado sólido del compuesto $[\text{Dy}(\text{bbimpy})_2(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)$.

5.7.6. $[Er(bbimpy)_2(NO_3)_2] (NO_3)$.

En el espectro de absorción del compuesto con el ion Er^{3+} se observan 4 absorciones que corresponden a transiciones del metal y 1 absorción del ligante. Las transiciones del Er^{3+} son de muy baja intensidad, provienen del estado $^4I_{15/2}$ que es el de menor energía y derivan hacia los estados $^4F_{7/2}$, $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$ y $^4F_{9/2}$ (**Figura 74**). Para el espectro de emisión observamos emisiones del metal, ya que éstas transiciones ocurren en el intervalo de la luz de infrarrojo.

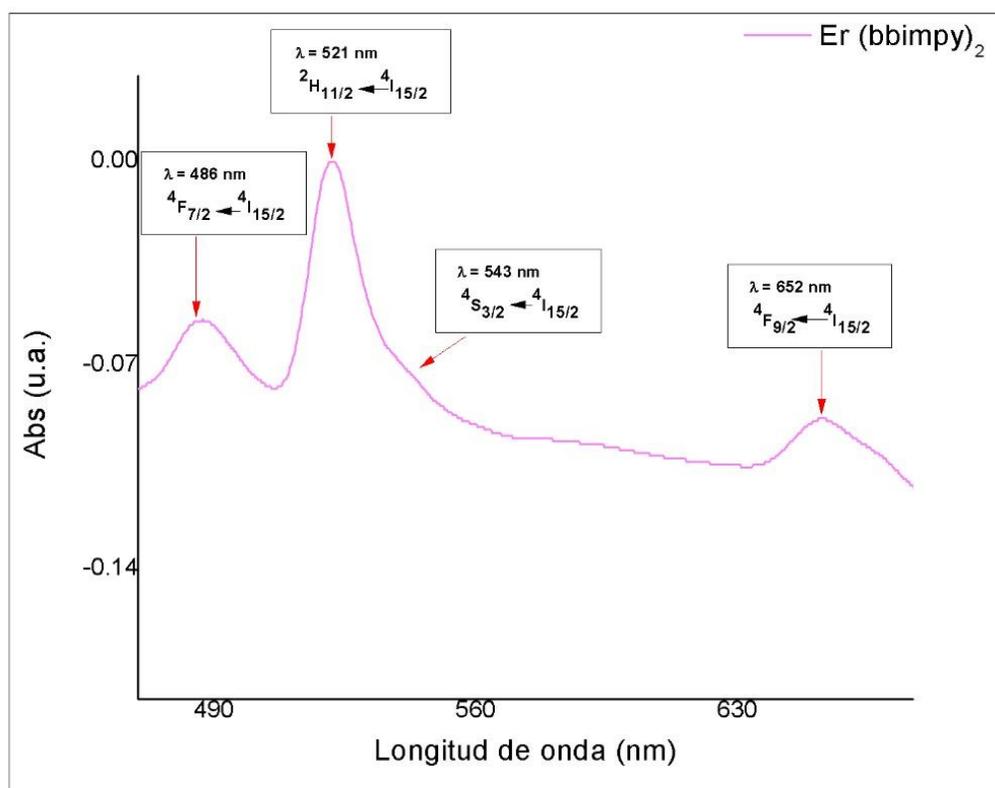


Figura 74. Acercamiento de 490 a 630 nm del espectro de absorción en estado sólido del compuesto $[Er(bbimpy)_2(NO_3)_2] (NO_3)$.

5.8. Espectrofotometría UV-VIS de emisión en estado sólido

5.8.1. bbimpy

En el espectro de emisión se observa una sola transición $^1S_1 \rightarrow ^1S_0$ en 400 nm (Figura 75). El espectro se obtuvo excitando la muestra a una longitud de onda de 300 nm y se midió el rendimiento cuántico del compuesto, el cual fue de $\Phi = 47\%$. La diferencia entre el máximo en el espectro de absorción y de emisión en el bbimpy es de 50 nm, por lo que se puede decir que la molécula presenta un desplazamiento de Stokes normal, en el que el fotón emitido presenta una energía menor con respecto al máximo de absorción.

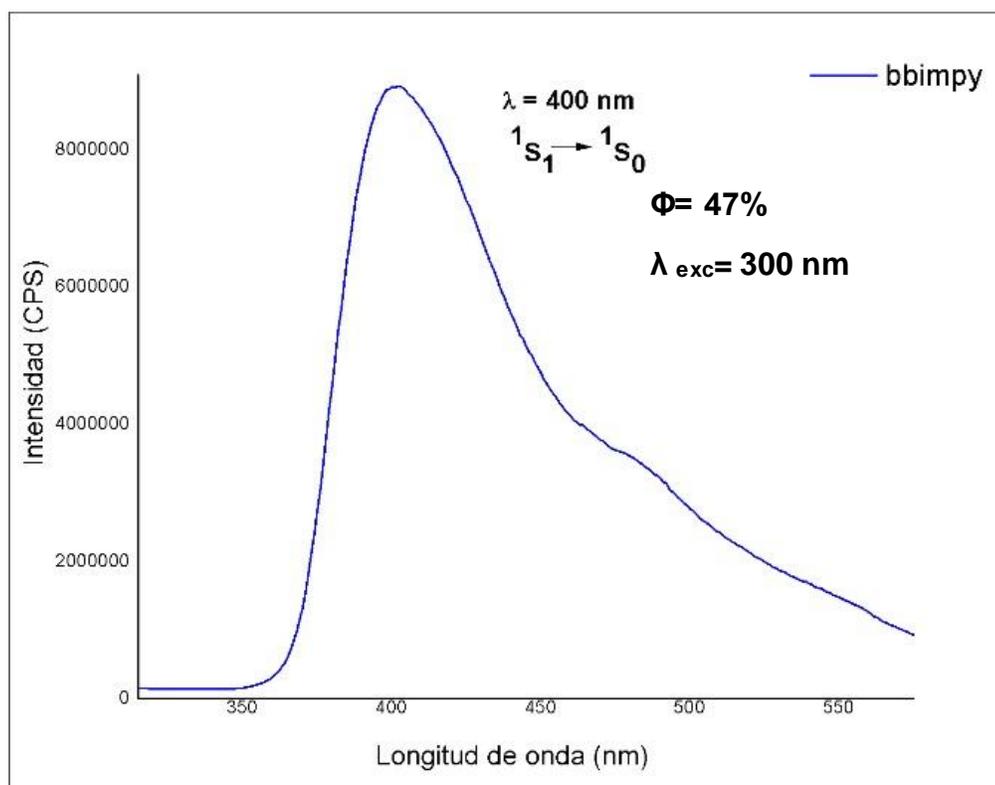


Figura 75. Espectro de emisión en estado sólido del ligante bbimpy.

5.8.2. $[La(bbimpy)_2(NO_3)_2] (NO_3)$.

Por lo tanto, el espectro de emisión se observa la misma transición que en el ligante libre con máximo en 419 nm, $^1S_1 \rightarrow ^1S_0$ (**Figura 76**).

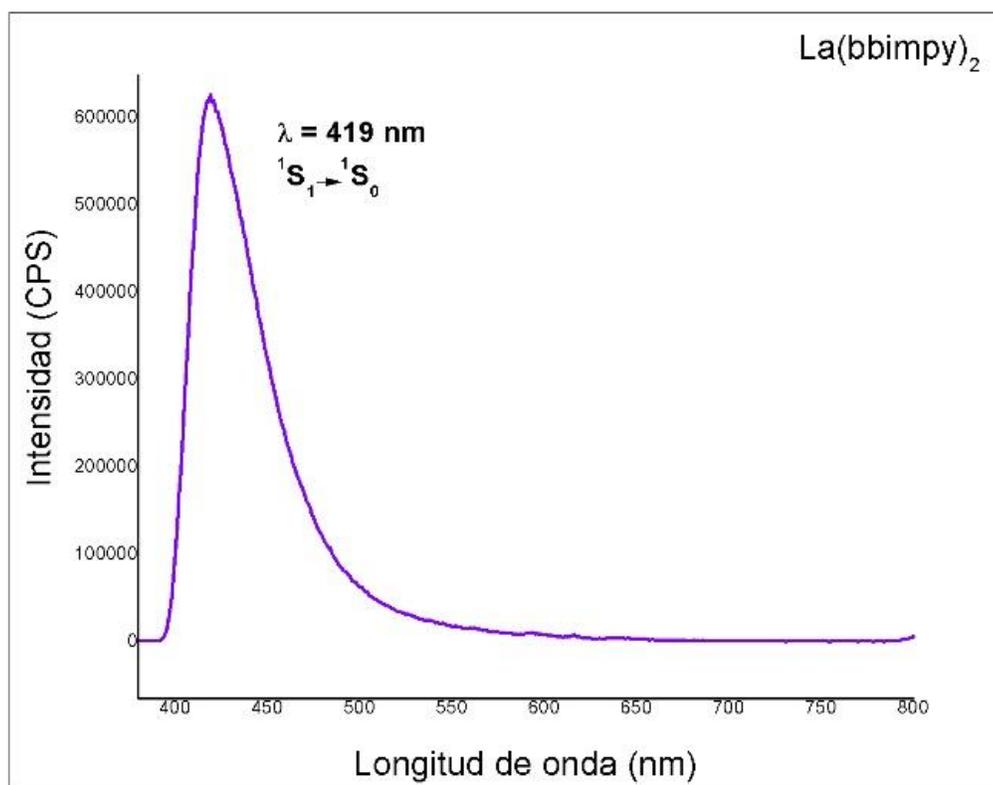


Figura 76. Espectro de emisión en estado sólido del compuesto $[La(bbimpy)_2(NO_3)_2] (NO_3)$.

5.8.3. $[Sm(bbimpy)_2(NO_3)_2] (NO_3)$.

El compuesto de coordinación con el ion Sm^{3+} es uno de los pocos compuestos que emiten luz visible junto con los iones Eu^{3+} y Tb^{3+} , y que además apagan por completo la emisión del ligante. Esta emisión de luz proveniente de estos metales se debe a las transiciones electrónicas en sus orbitales f .

En el espectro de absorción solo se observa la transición del ligante bbimpy y no se observan las transiciones del metal debido a que algunas de ellas están prohibidas por las reglas de selección de spin y de Laporte. Sin embargo, en el espectro de emisión es posible observar algunas transiciones, El espectro se determinó excitando la muestra a una longitud de onda de 370 nm. Se observan 4 transiciones en la región entre 500 y 710 nm que decaen del estado $^4G_{5/2}$ que es el estado excitado. En 593 nm se observa el pico de mayor intensidad y corresponde a la transición $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$. El desdoblamiento en la banda de emisión en esta transición ya ha sido observado en otros compuestos de coordinación con Sm y es provocado por efecto Stark. A esta transición no fue posible determinarle el tiempo de vida de luminiscencia, sin embargo, en las investigaciones previas del grupo se ha reportado con un valor de $\tau = 59.35 \mu s$.^[2] Para el compuesto de coordinación con el ion Sm^{3+} se determinó su rendimiento cuántico, el cual fue de $\Phi = 4.04\%$ (**Figura 77**).

Además de las transiciones observadas en la **Figura 77**, se sabe de la existencia de transiciones observables en el intervalo de 850 a 1050 nm: ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6F_{5/2}$, $\lambda = 889$ nm; ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6F_{7/2}$, $\lambda = 939$ nm; ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6F_{9/2}$, $\lambda = 1021$ nm. [2] No se determinaron dichas transiciones por limitaciones del equipo empleado.

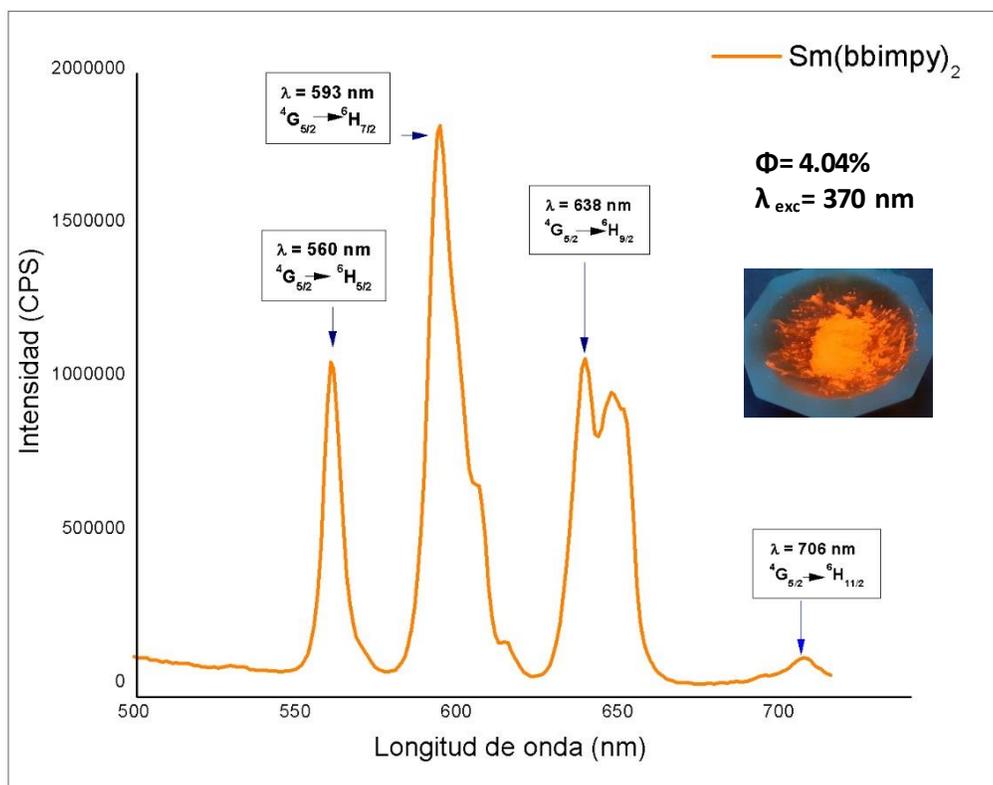
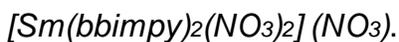


Figura 77. Espectro de emisión en estado sólido del compuesto



5.8.4. $[Eu(bbimpy)_2(NO_3)_2] (NO_3)$.

El compuesto de coordinación con el ion Eu^{3+} es al que más se le puede apreciar su luminiscencia en el espectro visible ya que es más intensa en comparación con los compuestos con Sm^{3+} y Tb^{3+} . A este compuesto se le determinó su rendimiento cuántico en estado sólido el cual fue del 96 %, el cual es un rendimiento bastante bueno en comparación con otros complejos de Eu^{3+} que poseen ligantes piridin-bencimidazólicos ($\Phi = 71$ %), o el complejo $[Eu(tta)_3(DBSO)]$ el cual presenta un rendimiento cuántico del 85 %. [30][31]

En el espectro de absorción solo es posible observar la absorción del ligante, mientras que en el espectro de emisión se pudieron observar 7 emisiones provenientes del metal (**Figura 78**). Éste se obtuvo excitando la muestra a una longitud de onda de 370 nm. En 592 nm se encuentra la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ la cual se produce por dipolo magnético y es independiente del entorno químico, a diferencia de la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $\lambda = 613$ nm, que es una transición hipersensitiva, o pseudocrupolar; este fenómeno ocurre en transiciones electrónicas específicas y se ven sensibilizadas por el entorno químico a diferencia de las transiciones $f-f$ normales. [29] La transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ es la de mayor intensidad de emisión y es la responsable de la emisión del compuesto. Para otros compuestos de coordinación se ha observado el desdoblamiento de la banda, la cual es provocada por el efecto Stark. Se determinó el tiempo de vida de la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ el cual fue de $\tau = 1.39$ ms.

La transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, $\lambda = 686$ nm, depende del entorno químico pero no es una transición hipersensitiva. El resto de transiciones tienen restricciones que disminuyen la probabilidad de observarlas en el espectro de emisión, lo que provoca que se observen una muy baja intensidad. Por ejemplo, en el caso de las transiciones ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$, $\lambda = 535$ nm, y ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_2$, $\lambda = 555$ nm éstas violan la Regla de Kasha que implica que la relajación electrónica suceda desde el estado electrónico excitado más bajo en energía, es decir, en estas dos transiciones el estado desde el que comienzan a relajarse los electrones es el 5D_1 y no el 5D_0 como en el resto de las transiciones. Para las transiciones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, $\lambda = 575$ nm y ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_3$, $\lambda = 650$ nm ambas se encuentran prohibidas por la regla de selección de Laporte (**Figura 79**).

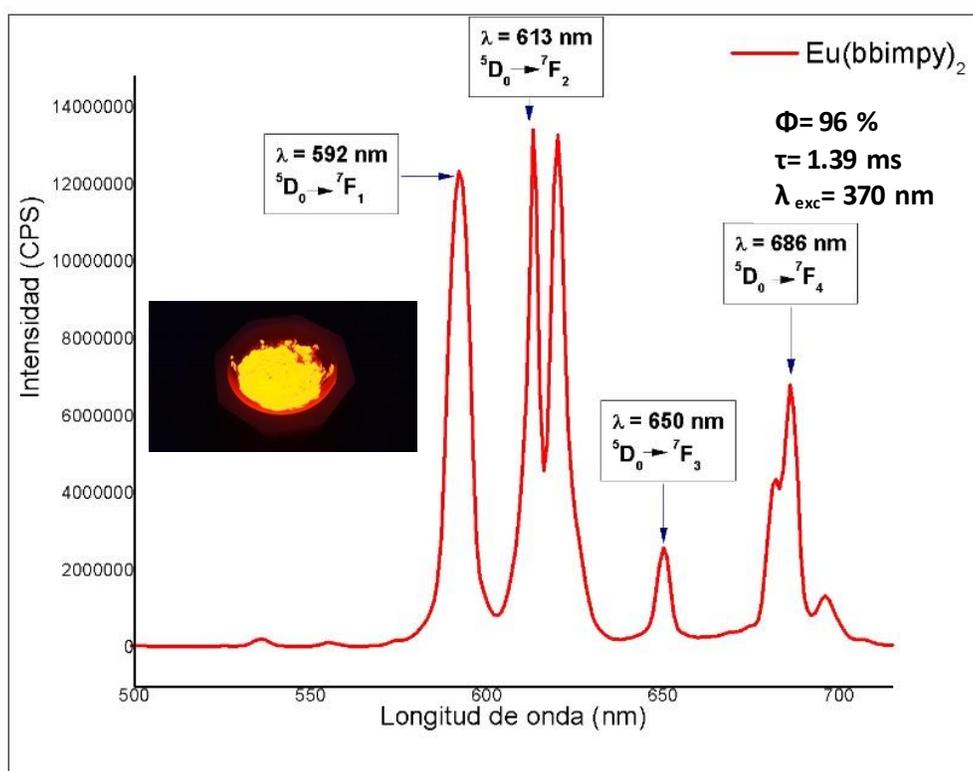
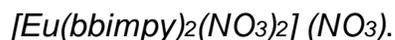


Figura 78. Espectro de emisión en estado sólido del compuesto



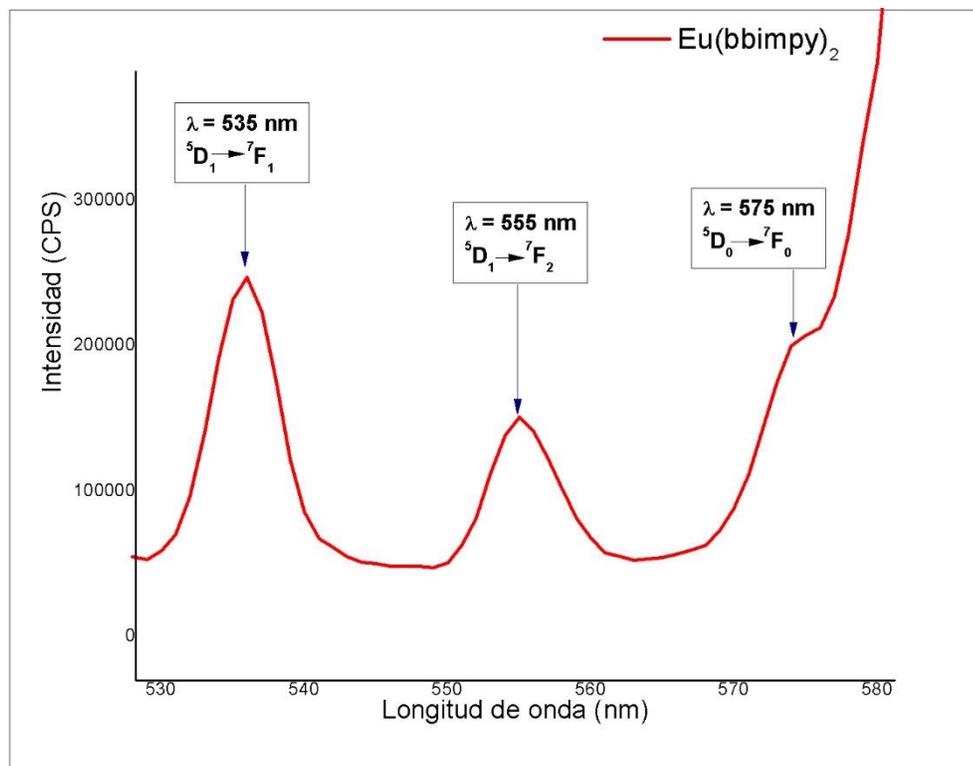


Figura 79. Acercamiento de 500 a 580 del espectro de emisión en estado sólido del compuesto $[\text{Eu}(\text{bbimpy})_2(\text{NO}_3)_2] (\text{NO}_3)$.

5.8.5. $[Tb(bbimpy)_2(NO_3)_2] (NO_3)$.

El compuesto con el ion Tb^{3+} no mostró transiciones en el espectro de absorción propias del metal, sólo se encuentra la absorción del ligante bbimpy en 360 nm. Sin embargo, en el espectro de emisión es posible observar transiciones características del terbio (**Figura 80**). Este espectro se obtuvo excitando a 400 nm. Entre 480 y 600 nm se encuentran 3 bandas correspondientes a las transiciones: $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $\lambda = 488$ nm; $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $\lambda = 540$ nm y $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$, $\lambda = 591$ nm. Se observan dos emisiones de muy baja intensidad entre 600 y 650 nm que corresponden a las transiciones: $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$, $\lambda = 622$ nm y $^5D_4 \rightarrow ^7F_2$, $\lambda = 649$ nm.

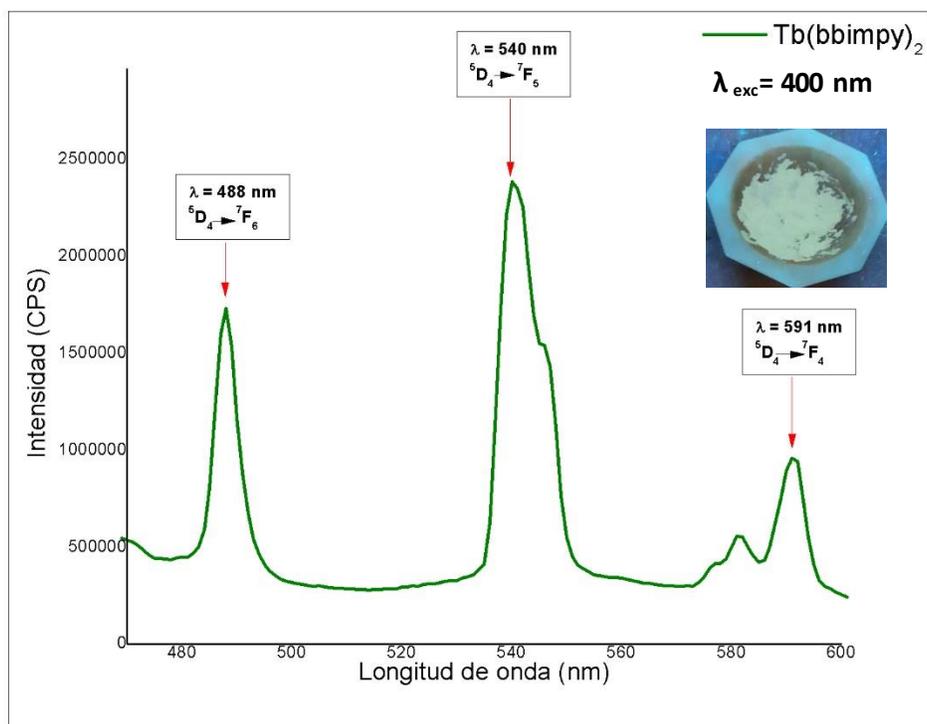


Figura 80. Espectro de emisión en estado sólido del compuesto

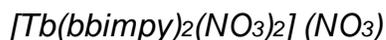


Tabla 14. Resumen de las transiciones observadas en los espectros de absorción y emisión en estado sólido.

Compuesto	Transiciones (Abs)	Longitud de onda (nm)	Transiciones (Em)	Longitud de onda (nm)
bbimpy	$^1S_1 \leftarrow ^1S_0.$	350	$^1S_1 \rightarrow ^1S_0$	400
La	$^1S_1 \leftarrow ^1S_0.$	350	$^1S_1 \rightarrow ^1S_0$	419
Pr	$^1S_1 \leftarrow ^1S_0.$ $^3P_2 \leftarrow ^4H_4$ $^3P_1 \leftarrow ^4H_4$ $^3P_0 \leftarrow ^4H_4$ $^1D_2 \leftarrow ^4H_4$	353 449 471 491 599	$^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$	599 653
Nd	$^1S_1 \leftarrow ^1S_0.$ $^4G_{11/2} \leftarrow ^4I_{9/2}$ $^4G_{9/2} \leftarrow ^4I_{9/2}$ $^4G_{5/2} \leftarrow ^4I_{9/2}$ $^2H_{11/2} \leftarrow ^4I_{9/2}$ $^4F_{9/2} \leftarrow ^4I_{9/2}$ $^4S_{3/2} \leftarrow ^4I_{9/2}$ $^4F_{5/2} \leftarrow ^4I_{9/2}$	353 463 524 581 626 676 738 797	$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	860
Sm	$^1S_1 \leftarrow ^1S_0.$	350	$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$ $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$	560 593 638 706
Eu	$^1S_1 \leftarrow ^1S_0.$	366	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ $^5D_1 \rightarrow ^7F_1$ $^5D_1 \rightarrow ^7F_2$ $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	592 613 650 686 535 555 575
Gd	$^1S_1 \leftarrow ^1S_0.$	360	$^1S_1 \rightarrow ^1S_0$	419
Tb	$^1S_1 \leftarrow ^1S_0.$	363	$^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ $^5D_4 \rightarrow ^7F_2$	488 540 591 622 649
Dy	$^1S_1 \leftarrow ^1S_0.$ $^6F_{3/2} \leftarrow ^6H_{15/2}$ $^6F_{5/2} \leftarrow ^6H_{15/2}$	350 757 807	$^1S_1 \rightarrow ^1S_0$	419
Er	$^1S_1 \leftarrow ^1S_0.$ $^4F_{7/2} \leftarrow ^4I_{15/2}$ $^2H_{11/2} \leftarrow ^4I_{15/2}$ $^4S_{3/2} \leftarrow ^4I_{15/2}$ $^4F_{9/2} \leftarrow ^4I_{15/2}$	360 486 521 543 652	-	-

5.9. Propuesta estructural.

Con base en los resultados presentados se propone que los compuestos de coordinación entre los nitratos de lantánidos y el ligante bbimpy presentan número de coordinación de 10 para todos los iones analizados en este trabajo que son todos los iones lantánidos a excepción del Pm y Lu. La esfera de coordinación está conformada por dos moléculas de bbimpy coordinadas tridentadamente mediante átomos de nitrógeno; y dos iones nitrato coordinados bidentadamente por átomos de oxígeno (**Figura 81**).

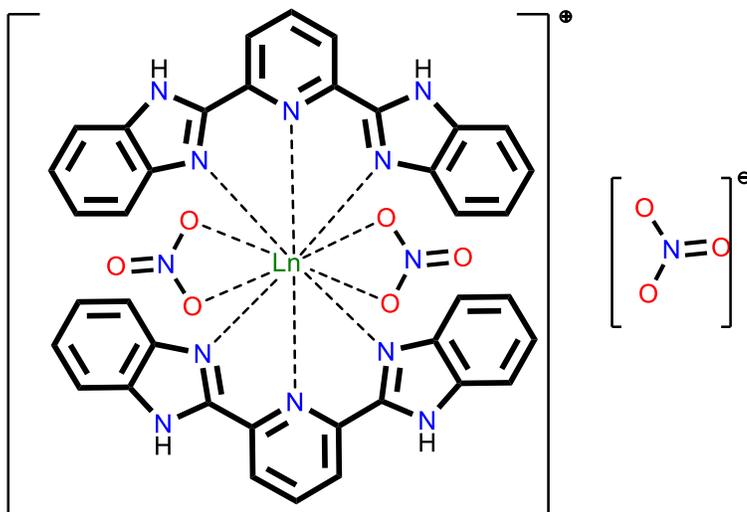


Figura 81. Propuesta estructural de los compuestos de coordinación analizados en este trabajo.

6. Conclusiones.

- Se sintetizaron 13 compuestos: el ligante bbimpy y 12 compuestos de coordinación con 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+} e Yb^{3+} con número de coordinación de 10 para los iones lantánidos.
- Los espectros de IR calculados mediante DFT son muy semejantes a los experimentales. Apoyaron en la asignación de algunas de las vibraciones
- Los espectros de IR de los compuestos de coordinación indican que son isoestructurales.
- La espectroscopía de RMN indica la estabilidad de los compuestos en disolución, aun empleando un disolvente coordinante como el DMSO.
- Los compuestos de coordinación sólo contienen moléculas de agua de cristalización, como lo indica TGA.
- El análisis de difracción de rayos X de monocristal indica que los compuestos $[\text{Ce}(\text{bbimpy})_2(\text{NO}_3)_2] (\text{NO}_3) \cdot 3\text{MeOH}$ y $[\text{Sm}(\text{bbimpy})_2(\text{NO}_3)_2] (\text{NO}_3) \cdot \text{MeOH}$ son isoestructurales.
- Las interacciones entre las moléculas de disolvente con el bbimpy y los iones nitrato son fundamentales en la estabilidad de la red cristalina.
- El bbimpy sensibiliza las emisiones de los iones Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} y Tb^{3+} en la región visible del espectro.
- Todos los compuestos son luminiscentes, donde los compuestos con los iones La^{3+} , Ce^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+} y Tm^{3+} presentan la emisión del ligante.

- La transferencia de energía del ligante al metal es óptima para europio (III) el cual mostró un alto rendimiento cuántico en estado sólido y un alto tiempo de vida ($\phi = 96\%$, $\tau = 1.39$ ms).
- Los compuestos de Sm^{3+} , Eu^{3+} y Tb^{3+} que presentan emisión en el espectro visible podrían utilizarse en aplicaciones como OLED's.
- Dado a que la reacción entre los iones lantánidos y el ligante bbimpy es favorecida a temperatura ambiente podría ser explorada su aplicación analítica o en la construcción de sensores.

Referencias

- [1] Bünzli, J.-C.G. Lanthanides. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*; Wiley, 2013. DOI: 10.1002/0471238961.1201142019010215.a01.pub3
- [2] Jean Claude G Bünzli, Basic of lanthanides photophysics. In *Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects*, 1th ed, Vol. 27; Springer Ser Fluoresc, 2010; DOI: 10.1007/4243_2010_3
- [3] Steinkemper, H.; Fischer, S.; Hermle, H.; Goldschmidt, J. C. Stark level analysis of the spectral line shape of electronic transitions in rare earth ions embedded in host crystals, *New J. Phys.* 2013, 15. DOI: 10.1088/1367-2630/15/5/053033
- [4] Dieke, G. H.; Crosswhite, H. M. The spectra of the doubly and triply ionized rare earths. *Applied optics*, 1963, 2(7). pp 675-686. DOI: <https://doi.org/10.1364/AO.2.000675>
- [5] Bünzli, J.-C.G, Lanthanide Luminescence: From a Mystery to Rationalization, Understanding, and Applications, In *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol 50; Elsevier, 2016; pp 141-176. DOI: 10.1016/bs.hpcr.2016.08.003
- [6] Jean-Claude G. Bünzli, Chapter 287 - Lanthanide Luminescence: From a Mystery to Rationalization, Understanding, and Applications, Editor(s): Jean-Claude G. Bünzli, Vitalij K. Pecharsky, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Elsevier, Volume 50, 2016, Pages 141-176.

- [7] Lacowitz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer NY 10013, USA, 2010.
- [8] Murthy, K.V.R; Virk, H.S. Luminescence Phenomena: An Introduction, *Defect and Diffusion Forum*, 2014, 347, 1-34. DOI: 10.4028/www.scientific.net/DDF.347.1
- [9] Jiménez A. *Herbolaria mexicana*, Madrid: Mundi-Prensa; 2012.
- [10] Martínez M. *Plantas Medicinales de México*. Botas, 1989.
- [11] Acuña, A.U.; Amat-Guerri, F. Structure and formation of the fluorescent compound of lignum nephriticum, *Organic letters*, 2009, 11 (14), 3020-3023. DOI: 10.1021/ol901022g
- [12] Requena R. A.; Zúñiga R. J. Espectroscopía, Departamento de química física, Universidad de Murcia, Pearson.
- [13] Chetia, B.; K. Iyer, P. 2,6-Bis(2-benzimidazolyl)pyridine as a chemosensor for fluoride ions, *Tetrahedron Letters*, 2008, 49 (1), 94-97. DOI: 10.1016/j.tetlet.2007.11.011
- [14] Jiang, K.; Si-Hong. C.; Shi-He. L.; Chu-Ming. P.; Xin-Yan. W.; Zhao-Yang Dyes, W. Concise design and synthesis of water-soluble fluorescence sensor for sequential detection of Zn(II) and picric acid via cascade mechanism. *Dyes and Pigments*. 2019,167,164-173. DOI:10.1016/j.dyepig.2019.04.023
- [15] Fan, D.; Zhang, G.; Chenpu. C.; Shujing. J.; Hao, T.; Liang, T.; Ming, M. A metal-organic gel-carbon nanotube nanocomposite for electrochemical

detection of nitrite. *ACS Applied Electronic Materials*. 2021, 3 (2), 761-768.

DOI: 10.1021/acsaelm.0c00935

- [16] Amith, G. A.; Sunil Kumar Naik, T.S.; Subramanian, S.; Ramamurthy, P. C. A novel non-enzymatic urea sensor based on the nickel complex of a benzimidazolyl pyridine derivative. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2021, 883, 115062. DOI: 10.1016/j.jelechem.2021.115062
- [17] Jian, L. Pure white OLED based on an organic small molecule: 2,6-Di(1H-benzo[d]imidazol-2-yl)pyridine. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2015, 149, 48-53. DOI: 10.1016/j.saa.2015.04.045
- [18] Wang, S.; Luo, Q.; Zhou, X.; Zeng, Z. Synthesis, characterization and luminescence properties of lanthanide (III) complexes with 2,6-bis(benzimidazol-2'-yl)pyridine. *Transition Metal Chemistry*, 1993, 12 (15), 1939-1945. DOI: 10.1016/S0277-5387(00)81434-5
- [19] Wang, S.; Zhu, Y.; Cui, Y.; Wang, L.; Luo, Q. Crystal Structures and Luminescence Spectra of Ten coordinate Lanthanide Complexes (Ln = Ce, Sm, Eu or Tb) with 2,6-Bis(benzimidazol-2-y1)pyridine. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1994. DOI: 10.1039/dt9940002523
- [20] Wang, J.; Zhu, Y.; Wang, S.; Gao, Y.; Shi, Q. Synthesis And Crystal Structure Of the complex [Lu(bzimpy-H)(NO₃)₂(CH₃OH), bzimpy-2CH₃OH. *Polyhedron*. 1994, 13 (9), 1405-1409. DOI: 10.1016/S0277-5387(00)81707-

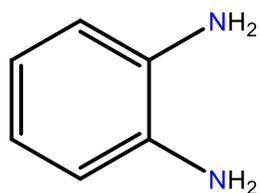
- [21] Durán, H. J. Síntesis de compuestos de coordinación de iones lantánidos (III) y un ligante bis-benzimidazólico. Estudio de sus propiedades visibles en las regiones del visible e infrarrojo cercano. Tesis de Maestría, Facultad de química, Cd. De México, 2018.
- [22] Chetia, B.; Goutam, P.J.; Francis, A.S. Chipem, Parameswar K. Iyer. Thiourea recognition by 2,6-bis(2-benzimidazolyl)pyridine using spectroscopic techniques and DFT. *J. Molecular Structure*. 2013, 1042, 32-36. DOI: 10.1016/j.molstruc.2013.03.035
- [23] Pashchevskaya, N. V.; Bolotin, S. N. Effect of the Condition of Synthesis on the Composition and Structure of Copper(II) Complexes with Benzimidazole, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2010, 55 (9), 1510-1517. DOI: 10.1134/S0036023610090159
- [24] Praveenkumar B. Spectroscopic studies of pyridine and its isotopomer, 2-fluoro and 3-fluoropyridine, 1,3-butadiene and its isotopomers, Ph. D. Thesis, Texas A&M University, 2011.
- [25] Özdemir, N.; Dayan, O.; Yavaşoğlu, M. T.; Çetinkaya, B. Synthesis and characterization of 2,2'-(pyridine-2,6-diyl)bis(1H-benzo[d]imidazol-3-ium) 2,4,6-trimethylbenzenesulfonate chloride by experimental and theoretical methods. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*. 2014. DOI: 10.1016/j.saa.2014.04.148
- [26] Aghatabay, N. M.; Neshat, A.; Karabiyik, T.; Somer, M.; Hacıu, D.; Dülger, B. Synthesis, characterization and antimicrobial activity of Fe(II), Zn(II), Cd(II)

and Hg(II) complexes with 2,6-bis(benzimidazol-2-yl) pyridine ligand. *Eur J Med Chem.* 2007, 42 (2), 205-213. DOI: 10.1016/j.ejmech.2006.09.023

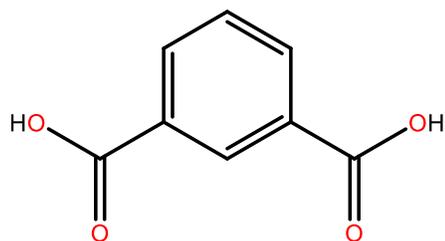
- [27] Nakamoto, K.; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part B*, Wiley, 2009.
- [28] Thomas, S. C–H•••O hydrogen bonding in crystals. *Crystallography Reviews.* 1995, 9 (2-3), 177-228. DOI: 10.1080/08893110310001621772
- [29] Binnemans, K. Interpretation of europium(III) spectra. *Coordination Chemistry Reviews.* 2015, 295, 1-45. DOI: 10.1016/j.ccr.2015.02.015
- [30] Shavaleev, C. M.; Eliseeva S. V.; Scopelliti, R.; Bünzli, J-C. G. Designing Simple Tridentate Ligands for Highly Luminescent Europium Complexes. *Chem Eur J.* 2009, 15 (41), 10790-10802. DOI: 10.1002/chem.200901996
- [31] Malta, O.L.; Brito, H.F.; Menezes, J.F.S.; Gonçalves e Silva, F.R.; Donegá, C. de M.; Alves, S. Experimental and theoretical emission quantum yield in the compound Eu(thenoyltrifluoroacetate)₃·2(dibenzyl sulfoxide). *Chemical Physics Letters.* 1998, 282 (3, 4), 233-238. DOI: 10.1016/S0009-2614(97)01283-9

Anexos

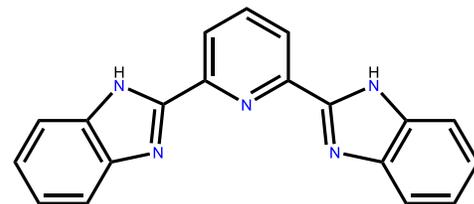
Estructuras numeradas



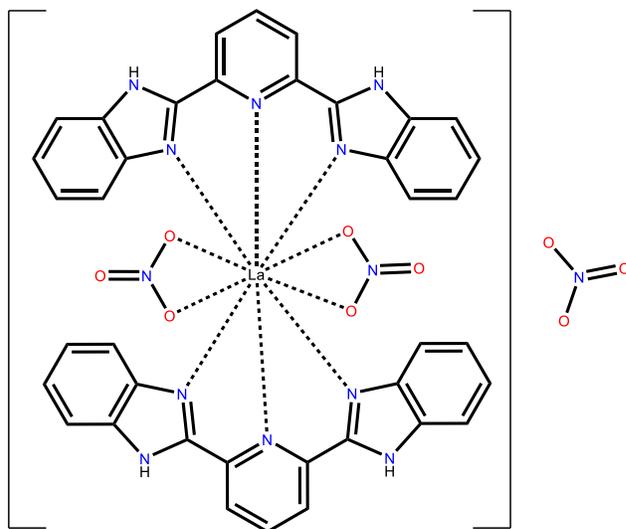
(1)



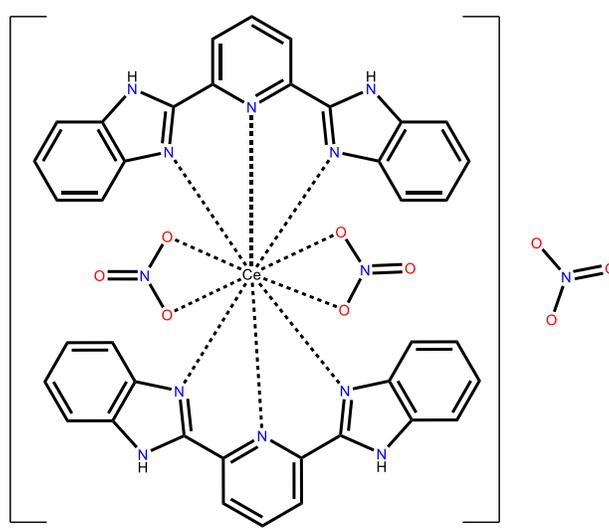
(2)



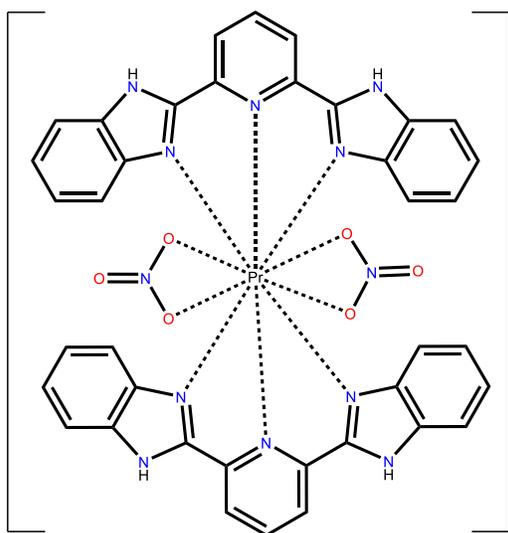
(3)



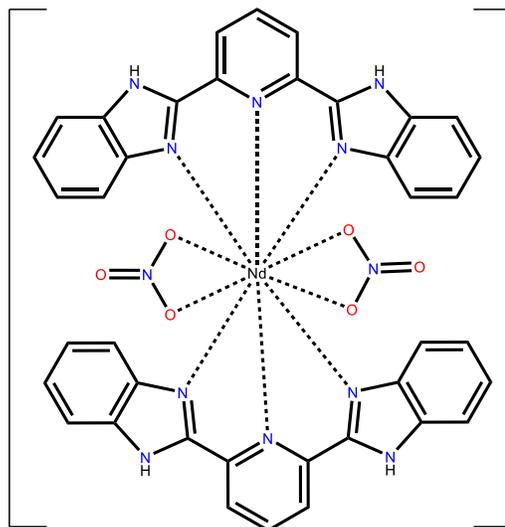
(4)



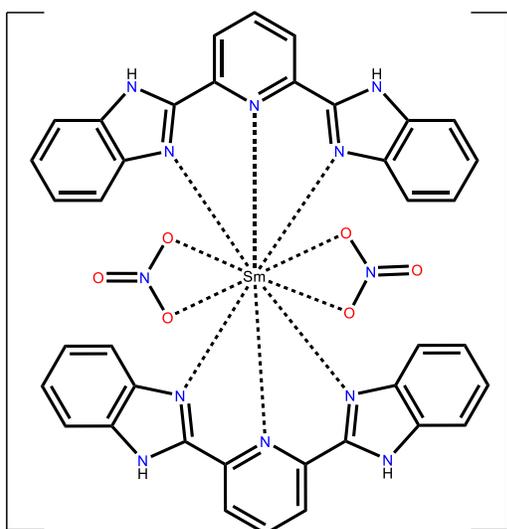
(5)



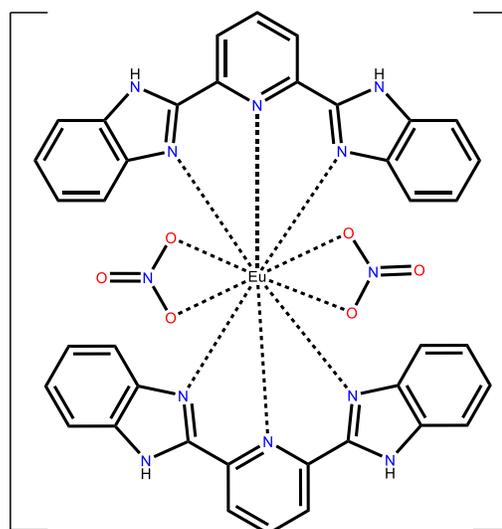
(6)



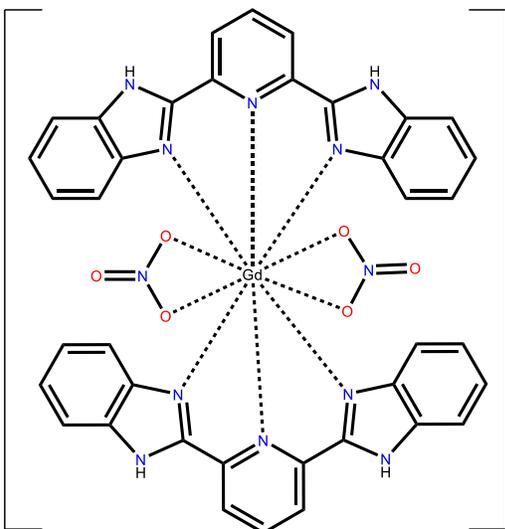
(7)



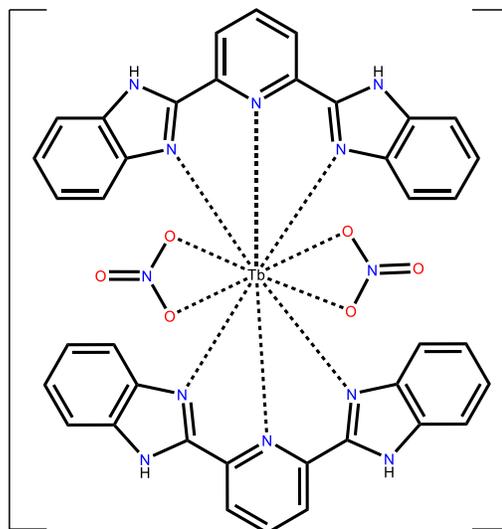
(8)



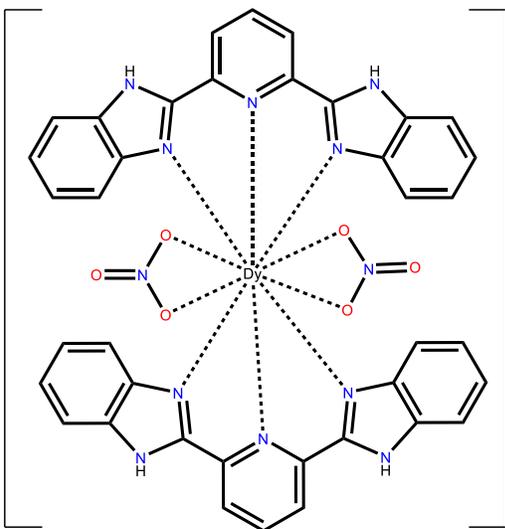
(9)



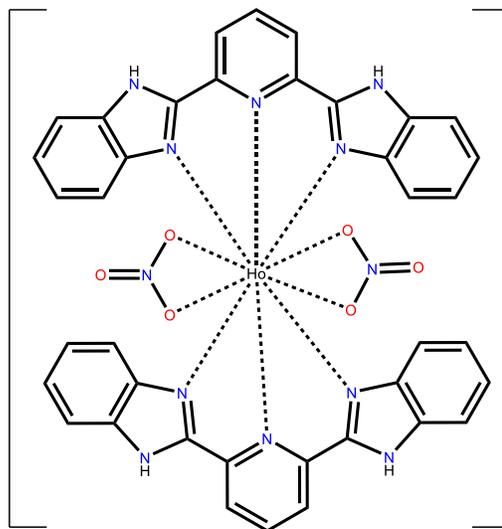
(10)



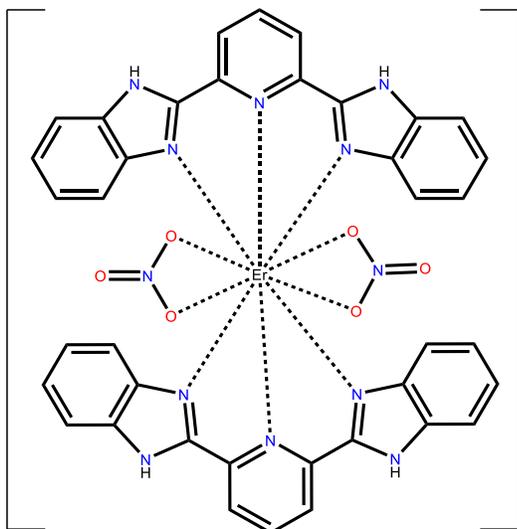
(11)



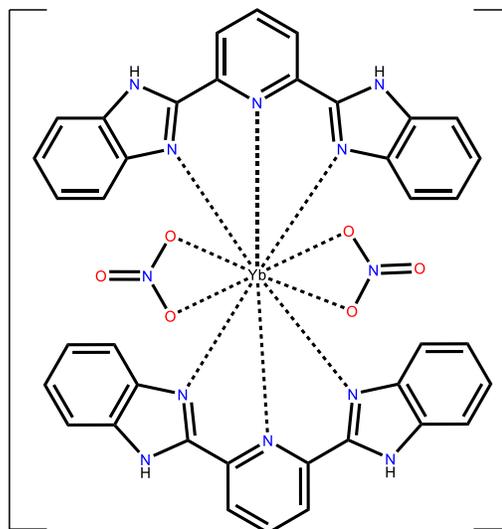
(12)



(13)



(14)

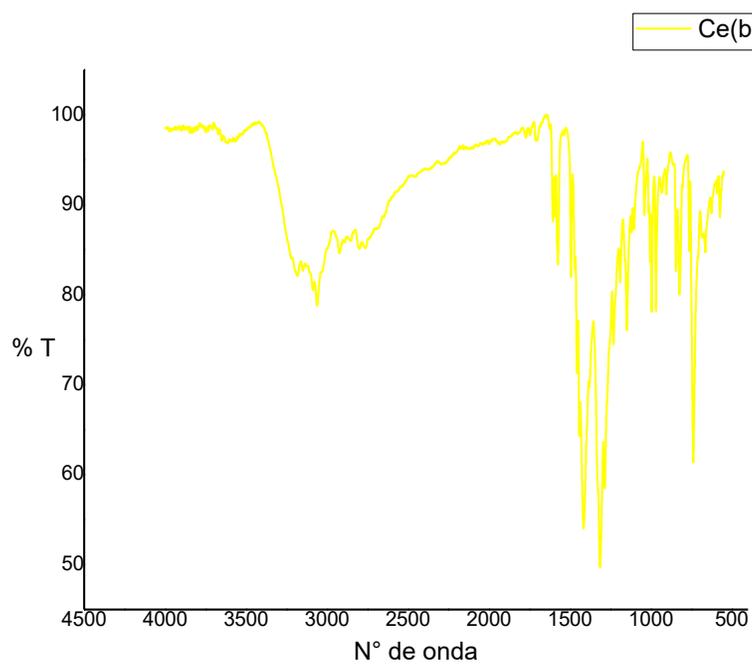
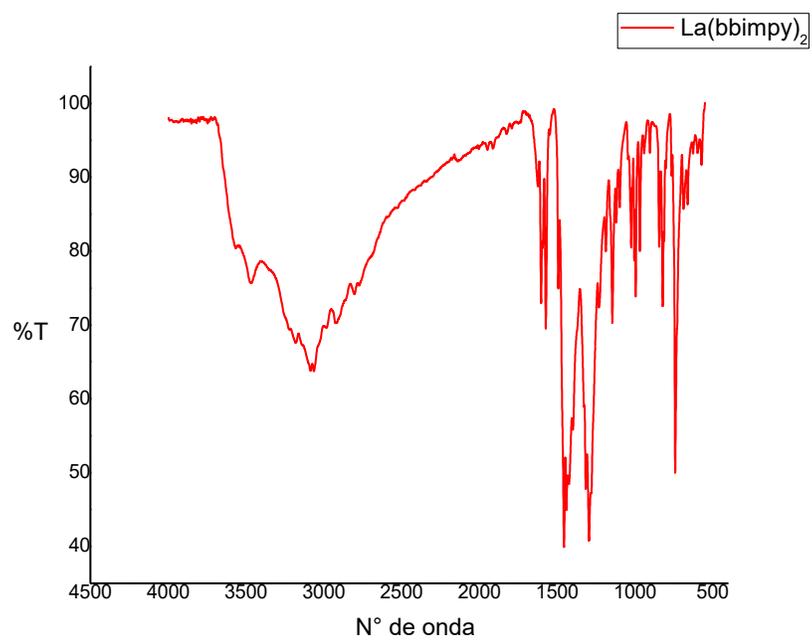


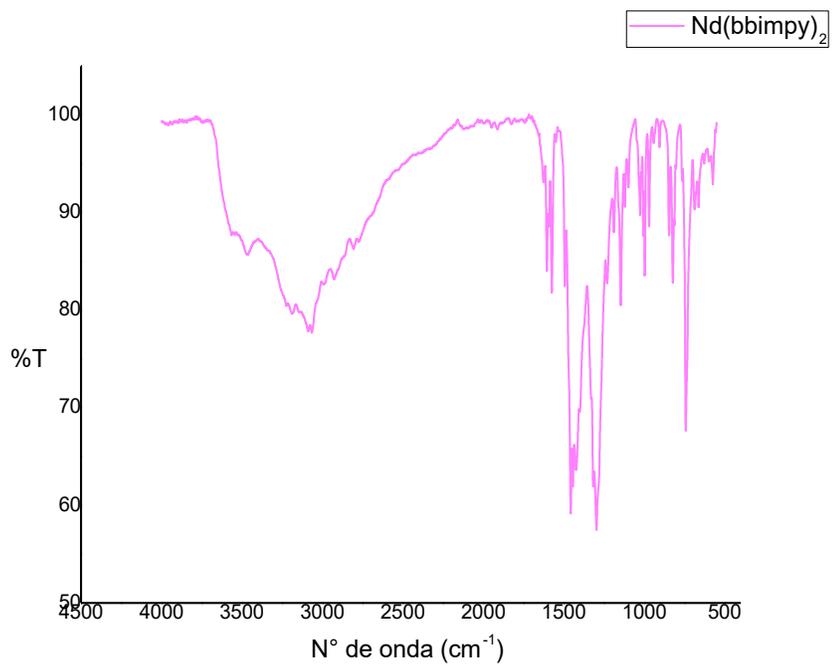
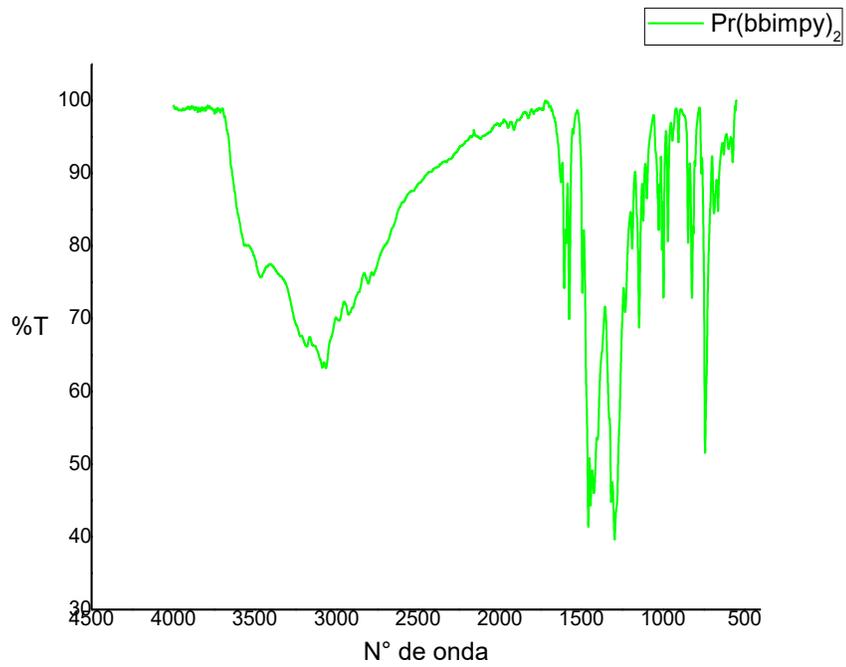
(15)

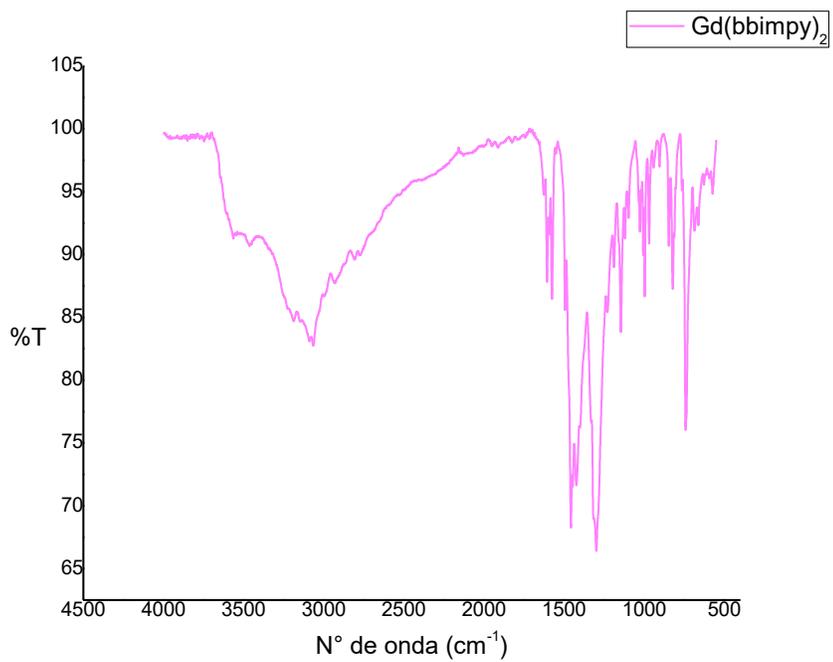
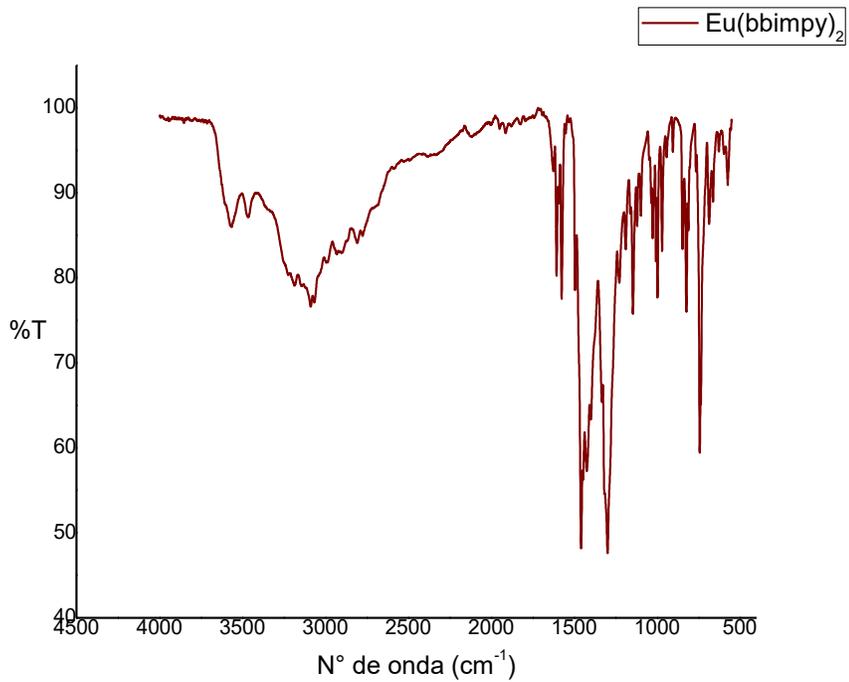


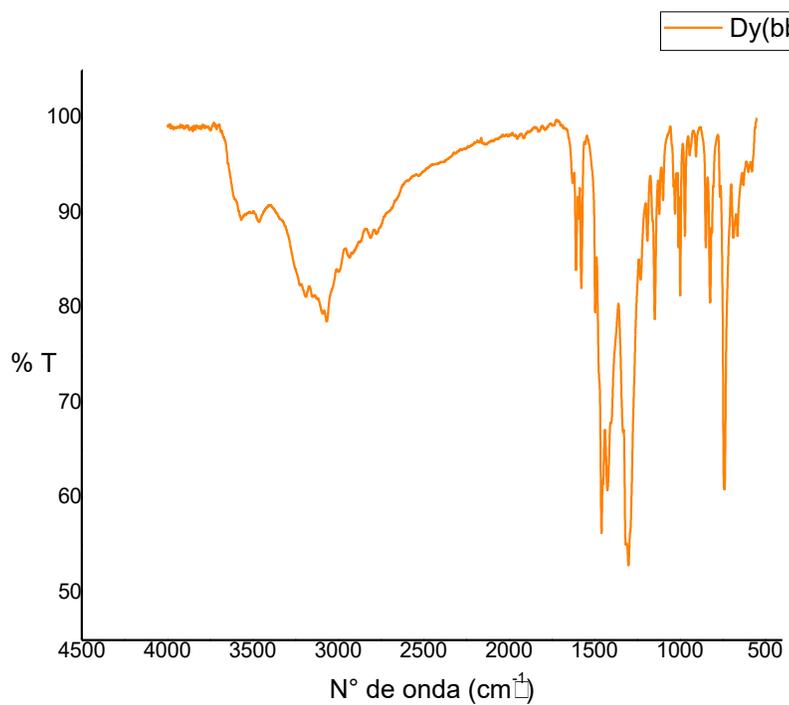
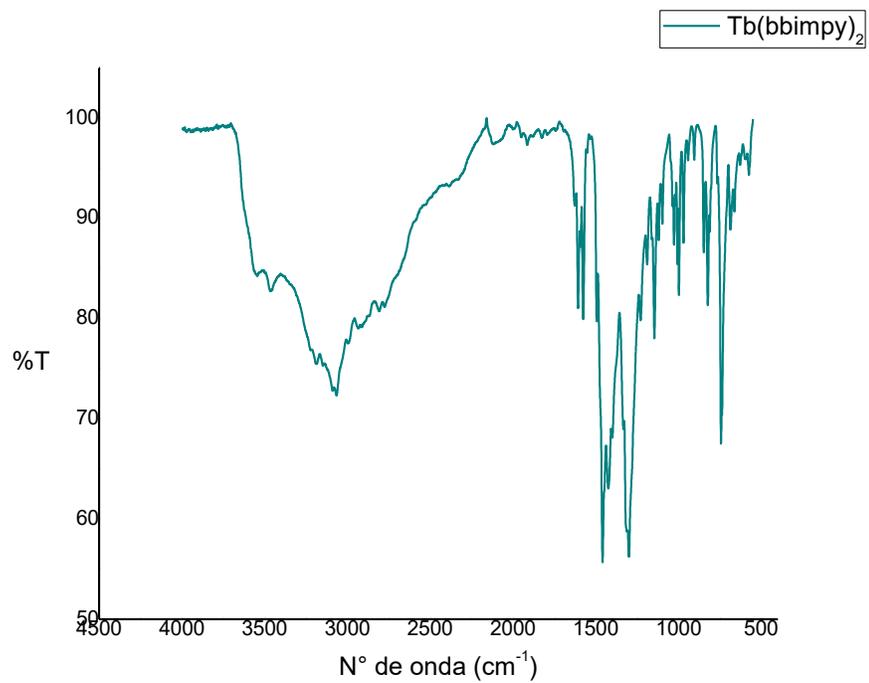
ANEXOS

Espectros IR de estado sólido









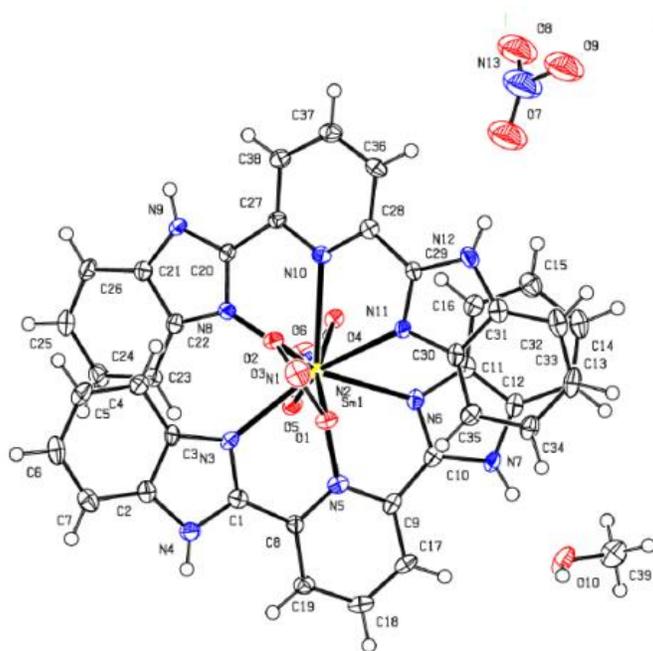
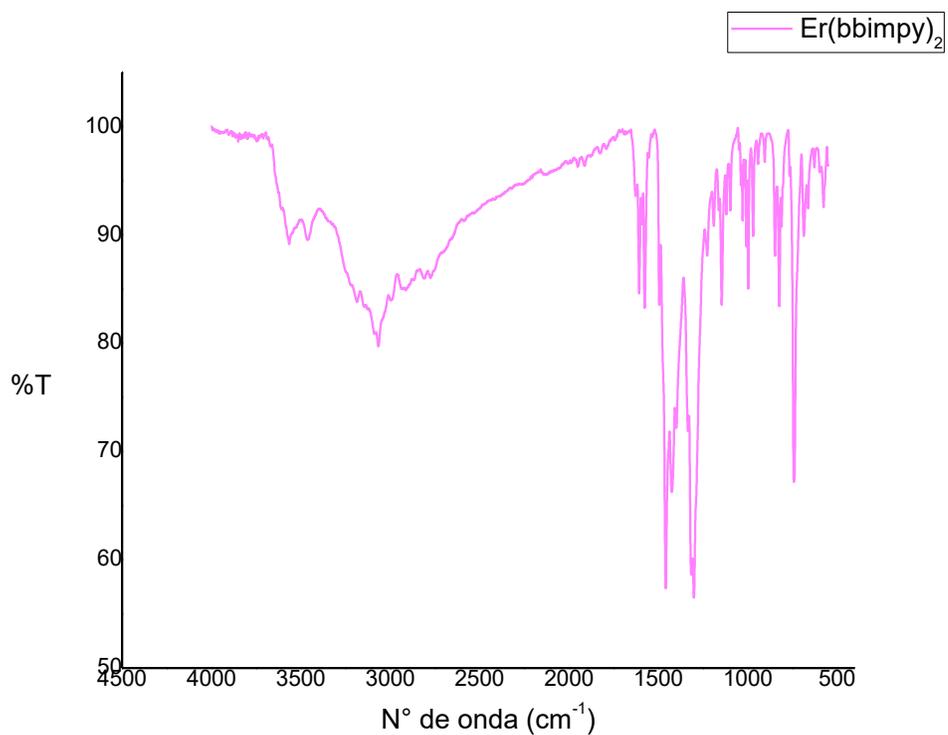


Figura 63. Estructura numerada de los compuestos $[Ln(bbimpy)_2(NO_3)_2](NO_3)$

$nMeOH$ en el análisis de difracción de rayos X de monocristal.