



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

TESIS DE LICENCIATURA

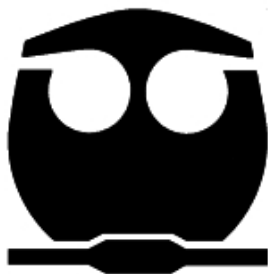
**“ESTUDIO DEL LIGANTE 4,5-BIS(DIFENILFOSFINOIL)1,2,3-
TRIAZOL CON ELEMENTOS DE LA SERIE LANTÁNIDA Y EL USO DE
LA 1,10-FENANTROLINA COMO LIGANTE AUXILIAR”**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUIMICA

PRESENTA

Marisol Correa Ascencio



MÉXICO, D.F.

AÑO 2010



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: Noé Zúñiga Villarreal**

VOCAL: **Profesor: Jorge Peón Peralta**

SECRETARIO: **Profesor: Verónica García Montalvo**

1er. SUPLENTE: **Profesor: Kenia Zamora Rosete**

2° SUPLENTE: **Profesor: Marisol Reyes Lezama**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO 6 INORGÁNICA. INSTITUTO QUÍMICA. UNAM

ASESOR DEL TEMA: DRA. VERÓNICA GARCÍA MONTALVO

(Firma)

SUSTENTANTE (S): MARISOL CORREA ASCENCIO

(Firma)

Este proyecto se realizó con el apoyo de los proyectos UNAM-DGAPA IN212808 y CONACyT 40620-F.

Agradezco a la UNAM-DGAPA, proyecto IN212808, por la beca de licenciatura otorgada.

Agradecimientos

Primero quiero agradecer a la UNAM por haberme brindado todas las facilidades para desarrollar mis estudios de licenciatura.

Luego agradezco a mis padres por el esfuerzo e interés de brindarme siempre la mejor educación posible.

Por otro lado, agradezco mis compañeros y amigos Diego, Midori, Kathy, Víctor, Gustavo, Carmen, María y Jorge por el constante apoyo y excelentes momentos que pasamos a lo largo de la carrera.

También quiero dar un especial agradecimiento a la Dra. Verónica García Montalvo por la muy valiosa asesoría, paciencia y confianza que siempre tuvo en mí.

Al Dr. Jorge Peón Peralta y a sus alumnos William, Raquel y, en especial, a Pedro por su gran interés y valiosa asesoría tanto en el manejo de sus equipos como en el análisis de resultados de los estudios de fluorescencia presentados en este trabajo.

Este trabajo no estaría completo sin la colaboración de los técnicos del Instituto de Química M. en C. María de las Nieves Zavala Segovia (EM-ESI), Q. Eréndira García Ríos (AE), Q.F.B. María del Rocío Patiño Maya (IR), Ing. Luis Velasco (EM-FAB⁺), Dr. Rubén Alfredo Toscano (D. Rayos X); y del Cinvestav Querétaro I.Q. María del Carmen Delgado Cruz (ATG) y el Ing. Francisco Rodríguez Melgarejo (Raman), que llevaron a cabo las mediciones señaladas para la caracterización de los compuestos aquí presentados.

A mi familia

"Do what you can, with what you have, where you are"

T. Roosevelt.

Índice

Abreviaturas y símbolos

Resumen	1
Capítulo 1. Introducción	3
1.1 Aspectos Generales de los Lantánidos	5
Capítulo 2. Objetivos	23
2.1 Objetivos Generales	24
2.2 Objetivo Particular	24
Capítulo 3. Sección Experimental	25
3.1 Información General	26
3.1.1. Determinación de estructuras de Rayos-X	28
3.2. Síntesis de serie de complejos $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	30
$[\text{Ln}^{3+} = \text{La} (1), \text{Ce}(2), \text{Nd}(3), \text{Sm}(4), \text{Gd}(5), \text{Eu}(6), \text{Tb}(7), \text{Er}(8)]$.	
3.3 Síntesis de serie de complejos $\text{LnL}_3\text{F} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	34
$[\text{Ln}^{3+} = \text{La} (9), \text{Ce} (10), \text{Nd} (11), \text{Sm} (12), \text{Gd} (13), \text{Eu} (14), \text{Tb}(15), \text{Er}(16)]$.	

Capítulo 4. Discusión de Resultados	39
4.1 Aspectos generales	40
4.2 Momentos Magnéticos	41
4.3 Espectroscopia de Infrarrojo y Raman	44
4.4 Estudios de Absorción UV-vis	48
4.5 Estudios de emisión estática	51
4.6 Estudios de emisión dinámica	62
4.7 Espectrometría de Masas	67
4.8 Análisis Termogravimétrico	68
4.9 Resonancia magnética nuclear	70
4.10 Difracción de Rayos X	73
Capítulo 5. Conclusiones	81
Referencias	85
Índice de compuestos	91
Índice de Figuras	92
Índice de Tablas	95
Anexo 1	

Abreviaturas y símbolos

AE	Análisis Elemental
d	Doblete en resonancia magnética nuclear
$-d_n$	Número de átomos de deuterio
δ	Desplazamiento químico en resonancia magnética nuclear
DMSO	Dimetilsulfóxido
EM-ESI	Espectrometría de masas. Ionización por electrospray
F	1,10-fenantrolina
Φ	Fenilo
ν	Frecuencia de vibración en IR
IR	Infrarrojo
L	Ligante 4,5-bis(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazol
LK	Sal de potasio del 4,5-bis(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazol
Ln	Lantánidos
S	Momento angular de espín
L	Momento angular orbital
J	Momento angular total
J	Acomplamiento en resonancia magnética nuclear
μ_B	Magnetón de Bohr
μ_{eff}	Momento magnético
m	Multiplete en resonancia magnética nuclear
P.f.	Punto de fusión
des.	Descomposición
Φ_e	Rendimiento cuántico de emisión
RMN	Resonancia magnética nuclear
s	Singulete en resonancia magnética nuclear
τ	Tiempo de vida de luminiscencia
THF	Tetrahidrofurano
TMS	Tetrametilsilano (SiMe_4)

Resumen

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de dos series de complejos lantánidos con el ligante 4,5-bis(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazol (L): $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (**1-8**) y $\text{LnL}_3\text{F} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (**9-16**) (Ln = La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Er; F= 1,10-fenantrolina).

Se obtuvieron las estructuras de Rayos-X de los compuestos $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Ln = La, Ce, Nd, Sm y Gd). La geometría de los complejos es la de un dodecaedro trigonal distorsionado, en donde dos ligantes L se unen simétricamente (O, O) al centro metálico, mientras que el tercero lo hace de manera asimétrica por medio de un oxígeno y un nitrógeno del anillo triazólico. La esfera de coordinación se completa con dos moléculas de DMSO. La coordinación asimétrica de uno de los ligantes L también se identificó con estudios de IR y de RMN ^{31}P .

Por otro lado, los estudios de luminiscencia de los complejos de Eu(III) (**6, 14**), Tb(III) (**7, 15**) y $\text{NdL}_3\text{F} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**11**) en CH_2Cl_2 mostraron bandas intensas de emisión atribuidas a las transiciones electrónicas características de europio, terbio y neodimio. Los rendimientos cuánticos de emisión de estos compuestos son mayores en los casos de los complejos con la 1,10-fenantrolina, mientras que los tiempos de vida de luminiscencia son menores para los complejos de esta serie. Por lo que se puede decir que la incorporación del ligante auxiliar 1,10-fenantrolina hace que estos complejos

lantánidos luminescan más por un tiempo más corto que aquellos complejos de la serie $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Capítulo 1.
Introducción

En los últimos treinta años, la química de los lantánidos ha sido ampliamente estudiada¹⁻²⁰ debido al descubrimiento de sus muy diversas, interesantes y funcionales propiedades ópticas, electrónicas y magnéticas. Estas propiedades hacen que los compuestos lantánidos puedan usarse como agentes de contraste en resonancia magnética³, diodos y láseres,⁴⁻⁵ catalizadores en síntesis orgánica,^{6,7} como materiales magnéticos,⁸ entre otras cosas.

Por otro lado, los compuestos con fórmula general $R_2P(O)-X-P(O)R_2$ han sido ampliamente utilizados como ligantes quelato en química de coordinación en por lo menos dos décadas.²¹ Incluso, algunos ligantes del tipo $P(O)-X-P(O)$, donde $X = NH$,^{22, 23, 24} $HNRNH$,²⁵ CH_2 ,²⁶ CH_2CH_2 ,²⁷ han sido empleados como exitosos ligantes sensibilizadores de lantánidos en los últimos años. Debido a esto el ligante 4,5-bis(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazol fue escogido para sensibilizar a estos iones lantánidos ($Ln(III) = La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Er$).

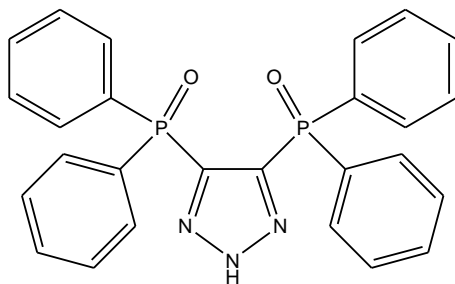
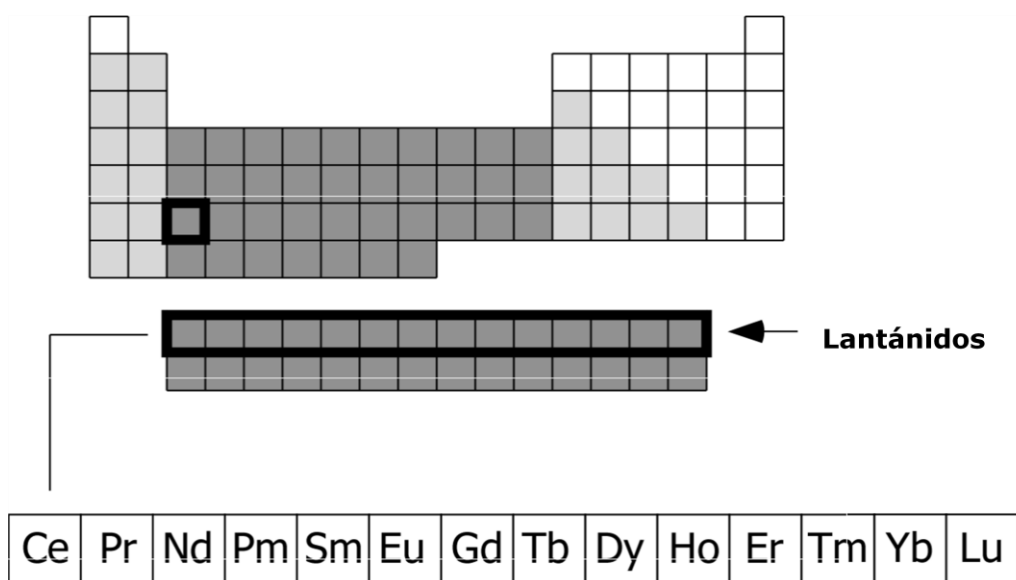


Figura 1. Ligante 4,5-bis(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazol
($L = 4,5-(\Phi_2P(O))_2Tz$; $Tz = \text{triazol}$)

En este trabajo se reporta la síntesis, la caracterización y un estudio comparativo de dos series de complejos lantánidos: $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (**1 - 8**) y $\text{LnL}_3\text{F} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (**9 - 16**) ($\text{Ln} = \text{La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb y Er}$; $\text{F} = 1,10$ -fenantrolina) con L como ligante base. Después de observar los resultados de rayos X de $[\text{LaL}_3(\text{DMSO})_2] \cdot 3/2\text{DMSO}$, $[\text{CeL}_3(\text{DMSO})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{NdL}_3(\text{DMSO})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{SmL}_3(\text{DMSO})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{GdL}_3(\text{DMSO})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$, se decidió sintetizar los complejos tipo $\text{LnL}_3\text{F} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (**9 - 16**) incorporando a la 1,10-fenantrolina como ligante auxiliar con el objetivo de bloquear sitios de coordinación a moléculas de disolvente y así promover las propiedades luminiscentes de este tipo de complejos lantánidos. A continuación se resumen algunos aspectos generales de los lantánidos que ayudarán a la comprensión de los resultados que se presentan en el capítulo 3.

1.1 Aspectos generales de los lantánidos

Los lantánidos son metales que pertenecen al grupo *f* de la tabla periódica (Figura 2). Estos son también conocidos como *tierras raras*, sin embargo este nombre no viene del hecho de que sean poco abundantes en la naturaleza, sino que su separación es muy difícil.⁵ Estos metales pueden presentar estados de oxidación (II), (III) y (IV), siendo el segundo el más común. Por otro lado, presentan números de coordinación entre 3-12.



Cerio, Praseodimio, Neodimio, Prometio, Samario, Europio, Gadolinio, Terbio, Disprosio, Holmio, Erblio, Tulio, Itrio, Lutecio.

Figura 2. Ubicación de lantánidos en la tabla periódica⁵

Los lantánidos tienen la peculiaridad de que sus electrones de valencia están en orbitales tipo $4f$, los cuales se encuentran protegidos por electrones de orbitales de menor energía (Figura 3). Esto explica que las propiedades de los iones lantánidos sean tan parecidas y, por tanto, que su separación sea tan complicada, así como que las interacciones de estos iones metálicos con otros sistemas sean predominantemente de tipo iónico⁵.

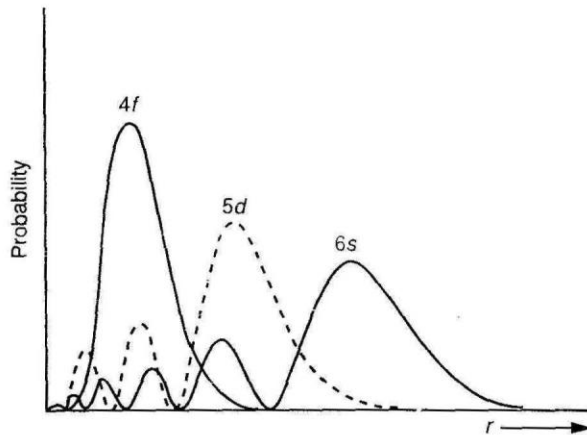


Figura 3. Parte radial de las funciones de onda hidrogenoides para los orbitales 4f, 5d y 6s del Cerio⁴⁶

El hecho que estos metales tengan tantos electrones hace que el número de estados energéticos sea muy grande. El desdoblamiento de los niveles energéticos es muy importante, ya que dependiendo de éste ocurrirán las diferentes transiciones que les confieren tan especiales características a los lantánidos. La separación entre niveles energéticos depende de:

- Interacción electrostática
- Acoplamiento espín-órbita
- Campo cristalino (cuando están frente a un ligante)

La interacción electrostática es el factor más importante, sin embargo el acoplamiento espín-órbita también tiene un efecto considerable en la separación de los niveles energéticos en el caso de los lantánidos debido al núcleo tan pesado que tienen; mientras que el efecto del campo cristalino es

poco, ya que los electrones del ligante no interactúan directamente con los del metal⁵.

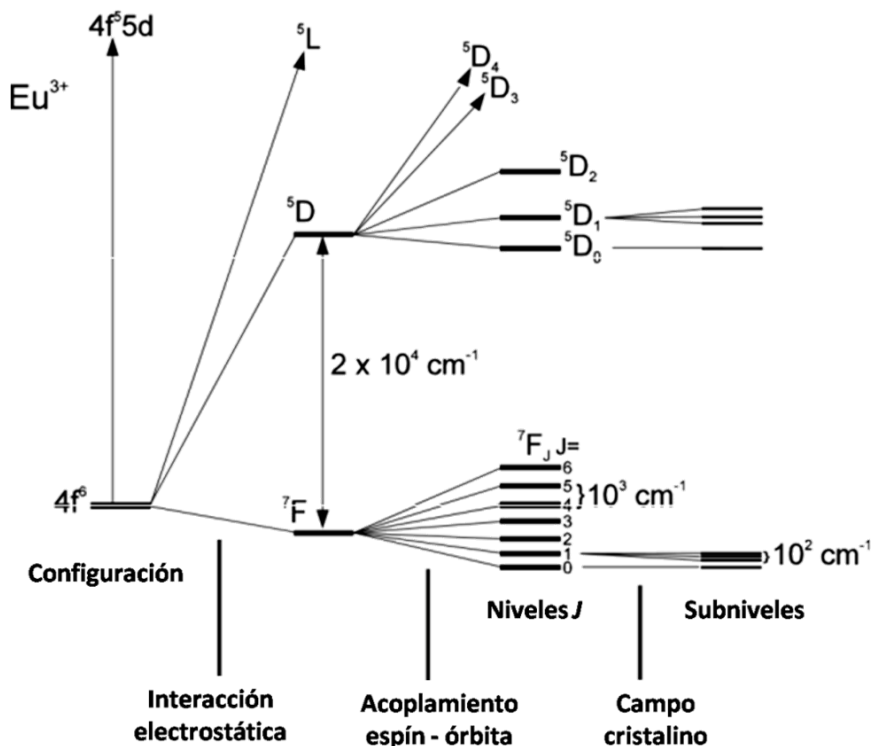


Figura 4. Niveles energéticos de Eu(III) con seis electrones en orbitales 4f.⁵

Los niveles energéticos involucrados en las propiedades magnéticas y espectroscópicas de los lantánidos son los llamados *niveles J*, resultantes del acoplamiento espín-órbita (Figura 4). El término **J** es el momento angular total.

El acoplamiento espín-órbita se refiere a la interacción del momento magnético de espín (**S**) con el campo magnético originado por el momento angular orbital (**L**) de un electrón.⁴⁷ Bajo el esquema del acoplamiento

Russell-Saunders (la interacción electrostática es más intensa que la magnética), **J** está dado por:

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad \text{Ecuación (1)}$$

Donde:

- $\mathbf{L} = \sum m_l$ Momento angular orbital
- $\mathbf{S} = \sum m_s$ Momento angular de espín
- \mathbf{J} Momento angular total

J puede tener los valores $(\mathbf{L}+\mathbf{S})$; $(\mathbf{L}+\mathbf{S})-1$; ... ; $(\mathbf{L}-\mathbf{S})$.

Con el objetivo de entender mejor de dónde provienen, se determinan los niveles **J** del ion Eu(III).

- El Eu(III) tiene configuración electrónica f^6
- El valor de l es **3**
- Los posibles valores de m_l son: **-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3**
- El valor de **S** es: $\mathbf{S} = \sum m_s = 1/2(6)=\mathbf{3}$
- El valor de **L** es: $\mathbf{L} = \sum m_l = 3+2+1+0-1-2=\mathbf{3}$.
- Los valores de **J** son:
 - $\mathbf{J}_1=(\mathbf{L}+\mathbf{S})= \mathbf{6}$

$$\circ \mathbf{J}_2 = (\mathbf{L} + \mathbf{S}) - 1 = \mathbf{5}$$

$$\circ \mathbf{J}_3 = (\mathbf{L} + \mathbf{S}) - 2 = \mathbf{4}$$

$$\circ \mathbf{J}_4 = (\mathbf{L} + \mathbf{S}) - 3 = \mathbf{3}$$

$$\circ \mathbf{J}_5 = (\mathbf{L} + \mathbf{S}) - 4 = \mathbf{2}$$

$$\circ \mathbf{J}_6 = (\mathbf{L} + \mathbf{S}) - 5 = \mathbf{1}$$

$$\circ \mathbf{J}_7 = (\mathbf{L} - \mathbf{S}) = \mathbf{0}$$

- El estado basal corresponde al nivel \mathbf{J} con menor valor. Por lo tanto es $\mathbf{J}_7 = \mathbf{0}$.

Con los datos anteriores es posible ya dar nombre a los niveles \mathbf{J} . La nomenclatura obedece las siguientes reglas:

1. La letra indica el número cuántico de momento angular orbital (\mathbf{L})

\mathbf{L}	0	1	2	3	4	5	6	7
Símbolo	S	P	D	F	G	H	I	K

2. El superíndice izquierdo indica la multiplicidad ($2\mathbf{S} + 1$)

3. El subíndice derecho es el valor de \mathbf{J} .

Por lo que los niveles \mathbf{J} adquieren los siguientes nombres:

- $\mathbf{J}_1 = {}^7F_6$
- $\mathbf{J}_2 = {}^7F_5$
- $\mathbf{J}_3 = {}^7F_4$
- $\mathbf{J}_4 = {}^7F_3$
- $\mathbf{J}_5 = {}^7F_2$
- $\mathbf{J}_6 = {}^7F_1$
- $\mathbf{J}_7 = {}^7F_0$ (**Estado basal**)

Estos datos coinciden con los mostrados en el ejemplo de la Figura 4.

Por otro lado, en la Figura 5 se presentan los diferentes estados energéticos de los demás iones lantánidos.

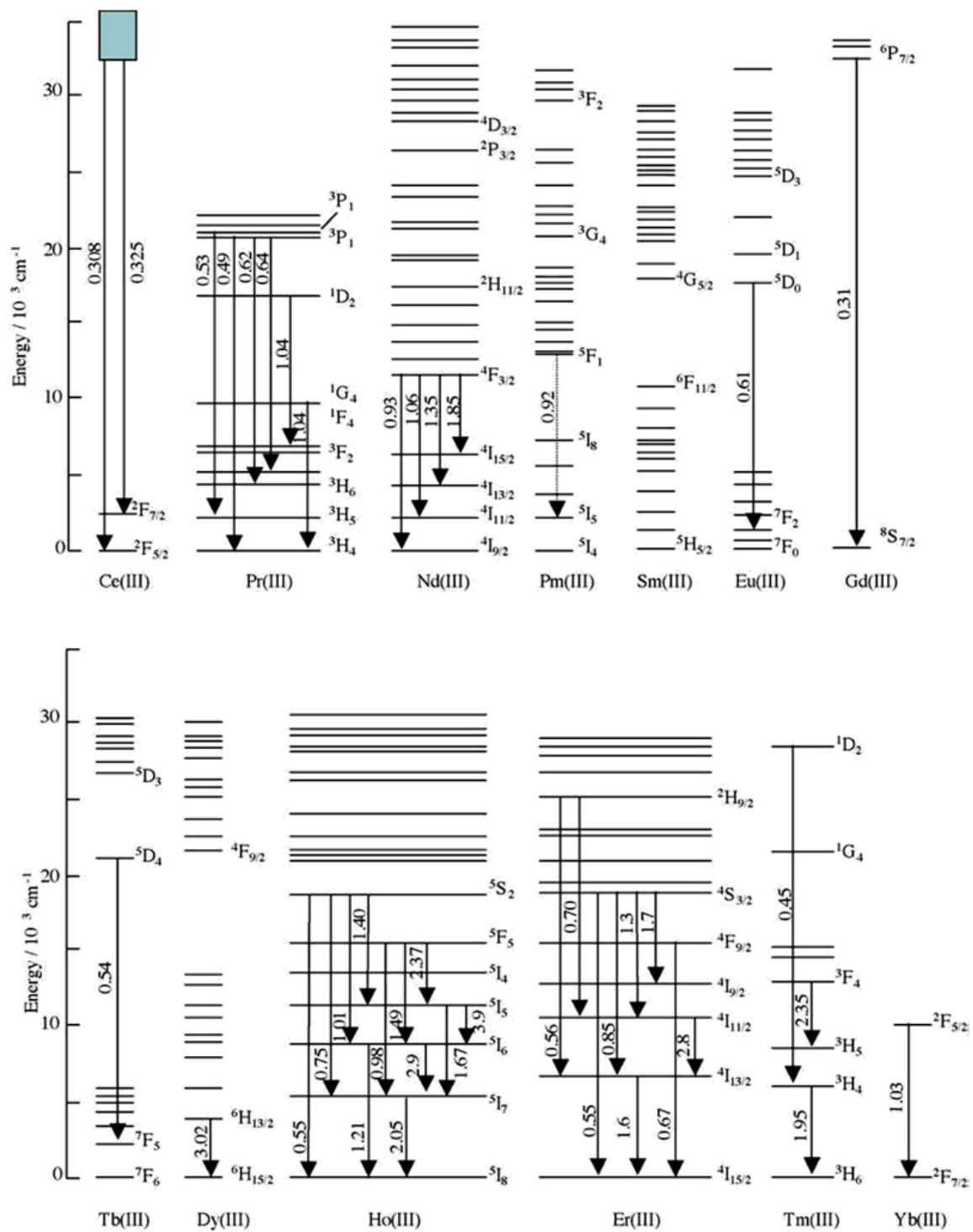


Figura 5. Estados energéticos de iones lantánidos Ln(III)⁴⁴

En el caso de los iones libres Ln(III), sólo las transiciones de tipo dipolo magnético están permitidas, sin embargo la absorción y la emisión de los iones son resultado de las transiciones electrónicas primordialmente. Una manera de hacer que las transiciones electrónicas sean permitidas por la *regla de selección de Laporte*¹ es perturbando el sistema a través de la coordinación de ligantes orgánicos a estos centros metálicos. La simetría del complejo lantánido debe ser distorsionada (Figura 6 b) para que el efecto del campo cristalino sea cada vez mayor. De hecho, se dice que con un número de coordinación de ocho, el Eu(III) presenta un dipolo eléctrico máximo, favoreciéndose las propiedades luminiscentes de estos complejos.⁴⁴

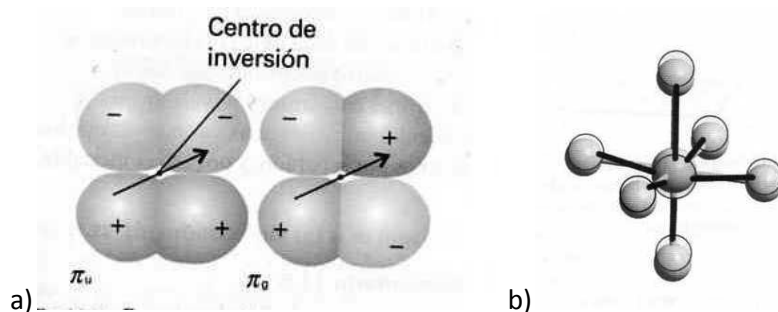


Figura 6. a) Representación de orbitales *gerade* (g) y *ungerade* (u). b) Alteración de la simetría de un complejo por una vibración asimétrica.⁴⁷

¹ La *regla de selección de Laporte* para átomos y moléculas con simetría central (con un centro de inversión) dice que: "Las únicas transiciones permitidas son aquéllas que estén acompañadas de un cambio de paridad."

Transiciones permitidas: *ungerade-gerade* (u-g); *gerade-ungerade* (g-u).

Transiciones prohibidas: *gerade-gerade* (g-g); *ungerade-ungerade* (u-u)

Un orbital es *gerade* (g) si su función de onda no se modifica por inversión a través del centro de simetría de la molécula, mientras que es *ungerade* (u) si la función de onda cambia su signo (Figura 5 a)⁴⁷.

Los iones Ln(III) son ácidos duros de Lewis, por lo que tienen gran afinidad por bases duras de Lewis como el oxígeno, nitrógeno y flúor. Entonces, los ligantes suelen tener sistemas conjugados que ayuden en la absorción de la luz y uno o varios de estos átomos duros, por los cuales se coordinan al ion lantánido. A estos ligantes se les llama *antenas* (Figura 6), ya que estos absorben la luz y transfieren la energía de excitación al metal.

De acuerdo con Dóssing⁴⁸, una buena *antena* debe cumplir con las siguientes características:

- Excelente capacidad de absorción de luz.
- La transferencia de energía del ligante al metal debe ser rápida y eficiente.
- El complejo debe ser termodinámicamente estable y cinéticamente inerte.
- Debe excluir de la esfera de coordinación del metal a osciladores tipo X-H (X=C, N, O).

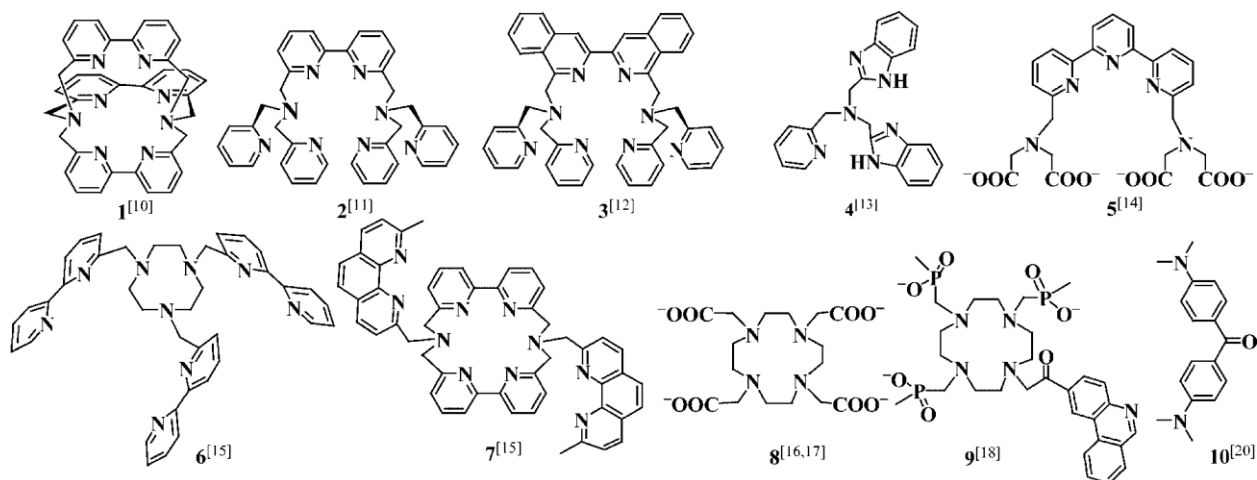


Figura 7. Ejemplos de antenas⁴⁸

La transferencia de energía del ligante al metal se lleva a cabo por medio de dos mecanismos⁴⁸:

- El mecanismo Förster. Es un mecanismo de tipo dipolo-dipolo, es decir, depende de la distancia (r) que hay entre el ligante y el metal ($r > 100 \text{ \AA}$). La regla de selección de este mecanismo es: $\Delta J = 2$ ⁴⁸.
- Mecanismo Dexter. En este caso la transferencia de energía depende de la simetría de los orbitales con respecto al cambio de coordenadas espaciales y de espín ($\Delta J = 0$ ó 1). Este tipo de transferencia de energía requiere traslape de orbitales y, a diferencia del mecanismo de Förster, se da a corto alcance⁴⁸.

Como se mencionó anteriormente, la interacción entre los iones Ln(III) y los ligantes es primordialmente de tipo iónico, por lo que el mecanismo de transferencia de energía más importante en este caso es el tipo Förster.

Por lo general, se propone que al excitar la antena, ésta primero transfiere su energía de un estado singlete excitado (S_1) de forma no radiativa a su estado triplete excitado (T_1) y luego éste al metal como se muestra en la Figura 8^{5,48}.

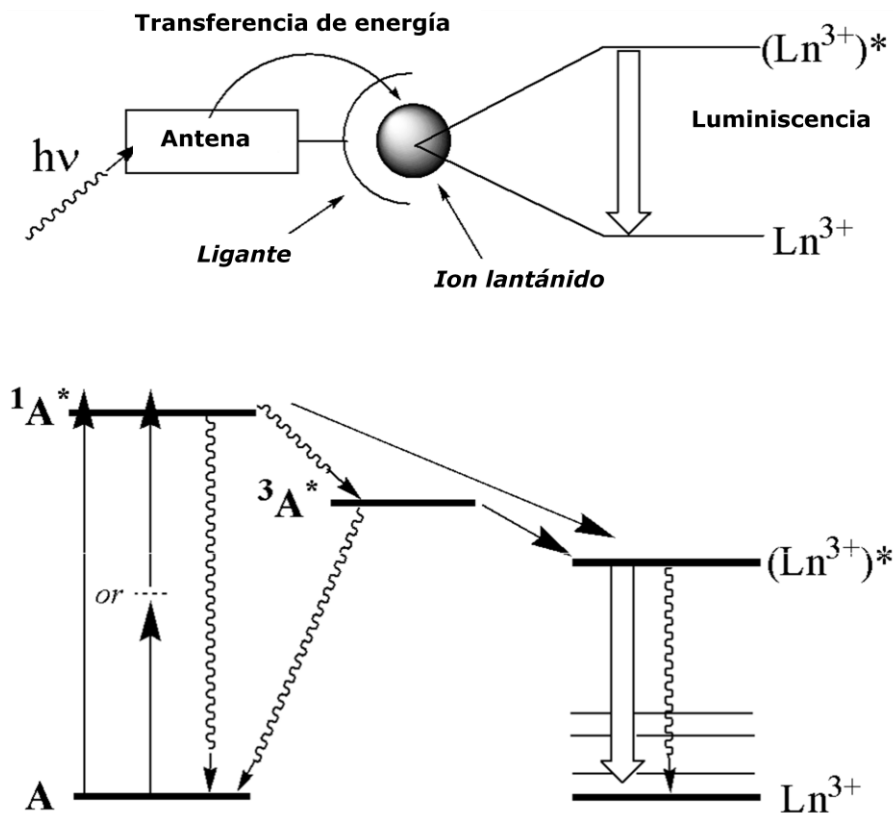


Figura 8. Efecto antena⁵

Para comprobar este mecanismo de transferencia de carga, Latva *et al*⁴⁸ han estudiado la relación entre la energía del estado triplete excitado de numerosas antenas con los rendimientos cuánticos de emisión de complejos de Eu(III) y Tb(III). Para el caso de los complejos de Tb(III) reportan una clara relación entre estos dos factores. Ellos encontraron que si la diferencia

de energía entre el estado triplete excitado (T_1) y el 5D_4 del Tb(III) es mayor a 1850 cm^{-1} , los valores de los rendimientos cuánticos de emisión (Φ_e) van de de 0.12 a 0.58. Pero si la diferencia de energía entre estos dos estados es menor a 1850 cm^{-1} , los rendimientos cuánticos caen drásticamente a valores menores de 0.01. Una de las propuestas para explicar estos resultados es que como la diferencia de energía es tan poca, es posible que el metal esté regresando parte de la energía al ligante desactivando el proceso de luminiscencia. Por otro lado, este grupo de investigación reporta que no encontraron una clara relación entre el estado T_1 y el 5D_0 del Eu(III). Se concluyó que el ion Eu(III) puede aceptar energía en todos los estados 5D_j y no sólo con el 5D_0 .

Al excitar una molécula, la transición de un estado de mayor a uno de menor energía puede ser radiativa o no, eso dependerá de cada sistema. De hecho, algo primordial en el diseño de complejos lantánidos luminiscentes es evitar que el proceso de transferencia de energía de los estados excitados de los Ln(III) sea de forma no radiativa a los estados vibracionales de la matriz. En la Figura 9 se observa este proceso de desactivación de la luminiscencia del ion Nd(III).

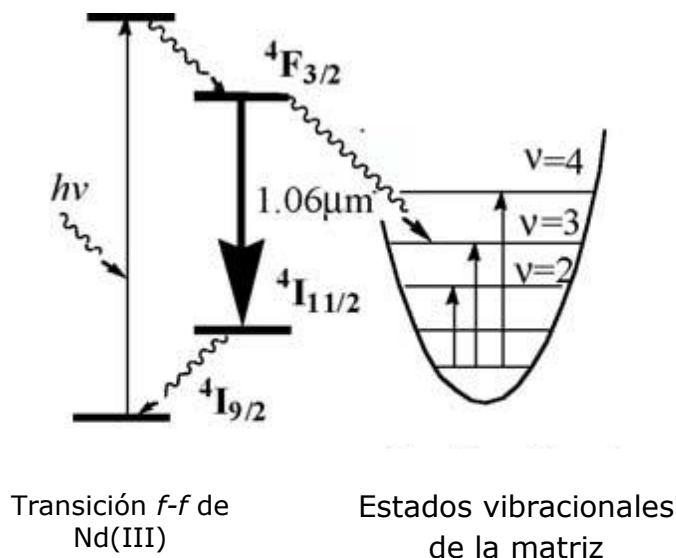


Figura 9. Transición no radiativa de estado excitado ${}^4F_{3/2}$ de Nd(III) a los estados vibracionales de una cierta matriz.⁴⁴

En general, algunas transiciones radiativas de los iones Ln(III) son más o menos del orden de aquellas vibraciones de enlaces C-H ($\sim 3050 \text{ cm}^{-1}$) y O-H ($\sim 3450 \text{ cm}^{-1}$) provocando que el agua, disolventes orgánicos comunes e incluso el mismo cromóforo provoquen una desactivación de la luminiscencia de los lantánidos. Por esta razón, se suele saturar la esfera de coordinación de los Ln(III) con sistemas orgánicos voluminosos que impidan la coordinación de moléculas de disolvente. Incluso, en algunas ocasiones, se utilizan disolventes deuterados para realizar los estudios de luminiscencia. Los enlaces O-D ($\sim 2500 \text{ cm}^{-1}$) y C-D ($\sim 2100 \text{ cm}^{-1}$) vibran a frecuencias menores, por lo que no interfieren significativamente con los procesos de transferencia $f-f$ de los lantánidos.

La desactivación de los estados luminiscentes de los iones Ln(III) no sólo es causada por excitación vibracional. En solución, ocurren colisiones entre los complejos ocasionando diferentes procesos de transferencias de energía, como el *cross relaxation*, en el cual la energía de excitación localizada en un ion es parcialmente transferida a otro ion vecino provocando que ambos iones queden en niveles energéticos bajos que caen rápidamente al estado basal (Figura 10). Este tipo de desactivación sucede por la interacción dipolo-dipolo de los complejos.

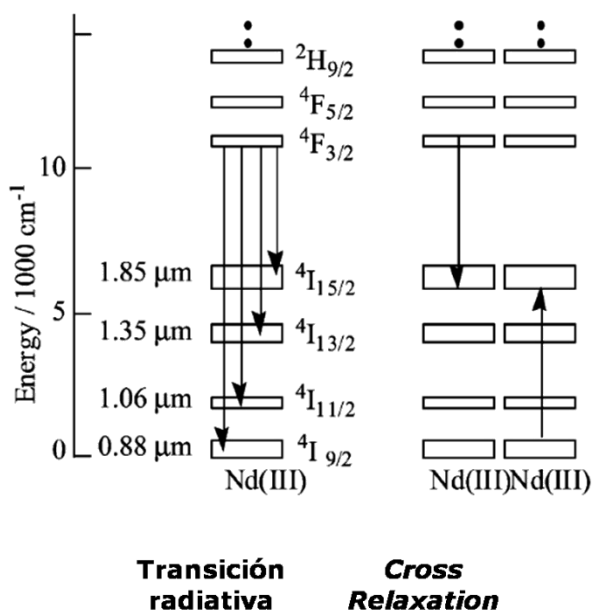


Figura 10. Diagrama de transición radiativa y no radiativa (*Cross Relaxation*) para el caso de Nd(III)⁴⁴

Tomando en cuenta estos antecedentes, a continuación se presentan algunos ejemplos de complejos lantánidos eficientes que tienen una aplicación en la vida cotidiana.

Una de las aplicaciones con mayor potencial de los complejos lantánidos es la de sensores biológicos. En general, la función de respuesta de estos sensores se da a partir de reacciones por ejemplo tipo coordinación, óxido-reducción o ácido-base (Figura 11).

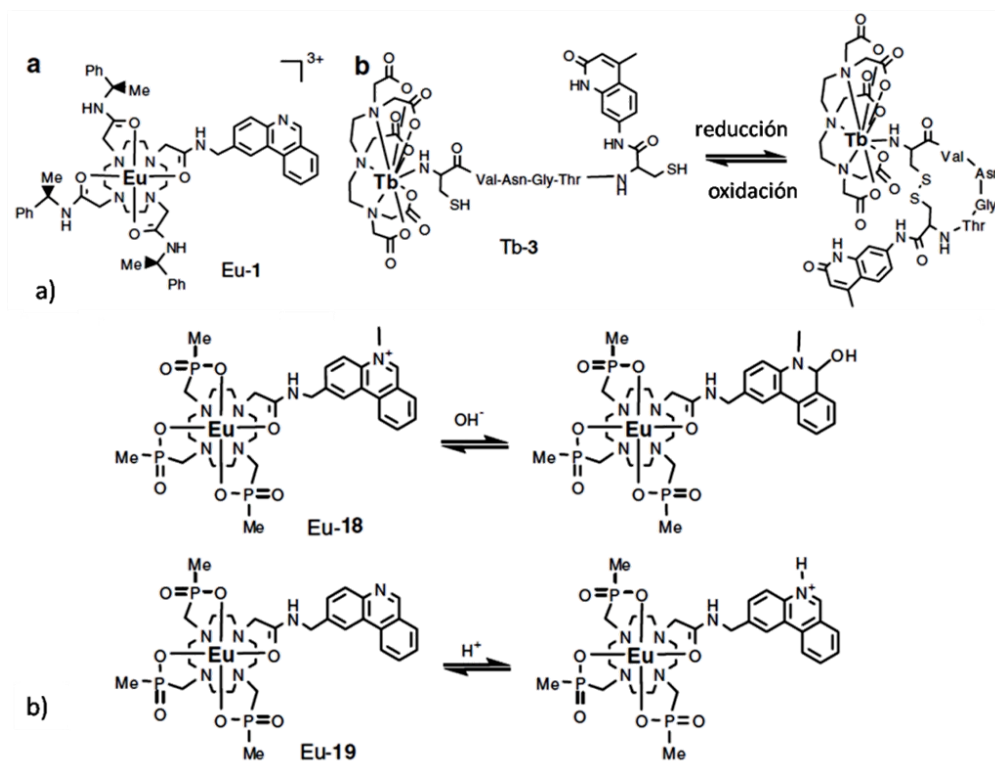


Figura 11. Ejemplo de sensores lantánidos cuya respuesta está en función de equilibrios tipo: a) óxido-reducción b) ácido base⁵⁴.

Otro ejemplo de complejos lantánidos son los tipo β -cetónicos (Figura 12), los cuales al incorporarlos a polímeros sirven como marcas de seguridad en algunos pasaportes y billetes de euro⁵.

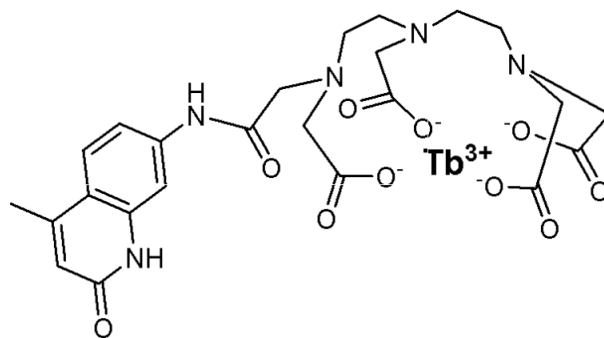


Figura 12. Ejemplo de complejo β -cetónico de terbio

Sin duda, uno de los complejos lantánidos más utilizados es el llamado *Magnevist* (Figura 13), agente de contraste en la resonancia magnética comercializado por BAYER. Gracias a sus propiedades paramagnéticas, disminuye los tiempos de relajación de protones presentes en ciertos tejidos y órganos, por lo que facilita el diagnóstico de afecciones del corazón, cerebro y tejidos de la columna vertebral⁵.

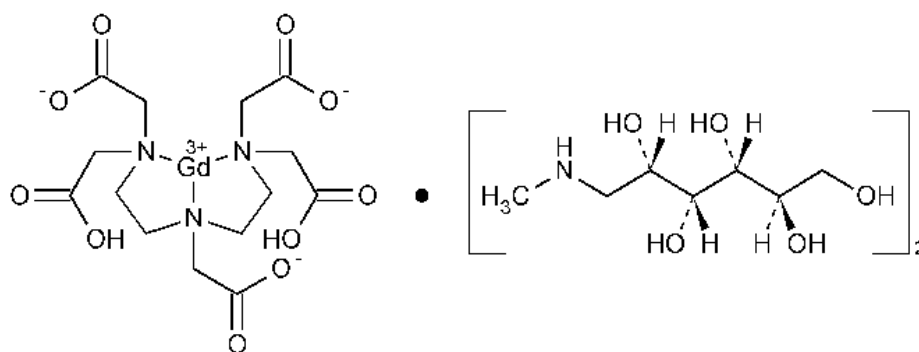


Figura 13. *Magnevist*.

Es importante mencionar que los complejos de Nd(III), Yb(III) y Er(III) han sido de mucho interés en los últimos años porque emiten señales en

el cercano IR (1300 y 1500 nm). ¡Éstas son dos longitudes de onda estándar en las telecomunicaciones! Luego entonces, los complejos con estos metales tienen gran potencial como amplificadores de estas señales. De hecho, se planea que la nueva generación de fibra óptica usada en las telecomunicaciones de cercano IR esté dopada con complejos de Nd(III)⁴⁴.

Algunas desventajas que tienen estos complejos, por ejemplo, frente a los de europio y terbio, es que los rendimientos cuánticos y tiempos de vida de luminiscencia son menores⁵.

Por último, los complejos lantánidos de europio y terbio con fósforo tienen como aplicación más directa funcionar como materiales fluorescentes en las televisiones³⁷. Las tonalidades de sus emisiones rojas y verdes son muy peculiares, por lo que la demanda de este tipo de complejos es alta.

En los siguientes capítulos se presentan los resultados de la síntesis y caracterización de las series de complejos LnL_3 y LnL_3F .

Capítulo 2.

Objetivos

2.1 Objetivos Generales

- Sintetizar y caracterizar complejos con algunos elementos de la serie lantánida [Ln (III): La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Er] y el ligante 4,5-bis(difenilfosfinoil),1,2,3-triazol (LnL_3)
- Incorporar la 1,10-fenantrolina como ligante auxiliar a los complejos lantánidos sintetizados (LnL_3F)
- Comparar propiedades de ambas series de complejos.

2.2 Objetivo Particular

- Promover las propiedades luminiscentes de los complejos lantánidos al bloquear sitios disponibles para la coordinación de disolventes con la 1,10-fenantrolina.

Capítulo 3.

Sección Experimental

3.1 Información General

Todos los reactivos fueron comprados a Sigma-Aldrich y fueron utilizados sin purificación previa. La preparación de L se realizó conforme al método descrito en la literatura³². La sal de potasio se obtuvo a partir de la reacción de L con terbutóxido de potasio en etanol. Los puntos de fusión fueron determinados con un instrumento Mel-Temp II y no están corregidos. Los espectros de masas ESI fueron medidos en un espectrómetro Bruker micrOTOF II en CH₃CN. La espectroscopía de IR fue realizada en un Bruker Tensor 27 con pastillas de CsI en el intervalo de 3500 - 210 cm⁻¹. La espectroscopía RAMAN fue medida a temperatura ambiente en un micro espectrómetro Dilor LabRam utilizando un láser He-Ne de 632.8 nm. Los espectros de absorción fueron medidos en un Cary-50 (Varian). Por otro lado, los espectros de emisión estática y dinámica fueron obtenidos con un espectrofotómetro Cary Eclipse excitando a una longitud de onda de 267 nm con un tiempo de retraso de 0.01 ms por un periodo de 50 ms. Los rendimientos cuánticos (Φ_e) fueron calculados con la siguiente ecuación $\Phi_x = (A_s/A_x)(F_x/F_s)(n_x/n_s)^2\Phi_s$, usando al p-terfenilo en metanol como estándar ($\Phi_e = 0.85$). Donde la *s* y *x* denotan al estándar y a la muestra respectivamente; mientras que *n* es el índice de refracción de los disolventes, *F* es el área bajo la curva de la señal de emisión, y *A* es la absorbancia a la longitud de onda de excitación. Todas las mediciones fueron

realizadas a (20 ± 0.5 °C) en celdas de cuarzo de 1 cm en CH_2Cl_2 grado HPLC. Los espectros de RMN de ^1H (300 MHz) y ^{31}P (121 MHz) fueron determinados en un Jeol Eclipse 300 o en un Bruker Advance 300, a 20 °C; la referencia de los desplazamientos químicos fueron el SiMe_4 (^1H) y el H_3PO_4 85% (^{31}P). Los estudios de análisis elemental se realizaron en un Exeter Analytical CE-400 CHN. Los momentos magnéticos fueron medidos a temperatura ambiente utilizando una balanza Sherwood Scientific Ltd. con $\text{HgCo}(\text{NCS})_4$; las correcciones diamagnéticas fueron estimadas a partir de las constantes de Pascal. Por último, los estudios de análisis termogravimétrico (ATG) se realizaron en un instrumento Mettler-Toledo TGA/SDTA851^e bajo atmósfera de nitrógeno con un flujo de $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ y una relación de calentamiento de 10 °C min^{-1} .

3.1.1 Determinación de estructuras de Rayos-X

Los cristales de compuestos *1-5* se obtuvieron por el método de evaporación lenta en una mezcla de DMSO/metanol. La colección se realizó con el programa SMART³⁴ en un difractómetro tipo Bruker APEX CCD con radiación monocromática Mo K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). El refinamiento de celda y reducción de datos se hicieron utilizando el programa SAINT³⁴. Se empleó el programa SADABS³⁵ para llevar a cabo correcciones por decaimiento. Las estructuras fueron resueltas por métodos directos y refinadas por la técnica de cuadrados mínimos con el programa SHELXS.³⁶ Las posiciones de los átomos de hidrógeno unidos a los átomos de carbono fueron calculadas, mientras que la posición de los átomos de hidrógeno enlazados a moléculas de agua fueron localizados y refinados en mapas de Fourier. Todos los átomos no hidrogenoides se refinaron utilizando factores de temperatura anisotrópicos. Algunos fenilos en la estructura del complejo **1**, el disolvente coordinado y no coordinado en todos los compuestos presentan cierto grado de desorden. Este desorden fue modelado dividiendo estos grupos en dos orientaciones. Los refinamientos se lograron combinando restricciones en SHELXL³⁶. La información cristalográfica se presenta en la Tabla 1.

Complejo	[LaL ₃ (DMSO) ₂] ₃ ·3/2DMSO	[CeL ₃ (DMSO) ₂] ₂ ·2H ₂ O	[NdL ₃ (DMSO) ₂] ₂ ·2H ₂ O	[SmL ₃ (DMSO) ₂] ₂ ·2H ₂ O	[GdL ₃ (DMSO) ₂] ₂ ·2H ₂ O/MeOH
Fórmula	C ₁₆₉ H ₁₅₉ La ₂ N ₁₈ O ₁₉ P ₁₂ S ₇	C ₈₂ H ₇₆ CeN ₉ O ₁₀ P ₆ S ₂	C ₈₂ H ₇₆ Nd ₉ O ₁₀ P ₆ S ₂	C ₈₂ H ₇₆ N ₉ O ₁₀ P ₆ S ₂ Sm	C ₈₂ H ₇₆ GdN ₉ O ₁₀ P ₆ S ₂
M [g/mol]	1810.05	1737.58	1741.70	1747.81	1769.77
Tamaño Cristal (mm)	0.206 x 0.086 x 0.044	0.302 x 0.124 x 0.086	0.216 x 0.052 x 0.036	0.224 x 0.082 x 0.054	0.362 x 0.078 x 0.062
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁
ρ_{calc} (Mg m⁻³)	1.407	1.429	1.435	1.445	1.457
Z	2	2	2	2	2
a (Å)	11.850(1)	12.179(3)	12.230(5)	12.197(3)	12.110(3)
b (Å)	13.642(2)	21.086(4)	21.105(8)	21.015(4)	21.141(4)
c (Å)	27.146(3)	16.496(4)	16.403(6)	16.447(4)	16.583(3)
α (°)	98.769(2)	90	90	90	90
β (°)	99.367(2)	107.62(4)	107.81(2)	107.64(4)	108.13(3)
γ (°)	92.057(2)	90	90	90	90
V (Å³)	4270.9(9)	4037.5(16)	4031(3)	4017.5(16)	4034.8(15)
μ (mm⁻¹)	0.760	0.798	0.879	0.967	1.058
F(000)	1857	1782	1786	1790	1811
Abs. Método corrección	'multi-scan'	'multi-scan'	'multi-scan'	'multi-scan'	'multi-scan'
Min.,Max. Transmisión	0.8601, 0.9695	0.8472, 0.9408	0.8683, 0.9720	0.8665, 0.9535	0.7007, 0.9373
Reflecciones colectadas	35310	33348	31379	32935	28234
Reflección única R_{int}	15634; 0.0986	14217; 0.0697	14731; 0.0891	14155; 0.0530	13906; 0.0402
R1, wR2 [I>2σ(I)]	0.0741; 0.1335	0.0570; 0.1036	0.0650; 0.1090	0.0545; 0.1070	0.0510; 0.1064
R1, wR2 (all data)	0.01297; 0.1541	0.0697; 0.1088	0.0952; 0.1206	0.0645; 0.1110	0.0591; 0.1100
GooF	1.016	1.012	0.992	1.036	1.009
Flack parámetro	--	0.348(10)	0.462(11)	0.403(9)	0.195(8)
Residualales (e Å⁻³)	0.797 /-1.147	1.5010/-0.529	1.263/-0.932	1.464 /-1.430	1.383/-0.982

Tabla 1. Información cristalográfica de los compuestos [LaL₃(DMSO)₂]₃·3/2DMSO, [CeL₃(DMSO)₂]₂·2H₂O, [NdL₃(DMSO)₂]₂·2H₂O, [SmL₃(DMSO)₂]₂·2H₂O, [GdL₃(DMSO)₂]₂·2H₂O/MeOH

3.2 Síntesis de serie de complejos $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [$\text{Ln(III)} = \text{La (1)}, \text{Ce(2)}, \text{Nd(3)}, \text{Sm(4)}, \text{Gd(5)}, \text{Eu(6)}, \text{Tb(7)}, \text{Er(8)}$]

La síntesis de la serie de complejos $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [$\text{Ln}^{3+} = \text{La (1)}, \text{Ce(2)}, \text{Nd(3)}, \text{Sm(4)}, \text{Gd(5)}, \text{Eu(6)}, \text{Tb(7)}, \text{Er(8)}$] se realizó conforme al método reportado en la referencia⁴⁵.

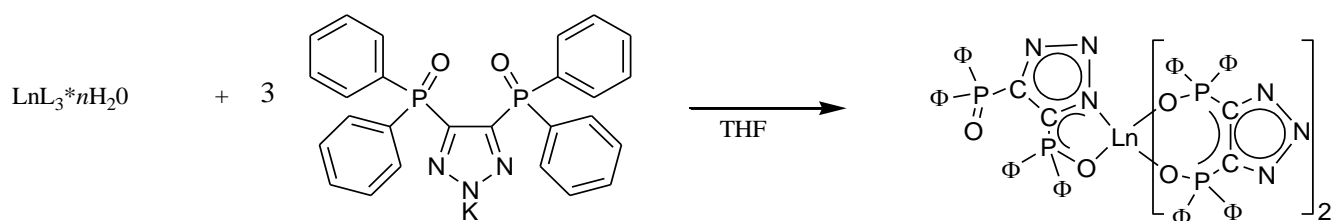


Figura 14. Reacción para obtener la serie de complejos $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

$\text{LaL}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1): 100 mg (0.197 mmol) KL, 24.5 mg (0.066 mmol) $\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Rendimiento 90 mg (88.76%). P.f. 379 °C (des.). A.E. Calc. $\text{C}_{78}\text{H}_{60}\text{LaN}_9\text{O}_6\text{P}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: C, 58.62; H, 4.16; N, 7.89. Encontrado: C, 58.59; H, 4.13; N, 7.86%. ESI⁺-MS (MeCN, m/z) 1578 [$\text{M} + \text{H}_2\text{O}$]⁺. IR (CsI, cm^{-1}): 1155, 1187 (ν_{PO}), 358 ($\nu_{\text{La-X}}$, X=O,N). UV-vis (10^{-5} M, CH_2Cl_2 , nm/ ϵ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$): λ_1 267 (14880), λ_2 274 (11320). RMN ¹H (DMSO- d_6 , ppm) δ 7.0 (br s, 24H, m, L), 7.3 (br s, 12H, p, L), 7.5 (br s, 24H, o, L); RMN ³¹P (DMSO- d_6 , ppm) δ 17.1, 25.9. μ_{eff} (20 °C) = 0 μ_{B} .

CeL₃·6H₂O⁴⁵ (2): 100 mg (0.197 mmol) KL, 24.5 mg (0.066 mmol) CeCl₃·6H₂O. Rendimiento 90 mg (88.24%). P.f. 383 °C (des.). A.E. Calc. C₇₈H₆₀CeN₉O₆P₆·6H₂O: C, 56.64; H, 4.39; N, 7.62. Encontrado: C, 56.64; H, 4.49; N, 7.61. ESI⁺-MS (MeCN,*m/z*) 1545 [M+H]⁺, 1579 [M+2H₂O- H]⁺. IR (CsI, cm⁻¹): 1143, 1157 (ν_{PO}), 359 (ν_{Ce-X}, X=O,N). UV-vis (10⁻⁵ M, CH₂Cl₂, nm/ ε M⁻¹cm⁻¹) λ₁ 267 (11930), λ₂ 274 (9370). RMN ¹H (DMSO-*d*₆, ppm) δ 6.7 (br *s*, 24H, *m*, L), 6.9 (br *s*, 12H, *p*, L), 7.2 (br *s*, 24H, *o*, L); RMN ³¹P (DMSO-*d*₆, ppm) δ 17.5, 49.3. μ_{eff} (20 °C) = 3.41 μ_B.

NdL₃·6H₂O⁴⁵ (3): 100 mg (0.197 mmol) KL, 23 mg (0.066 mmol) NdCl₃·6H₂O. Rendimiento 92 mg, (89.98%). P.f. 390 °C (des.). A.E. Calc. C₇₈H₆₀NdN₉O₆P₆·6H₂O: C, 56.52; H, 4.38; N, 7.61. Encontrado: C, 56.55; H, 4.35; N, 7.60. ESI⁺-MS (MeCN,*m/z*) 1549 [M+H]⁺, 1583 [M+2H₂O- H]⁺. IR (CsI, cm⁻¹): 1145, 1159 (ν_{PO}), 364 (ν_{Nd-X}, X=O,N). UV-vis (10⁻⁵ M, CH₂Cl₂, nm/ ε M⁻¹cm⁻¹) λ₁ 267 (12600), λ₂ 274 (10040). RMN ¹H (DMSO-*d*₆, ppm) δ 6.8 (br *s*, 24H, L), 7.2 (br *s*, 36H, L); RMN ³¹P (DMSO-*d*₆, ppm) δ 17.4, 104.6. μ_{eff} (20 °C) = 4.85 μ_B.

SmL₃·7H₂O⁴⁵ (4): 100 mg (0.197 mmol) KL, 24 mg (0.066 mmol) SmCl₃·6H₂O. Rendimiento 80 mg (77.94%). P.f. 394°C (des.). A.E. Calc. C₇₈H₆₀N₉O₆P₆Sm·7H₂O: C, 55.71; H, 4.44; N, 7.50. Encontrado: C, 55.76; H, 4.40; N, 7.51. ESI⁺-MS (MeCN,*m/z*) 1559 [M+H]⁺, 1593 [M+2H₂O- H]⁺. IR (CsI, cm⁻¹): 1134, 1159 (ν_{PO}), 362 (ν_{Sm-X}, X=O,N). UV-vis (10⁻⁵ M, CH₂Cl₂,

nm/ ϵ M⁻¹cm⁻¹): λ_1 267 (20770), λ_2 274 (27260). RMN ¹H (DMSO-*d*₆, ppm) δ 7.0 (br *s*, 24H, *m*, L), 7.3 (br *s*, 12H, *p*, L), 7.4 (br *s*, 24H, *o*, L); RMN ³¹P (DMSO-*d*₆, ppm) δ 17.4, 26.2. μ_{eff} (20 °C) = 2.44 μ_{B} .

GdL₃·4H₂O⁴⁵ (5): 100 mg (0.197 mmol) KL, 24.5 mg (0.066 mmol) GdCl₃·6 H₂O . Rendimiento 86 mg (83.20%). P.f. 399 °C (des.). A.E. Calc. C₇₈H₆₀GdN₉O₆P₆·4H₂O: C, 57.32; H, 4.19; N, 7.71. Encontrado: C, 57.29; H, 4.21; N, 7.70. ESI⁺-MS (MeCN, *m/z*) 1563 [M+H]⁺, 1585 [M+1.3H₂O]⁺. IR (CsI, cm⁻¹): 1136, 1145 (ν_{PO}), 362 ($\nu_{\text{Gd-X}}$, X=O,N). UV-vis (10⁻⁵ M, CH₂Cl₂, nm/ ϵ M⁻¹cm⁻¹) λ_1 267 (25820), λ_2 274 (20640). RMN ¹H (DMSO-*d*₆, ppm) δ 7.5 (br *s*, 60H, L); μ_{eff} (20 °C) = 7.81 μ_{B} .

EuL₃·6H₂O (6): 50 mg (0.099 mmol) KL, 12.1 mg (0.033 mmol) EuCl₃·6 H₂O. Rendimiento 35 mg (68.87%). P.f. 392 °C (des.). A.E. Calc. C₇₈H₆₀EuN₉O₆P₆·6H₂O: C, 56.26; H, 4,36; N, 7.57. Encontrado: C, 56.26; H, 4.38; N, 7.58. ESI⁺-MS (MeCN, *m/z*) 1558 [M+H]⁺, 1592 [M+2H₂O- H]⁺. IR (CsI, cm⁻¹): 1143, 1162 (ν_{PO}), 393 ($\nu_{\text{Eu-X}}$, X=O,N). UV-vis (10⁻⁵ M, CH₂Cl₂, nm/ ϵ M⁻¹cm⁻¹) λ_1 267 (29450), λ_3 274 (21900). RMN ¹H (DMSO-*d*₆, ppm) δ 7.2 (br *s*, 24H, *m*, L), 7.5 (br *s*, 12H, *p*, L), 7.9 (br *s*, 24H, *o*, L); RMN ³¹P (DMSO-*d*₆, ppm) δ 18.0, -69.6. μ_{eff} (20 °C) = 4.02 μ_{B} .

TbL₃·4H₂O (7): 50 mg (0.099 mmol) KL, 12.1 mg (0.033 mmol) TbCl₃·6 H₂O. Rendimiento 40 mg (77.55%). P.f. 412 °C (des.). A.E. Calc. C₇₈H₆₀N₉O₆P₆Tb·4H₂O: C, 57.26; H, 4.19; N, 7.70. Encontrado: C, 57.24; H,

4.23; N, 7.71. ESI⁺-MS (MeCN, *m/z*) 1564 [M+H]⁺, 1598 [M+2H₂O- H]⁺. IR (CsI, cm⁻¹): 1128, 1188 (ν_{PO}), 427 ($\nu_{\text{Tb-X}}$, X=O,N). UV-vis (10⁻⁵ M, CH₂Cl₂, nm/ ϵ M⁻¹cm⁻¹): λ_1 267 (24180), λ_2 274 (32280). RMN ³¹P (DMSO-*d*₆, ppm) δ 17.7, -160.1. μ_{eff} (20 °C) = 6.89 μ_{B} .

ErL₃·2H₂O⁴⁵ (8). 100 mg (0.197 mmol) KL, 25.2 mg (0.066 mmol) ErCl₃·6 H₂O. Rendimiento 87 mg (83.84%). P.f. 401 °C (des.). A.E. Calc.

C₇₈H₆₀ErN₉O₆P₆·2H₂O: C, 58.24; H, 4.01; N, 7.84. Encontrado: C, 58.21; H, 4.05; N, 7.80. ESI⁺-MS (MeCN, *m/z*) 1573 [M+H]⁺, 1607 [M+2H₂O- H]⁺. IR (CsI, cm⁻¹): 1140, 1148 (ν_{PO}), 364 ($\nu_{\text{Er-X}}$, X=O,N). UV-vis (10⁻⁵ M, CH₂Cl₂, nm/ ϵ M⁻¹cm⁻¹) λ_1 267 (26190), λ_2 274 (24770). μ_{eff} (20 °C) = 8.49 μ_{B} .

3.3 Síntesis de serie de complejos $\text{LnL}_3\text{F}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ [$\text{Ln}^{3+} = \text{La}$ (9), Ce (10), Nd (11), Sm (12), Gd(13), Eu(14), Tb(15), Er(16)]

Se dispersan tres equivalentes de KL en 10 ml de THF. A esta dispersión se le agrega un equivalente del $\text{LnL}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ correspondiente previamente disuelto en unas gotas de agua. Después se agrega rápidamente un equivalente de 1,10-fenantrolina. Se deja en agitación 30 minutos. El disolvente se extrae por destilación al vacío. El producto se lava con agua y luego se filtra.

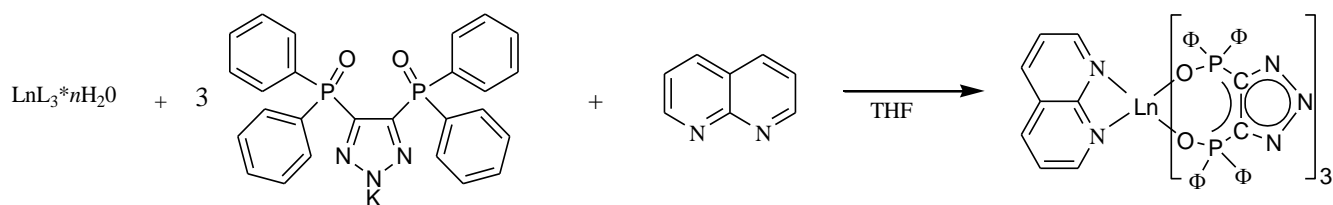


Figura 15. Reacción para obtener serie de complejos $\text{LnL}_3\text{F}\cdot n\text{H}_2\text{O}$

$\text{LaL}_3\text{F}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (9): 50 mg (0.099 mmol) KL, 12.3 mg (0.033 mmol) $\text{LaCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 6 mg (0.033 mmol) F. Rendimiento 46.7 mg (79.69%). P.f. 400 °C (des.). A.E. Calc. $\text{C}_{90}\text{H}_{68}\text{LaN}_{11}\text{O}_6\text{P}_6\cdot 3\text{H}_2\text{O}$: C, 60.78; H, 4.19; N, 8.66 Encontrado: C, 60.74; H, 4.24; N, 8.67. ESI⁺-MS (MeCN, m/z) 1725 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 1763 $[\text{M} + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}]^+$, 1582 $[(\text{M} - \text{F} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H})]^+$, 1255 $[\text{M} - \text{L} + \text{H}]^+$. IR (CsI, cm^{-1}): 1149, 1156 (ν_{PO}), 405 ($\nu_{\text{La-X}}$, X=O,N). UV-vis (10^{-5} M, CH_2Cl_2 , nm/ ϵ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) λ_1 267 (95860), λ_2 274 (96750); λ_3 294 (35270). RMN ^1H

(DMSO- d_6 , ppm) δ 9.1 (*s*, 2H, H_{2,9} F), 8.5 (*d*, $^1J_{H-H}$ = 8.28 Hz, 2H, H_{4,7} F), 8.0 (*s*, 2H, H_{5,6} F), 7.8 (*m*, 2H, H_{3,8} F); 7.1 (*br s*, 24H, *m*, L), 7.4 (*br s*, 12H, *p*, L), 7.6 (*br s*, 24H, *o*, L); RMN ^{31}P (DMSO- d_6 , ppm) δ 18.7, 26.5. μ_{eff} (20 °C) = 0 μ_{B} .

CeL₃F·5H₂O (10): 50 mg (0.099 mmol) KL, 12.3 mg (0.033 mmol) CeCl₃·6H₂O, 6 mg (0.033 mmol) F. Rendimiento 39.9 mg (70.09%). P.f. 366° C (des.). A.E. Calc. C₉₀H₆₈CeN₁₁O₆P₆·5H₂O: C, 59.54; H, 4.33; N, 8.49. Encontrado: C, 59.51; H, 4.30; N, 8.50. ESI⁺-MS (MeCN, *m/z*) 1726 [M+H]⁺, 1764 [M+2H₂O+3H]⁺, 1583 ([M-F+2H₂O+2H]⁺, 1256 [M-L]⁺. IR (CsI, cm⁻¹): 1147, 1185 (ν_{PO}), 425 ($\nu_{\text{Ce-X}}$, X=O,N). UV-vis (10⁻⁵ M, CH₂Cl₂, nm/ ϵ M⁻¹cm⁻¹): λ_1 267 (32130), λ_2 274 (36450); λ_3 294 (11910). RMN ^1H (DMSO- d_6 , ppm) δ 9.1 (*s*, 2H, H_{2,9} F), 8.5 (*d*, $^1J_{H-H}$ = 7.41 Hz, 2H, H_{4,7} F), 8.0 (*s*, 2H, H_{5,6} F), 7.8 (*m*, 2H, H_{3,8} F); 6.8 (*br s*, 36H, L), 7.1 (*br s*, 24H, *o*, L); RMN ^{31}P (DMSO- d_6 , ppm) δ 17.5, 50.0. μ_{eff} (20 °C) = 3.91 μ_{B} .

NdL₃F·5H₂O (11): 50 mg (0.099 mmol) KL, 11.8 mg (0.033mmol) NdCl₃·6 H₂O, 6 mg (0.033 mmol) F. Yield 30.5 mg, (53.63%). P.f. 383 °C (des.). A.E. Calc. C₉₀H₆₈NdN₁₁O₆P₆·5H₂O: C, 59.40; H, 4.32; N, 8.47. Encontrado: C, 59.39; H, 4.30; N, 8.47. ESI⁺-MS (MeCN, *m/z*) 1549 [M-F+2H₂O-H]⁺. IR (CsI, cm⁻¹): 1150, 1171 (ν_{PO}), 397 ($\nu_{\text{Nd-X}}$, X=O,N). UV-vis (10⁻⁵ M, CH₂Cl₂, nm/ ϵ M⁻¹cm⁻¹): λ_1 267 (74780), λ_2 274 (78840); λ_3 294 (27820). RMN ^1H (DMSO- d_6 , ppm) δ 9.1 (*s*, 2H, H_{2,9} F), 8.5 (*d*, $^1J_{H-H}$ = 7.2 Hz, 2H, H_{4,7} F), 8.0

(*s*, 2H, H_{5,6} F), 7.8 (*m*, 2H, H_{3,8} F); 6.8 (*br s*, 24H, *m*, L), 6.9 (*br s*, 12H, *p*, L), 7.2 (*br s*, 24H, *o*, L); RMN ³¹P (DMSO-*d*₆, ppm) δ 17.5, 100.1. μ_{eff} (20 °C) = 4.54 μ_B.

SmL₃F·5H₂O (12): 50 mg (0.099 mmol) KL, 12.05mg (0.033 mmol) SmCl₃·6 H₂O, 6 mg (0.033 mmol) F. Rendimiento 35.5 mg (61.82%). P.f. 386 °C (des.). A.E. Calc. C₉₀H₆₈N₁₁O₆P₆Sm·5H₂O: C, 59.20; H, 4.31; N, 8.44. Encontrado: C, 59.17; H, 4.28; N, 8.45. ESI⁺-MS (MeCN, *m/z*) 1739 [M+H]⁺, 1756 [M+H₂O]⁺, 1773 [M+2H₂O- H]⁺, 1597 [M-F+2H₂O+3H]⁺. IR (CsI, cm⁻¹): 1151, 1187 (ν_{PO}). 425 (ν_{Sm-X}, X=O,N). UV-vis (10⁻⁵ M, CH₂Cl₂, nm/ ε M⁻¹cm⁻¹): λ₁ 267 (45130), λ₂ 274 (42180); λ₃ 294 (12410) . RMN ¹H (DMSO-*d*₆, ppm) δ 9.1 (*s*, 2H, H_{2,9} F), 8.5 (*d*, ¹J_{H-H} = 7.8Hz, 2H, H_{4,7} F), 8.0 (*s*, 2H, H_{5,6} F), 7.8 (*m*, 2H, H_{3,8} F); 7.0 (*br s*, 24H, *m*, L), 7.3 (*br s*, 12H, *p*, L), 7.4 (*br s*, 24H, *o*, L); RMN ³¹P (DMSO-*d*₆, ppm) δ 17.5, 26.0. μ_{eff} (20 °C) = 1.71 μ_B.

GdL₃F·3H₂O (13): 50 mg (0.099 mmol) KL, 12.2 mg (0.033 mmol) GdCl₃·6 H₂O, 6 mg (0.033 mmol) F. Rendimiento 25.6 mg (44.53%). P.f. 391 °C (des.). A.E. Calc. C₉₀H₆₈GdN₁₁O₆P₆·3H₂O: C, 60.16; H, 4.15; N 8.58. Encontrado: C, 60.19; H, 4.20; N, 8.6. ESI⁺-MS (MeCN, *m/z*) 1743 [M+2H]⁺, 1781 [M+2H₂O+4H]⁺, 1562 ([M-F+2H₂O+3H]. IR (CsI, cm⁻¹): 1153, 1185 (ν_{PO}), 424 (ν_{Gd-X}, X=O,N). UV-vis (10⁻⁵ M, CH₂Cl₂, nm/ ε M⁻¹ cm⁻¹): λ₁ 267 (69720), λ₂ 274 (59400); λ₃ 294 (16830). RMN ¹H

(DMSO- d_6 , ppm) δ 9.1 (*s*, 2H, H_{2,9} F), 8.5 (*s*, H_{4,7} F), 7.9 (*s*, 2H, H_{5,6} F), 7.8 (*m*, 2H, H_{3,8} F); 7.3 (*br s*, 60H, L); μ_{eff} (20 °C) = 9.44 μ_B .

EuL₃F·2H₂O (14): 50 mg (0.099 mmol) KL, 12.05mg (0.033 mmol) EuCl₃·6 H₂O, 6 mg (0.033 mmol) F. Rendimiento 42.3 mg (73.95%). P.f. 388 °C (des.). A.E. Calc. C₉₀H₆₈EuN₁₁O₆P₆·2H₂O: C, 60.95; H, 4.09; N, 8.69. Encontrado: C, 60.96; H, 4.13; N, 8.65. ESI⁺-MS (MeCN, *m/z*) 1738 [M+H]⁺, 1776 [M+2H₂O+3H]⁺, 1592 ([M-F+2H₂O-H]⁺, 1558 ([M-F+H]⁺, 1269 [M-L]⁺. IR (CsI, cm⁻¹): 1151, 1186 (ν_{PO}). UV-vis (10⁻⁵ M, CH₂Cl₂, nm/ ϵ M⁻¹cm⁻¹): λ_1 267 (105710), λ_2 274 (93720); λ_3 294 (26870). RMN ¹H (DMSO- d_6 , ppm) δ 9.1 (*d*, ¹J_{H-H} = 4.4Hz, 2H, H_{2,9} F), 8.5 (*d*, ¹J_{H-H} = 7.95Hz, 2H, H_{4,7} F), 8.0 (*s*, 2H, H_{5,6} F), 7.8 (*m*, 2H, H_{3,8} F); 7.2 (*br s*, 24H, *m*, L), 7.5 (*br s*, 12H, *p*, L), 7.7 (*br s*, 24H, *o*, L); RMN ³¹P (DMSO- d_6 , ppm) δ 17.4, -83.0. μ_{eff} (20 °C) = 4.12 μ_B .

TbL₃F·4H₂O (15): 50 mg (0.099 mmol) KL, 12.1 mg (0.033 mmol) TbCl₃·6 H₂O, 6 mg (0.033 mmol) F. Rendimiento 33.2 mg (57.68%). P.f. 387 °C (des.). A.E. Calc. C₉₀H₆₈N₁₁O₆P₆Tb·4H₂O: C, 59.51; H, 4.22; N, 8.48. Encontrado: C, 59.54; H, 4.20; N, 8.45. ESI⁺-MS (MeCN, *m/z*) 1745 [M+H]⁺, 1783 [M+2H₂O+3H]⁺, 1602 ([M-F+2H₂O-H]⁺, 1564 [M-F]⁺, 1275 [M-L-H]⁺. IR (CsI, cm⁻¹): 1152, 1187 (ν_{PO}), 422 ($\nu_{\text{Tb-X}}$, X=O,N). UV-vis (10⁻⁵ M, CH₂Cl₂, nm/ ϵ M⁻¹cm⁻¹): λ_1 267 (66510), λ_2 274 (57510); λ_3 294 (16350). RMN ³¹P (DMSO- d_6 , ppm) δ 17.2, -153.4. μ_{eff} (20 °C) = 8.35 μ_B .

ErL₃F·7H₂O (16): 50 mg (0.099 mmol) KL, 12.5 mg (0.033 mmol) ErCl₃·6 H₂O, 6 mg (0.033 mmol) F. Rendimiento 26.5 mg (45.75%). P.f. 339 °C (des.). A.E. Calc. C₉₀H₆₈ErN₁₁O₆P₆·7H₂O: C, 57.54; H, 4.40; N, 8.20. Encontrado: C, 57.52; H, 4.38; N, 8.21. ESI⁺-MS (MeCN, *m/z*) 1791[M+2H₂O+2H]⁺, 1607 [M-F+2H₂O-H]⁺, 1284 [M-L]⁺. IR (CsI, cm⁻¹): 1140, 1187 (ν_{PO}), 423 (ν_{Er-X}, X=O,N). UV-vis (10⁻⁵ M, CH₂Cl₂, nm/ε M⁻¹cm⁻¹): λ₁ 267 (84180), λ₂ 274 (62210); λ₃ 294 (21980). μ_{eff} (20 °C) = 9.09 μ_B.

Capítulo 4. Discusión de Resultados

4.1 Aspectos Generales

Los complejos **(1-8)** se sintetizaron a partir de la reacción del correspondiente $\text{LnCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ con tres equivalentes de la sal de potasio de L (KL) en THF (Figura 14). KL no es muy soluble en este disolvente, pero una vez que se agrega el metal, se obtiene una solución transparente que se deja agitar por unos minutos hasta que el complejo deseado precipita. Por otro lado, para la serie de complejos $\text{LnL}_3\text{F} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ **(9-16)** se agrega un equivalente de 1,10-fenantrolina después de adicionar el cloruro de lantánido a la dispersión de KL (Figura 15). Para recuperar los productos, se extrajo el disolvente en rotavapor, se suspendió el sólido en agua y, por último, se filtró. En general, los rendimientos de la serie de complejos $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ son del 80%, mientras que para la serie con el ligante auxiliar van del 70-35%.

La solubilidad de ambas series de complejos difiere considerablemente. Los complejos $\text{LnL}_3\text{F} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ son muy solubles en THF, CH_2Cl_2 , MeCN y DMSO; mientras que la serie $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ son sólo parcialmente solubles en THF, CH_2Cl_2 y MeCN.

Un aspecto notable es que al irradiar a los compuestos sólidos de europio **(14)** y terbio **(15)** con la lámpara de luz ultravioleta (366 nm) se observan las emisiones rojas y verdes características de estos metales (Figura 16).

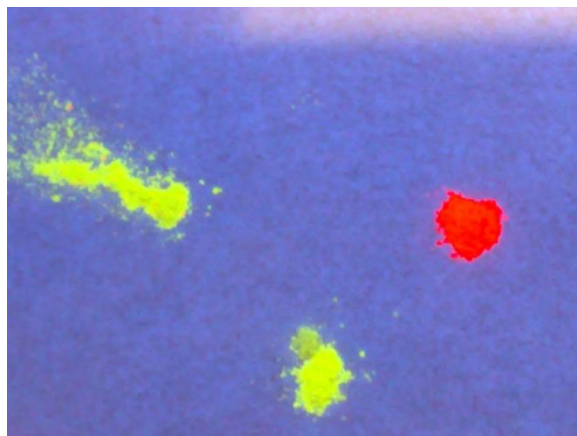


Figura 16. Detección de emisión roja de complejo Eu (**14**) y verde de complejo Tb (**15**) al irradiar a los complejos con luz UV.

4.2 Momentos magnéticos

A excepción de La(III) y Lu(III), los demás iones lantánidos tienen electrones desapareados, es decir, son paramagnéticos. Las propiedades magnéticas de los complejos lantánidos están determinadas principalmente por el estado basal (Tabla 2), ya que otros estados excitados están muy separados y no son tan accesibles (acoplamiento espín-órbita fuerte)³⁷. En el caso de Sm(III) y Eu(III) el momento magnético no sólo está determinado por sus estados basales; otros estados electrónicos están también involucrados. Esta es la razón por la que los valores de momento magnético presenten tan considerables variaciones con respecto a los teóricos³⁷.

En este trabajo, se determinaron los valores de momento magnético de todos los complejos a temperatura ambiente. En general, los valores experimentales de momentos magnéticos μ_{eff} de los complejos lantánidos (excepto los de Sm(III) **(4, 12)** y Eu(III) **(6, 14)**) muestran una ligera variación con respecto a los valores teóricos predichos por la Ecuación (2) (Tabla 2). Estos resultados sugieren que los electrones *f* de los diferentes lantánidos no interactúan de forma tan directa con los ligantes, comprobando que éstos se encuentran apantallados por los electrones de los orbitales 5s y 5p^{37,46}. Las variaciones que se observan se deben principalmente a las moléculas de agua de cristalización y de coordinación de los complejos (contribuciones diamagnéticas). Otra razón de las variaciones en los valores experimentales respecto a los calculados es el efecto de los ligantes coordinados, si bien el efecto del campo cristalino no es muy fuerte, éste puede estar originando nuevos estados electrónicos que, junto con el estado basal, determinan esta propiedad magnética de los complejos lantánidos.

$$\mu_{\text{eff}} = g \sqrt{J(J+1)} \quad \text{Ecuación (2)}$$

Donde:

- *J* es el momento angular total
- *g* es el factor de Landé

El factor de Landé (g) está definido de la siguiente forma:

$$g = \frac{\frac{3}{2} + [S(S+1) - L(L+1)]}{2J(J+1)} \quad \text{Ecuación (3)}$$

Donde:

- S es el momento angular de espín
- L es el momento angular orbital
- J es el momento angular total
-

	f^n	Estado basal	μ_{eff} predicho por Ec. 1 (μ_B)	μ_{eff} $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (μ_B)	μ_{eff} $\text{LnL}_3\text{F} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (μ_B)
La	0	1S_0	0.00	0	0
Ce	2	$^2F_{5/2}$	2.54	3.4	3.91
Nd	3	$^4I_{9/2}$	3.68	4.35	4.54
Sm	5	$^6H_{5/2}$	0.85	2.44	1.71
Eu	6	7F_0	0.00	4.02	4.12
Gd	7	$^8S_{7/2}$	7.94	7.81	9.44
Tb	8	7F_6	9.72	6.89	8.35
Er	11	$^4I_{15/2}$	9.59	8.49	9.09

Tabla 2. Valores de momentos magnéticos (μ_{eff}) de Ln(III) a temperatura ambiente³⁷.

4.3 Espectroscopía de Infrarrojo y Raman

Los espectros de IR de estos compuestos muestran las bandas características de las vibraciones ν_{CH} y ν_{CC} aromáticas y ν_{CN} en el intervalo de 3060 y 1580 cm^{-1} respectivamente. Por otro lado, se observa que la banda intensa y ancha correspondiente a $\nu(\text{PO})$ se recorre a frecuencias menores con respecto a la del ligante L (1201 cm^{-1}), apareciendo alrededor de 1134 – 1155 cm^{-1} para la serie de complejos $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, y en un intervalo de 1149 – 1154 cm^{-1} para la serie con el ligante auxiliar. Es importante destacar que en los espectros de ambas series de complejos se observan unos pequeños hombros cercanos a 1185 cm^{-1} . Estas señales pueden ser atribuidas a un grupo fosforilo no coordinado, sugiriendo una coordinación asimétrica de L. También se identifican un par de nuevas bandas en el lejano IR que se atribuyen a vibraciones $\nu_{\text{Ln-O}}$ o $\nu_{\text{Ln-N}}$ ^{38,39} (Figura 17)

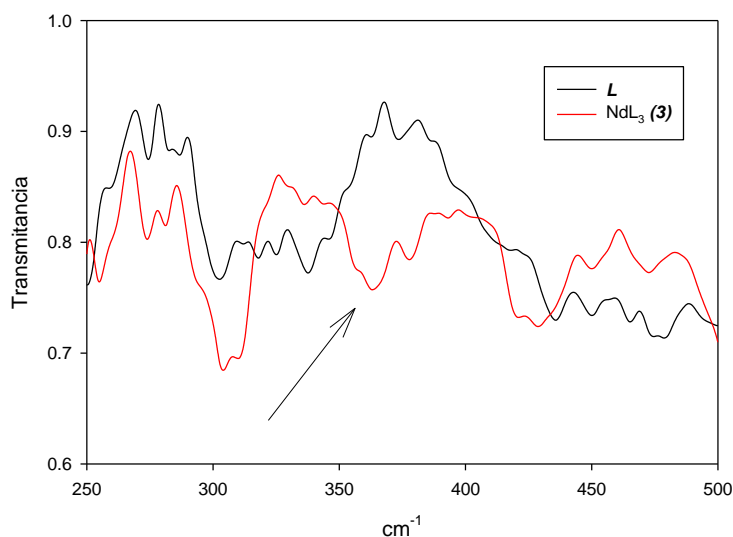


Figura 17. IR de L y NdL₃ (**3**).

Con la finalidad de observar mejor las nuevas bandas que aparecen en el lejano IR, se realizaron estudios de Raman. No obstante, no se logró definir ninguna de estas señales debido a la luminiscencia presentada por todos los complejos como se observa en las Figuras 18, y 19.

Los espectros Raman obtenidos al irradiar la muestra con un láser He-Ne (632.8 nm, 1.96 eV) muestran algunas señales importantes para los complejos de la serie sin ligante auxiliar. Estas señales se atribuyen a modos de vibración propios del ligante L (ν C-H_{arom}, 3066 y 1600-1010 cm⁻¹). Los compuestos Sm (**4**), Eu (**6**) y Er (**8**) presentan ya efectos importantes de fotoluminiscencia, por lo no se puede apreciar señal alguna (Figura 18 y 19 a). Similar a los casos anteriores, las señales propias de los ligantes no se aprecian bien para todos los complejos LnL₃F·nH₂O debido a su fuerte

fotoluminiscencia (Figura 19 b). Sin embargo, es interesante observar tres bandas ($\sim 1000\text{ cm}^{-1}$) correspondientes a vibraciones del ligante triazólico en los complejos de La **(9)**, Ce **(10)**, Nd **(11)**, Sm **(12)**, Gd **(13)** y Er **(16)**; mientras que la banda más intensa que presenta la 1,10-fenantrolina (1400 cm^{-1}) no se aprecia en estos casos (Figura 18). La diferencia tan significativa en la forma de los espectros de la 1,10-fenantrolina libre y los complejos sugiere la coordinación del ligante auxiliar a los centros metálicos.

Otro aspecto que se rescata de estos estudios en estado sólido es que en los espectros de fotoluminiscencia de los complejos de Nd **(3)** y **(11)** se observa claramente una señal en 847 nm (Figura 19 a y b). Una señal en la misma longitud de onda se identifica en los estudios de luminiscencia en solución para el complejo **(11)** de neodimio con el ligante auxiliar (Sección 4.4). Entonces, esta banda, que se atribuye a la transición del Nd(III): ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$, se conserva tanto en estado sólido como en solución, característica importante para una posible aplicación de estos compuestos.

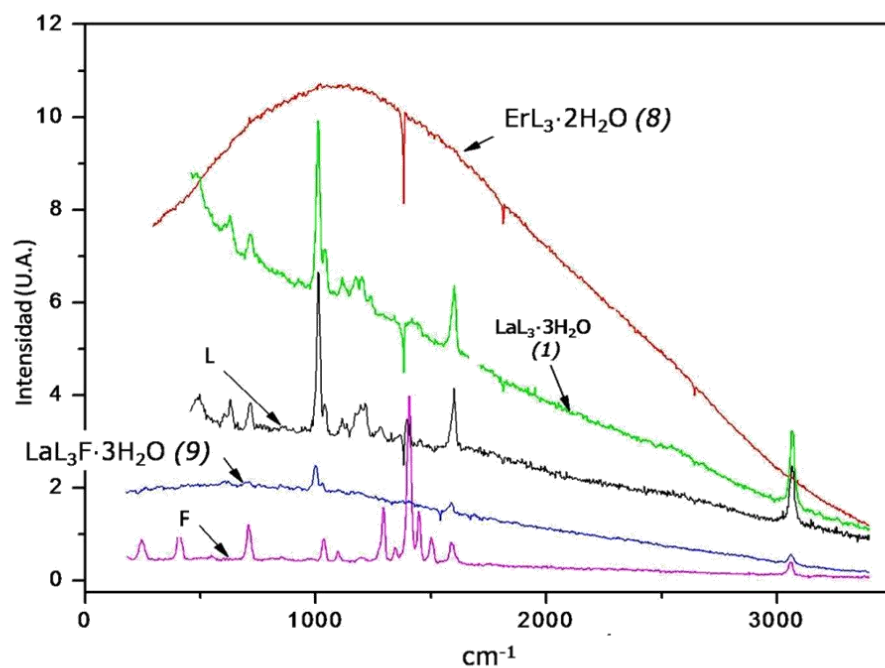
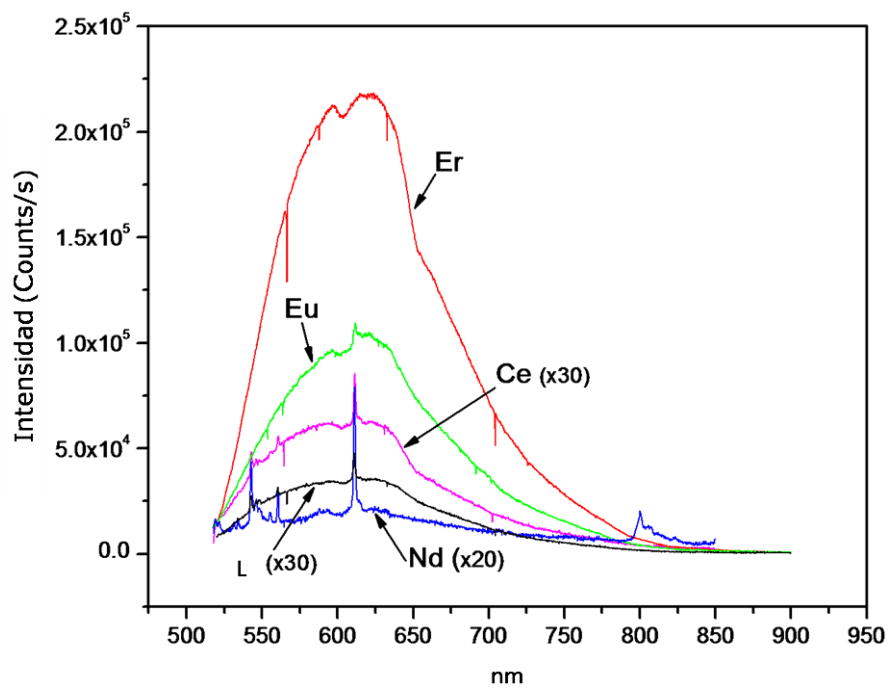
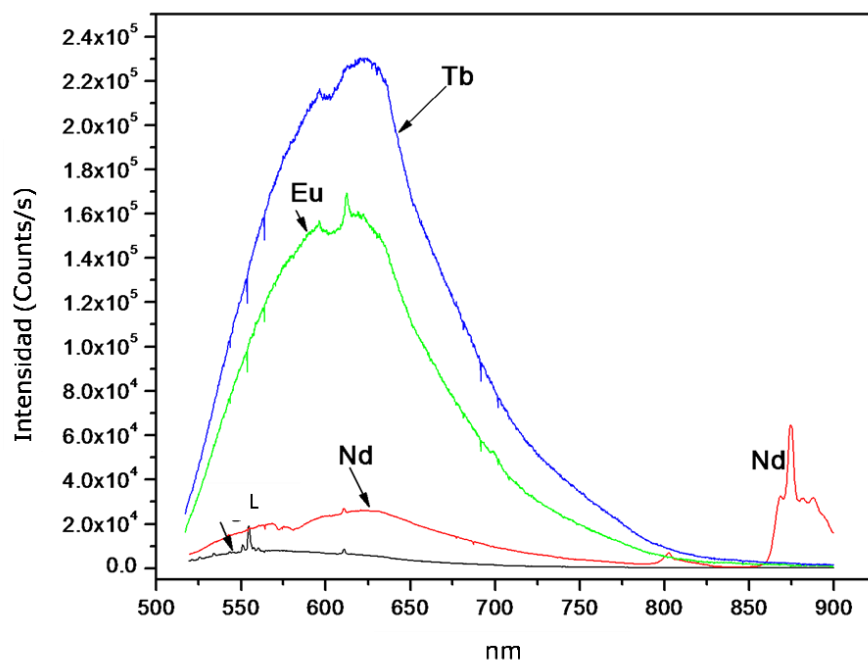


Figura 18. Espectros Raman representativos para las series de complejos $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ y $\text{LnL}_3\text{F} \cdot n\text{H}_2\text{O}$



a)



b)

Figura 19. Fotoluminiscencia de $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (a) y $\text{LnL}_3\text{F} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (b) de los lantánidos indicados

4.4 Espectroscopía de absorción UV-visible

Los espectros de absorción de la serie de complejos sin fenantrolina presentan dos máximos iguales a los del ligante (λ_1 267 nm, λ_2 274 nm); mientras que los espectros de la serie LnL_3F cambian ligeramente: aparece otro máximo de absorción en 294 nm (Figura 20). El hecho de que los espectros de absorción de los complejos y el de ligante L no cambien significativamente no es extraño. Los iones $\text{Ln}(\text{III})$ libres suelen absorber muy poca luz ($\epsilon \sim 5\text{-}10 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)³⁷, así que, como se mencionó en la

introducción, el objetivo de coordinar a las antenas a iones lantánidos es que estos lleven a cabo el proceso de absorción de luz y, en este caso, eso se ha cumplido satisfactoriamente.

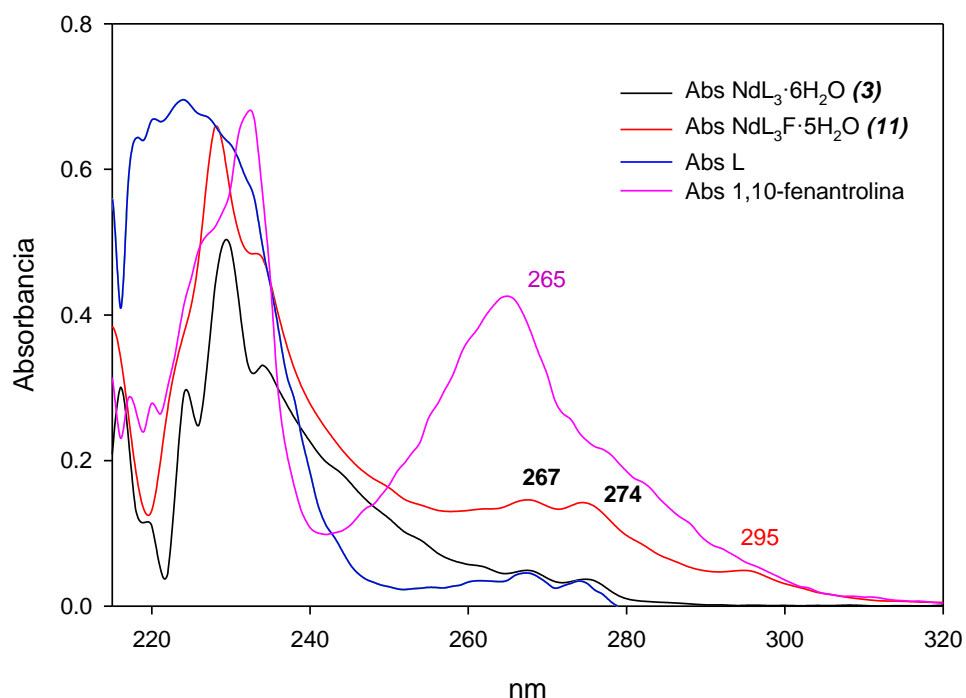


Figura 20. Espectros de absorción de complejos de neodimio (**3**, **11**); ligante L y 1,10-fenantrolina (normalizados)

Al observar los datos de los coeficientes de absorción molar de los complejos (sección experimental), se nota claramente que la incorporación de la 1,10-fenantrolina no sólo provocó la aparición de un otro máximo de absorción, sino que estos valores aumentaron considerablemente para las longitudes de onda 267 y 274 nm. A continuación, se presenta una tabla con

los coeficientes de absorptividad molar de los complejos de Nd **(3, 11)**; Eu **(6, 14)** y Tb **(7, 15)**; ya que éstos fueron los complejos que presentaron propiedades luminiscentes en solución. Los datos de los demás complejos se encuentran en sección experimental.

Complejo	ϵ ($M^{-1}\cdot cm^{-1}$)	ϵ ($M^{-1}\cdot cm^{-1}$)	ϵ ($M^{-1}\cdot cm^{-1}$)
	$\lambda = 267$ nm	$\lambda = 274$ nm	$\lambda = 295$ nm
NdL ₃ ·6H ₂ O (3)	12600	10040	-
NdL ₃ F·5H ₂ O (11)	74780	78840	27820
EuL ₃ ·4H ₂ O (6)	29450	21900	-
EuL ₃ F·2H ₂ O (14)	105710	93720	26870
TbL ₃ ·6H ₂ O (7)	24180	32280	-
TbL ₃ F·4H ₂ O (15)	66510	57510	16350

Tabla 3. Coeficientes de absorptividad molar de complejos de Nd **(3, 11)**; Eu **(6, 14)** y Tb **(7, 15)**.

4.5 Estudios de Emisión Estática

Se realizaron espectros de emisión de los complejos lantánidos y sólo en cinco compuestos se identificaron transiciones electrónicas propias de los iones Ln(III). Estos complejos son los dos con europio (**6**, **14**), terbio (**7,15**) y el de neodimio perteneciente a la serie con fenantrolina (**11**). A continuación se presentan los espectros de emisión de estos cinco complejos.

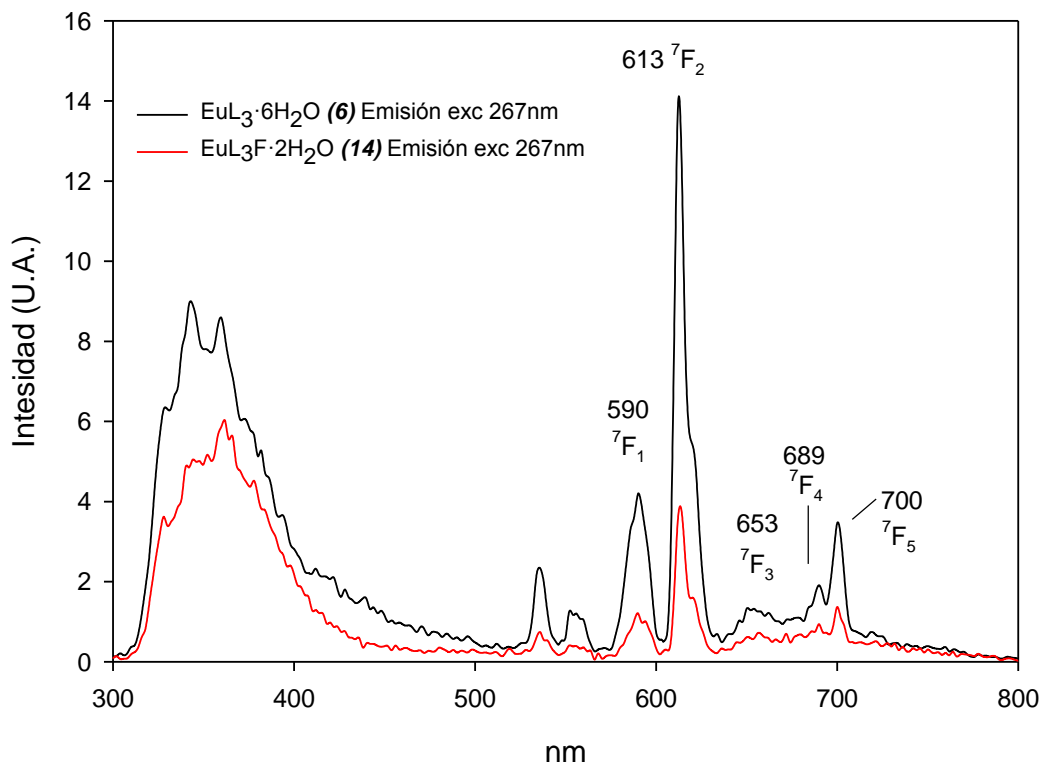


Figura 21. Espectro de emisión de complejos de europio **6**, **14** (10^{-5} M) excitando en 267 nm.

λ emisión (nm)	Transiciones electrónicas Eu(III)
590	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$
613	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$
654	$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$
690	$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$
700	$^5D_0 \rightarrow ^7F_5$

Tabla 4. Transiciones electrónicas observadas en espectros de emisión de complejos con europio **6** y **14**.

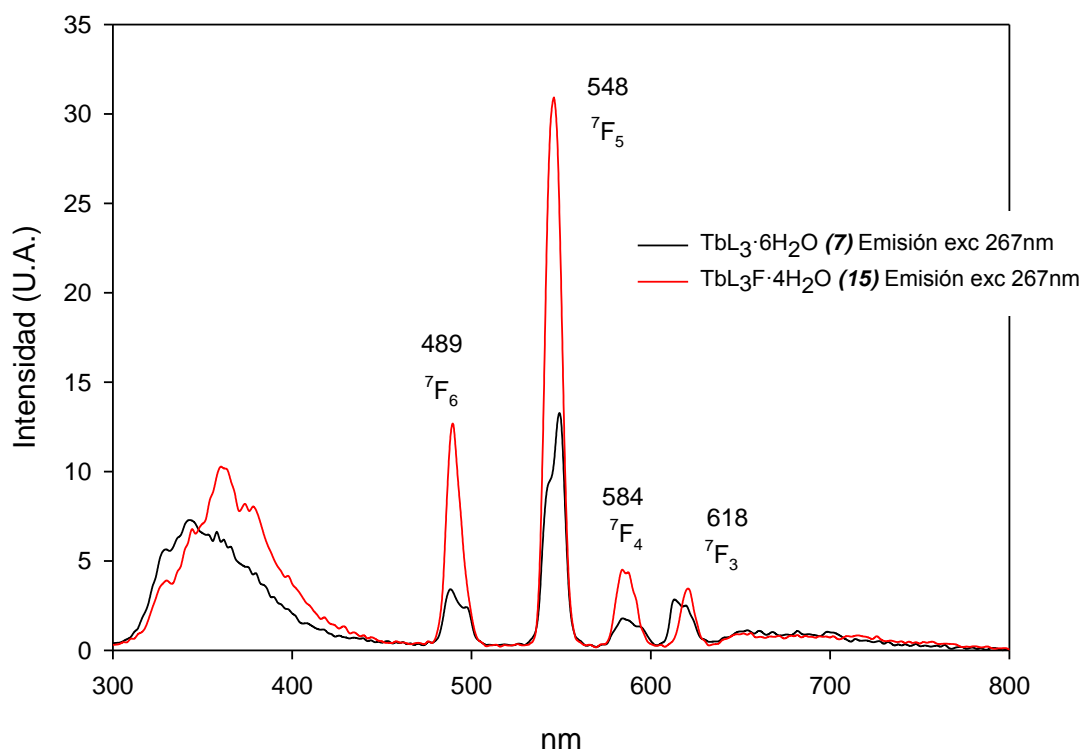


Figura 22. Espectro de emisión de complejos de terbio **7**, **15** (10^{-5} M) excitando en 267 nm.

λ emisión (nm)	Transiciones electrónicas Tb(III)
490	$^5D_4 \rightarrow ^7F_6$
458	$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$
684	$^5D_4 \rightarrow ^7F_4$
618	$^5D_4 \rightarrow ^7F_3$

Tabla 5. Transiciones electrónicas observadas en espectros de emisión de complejos con terbio **7 y 15**.

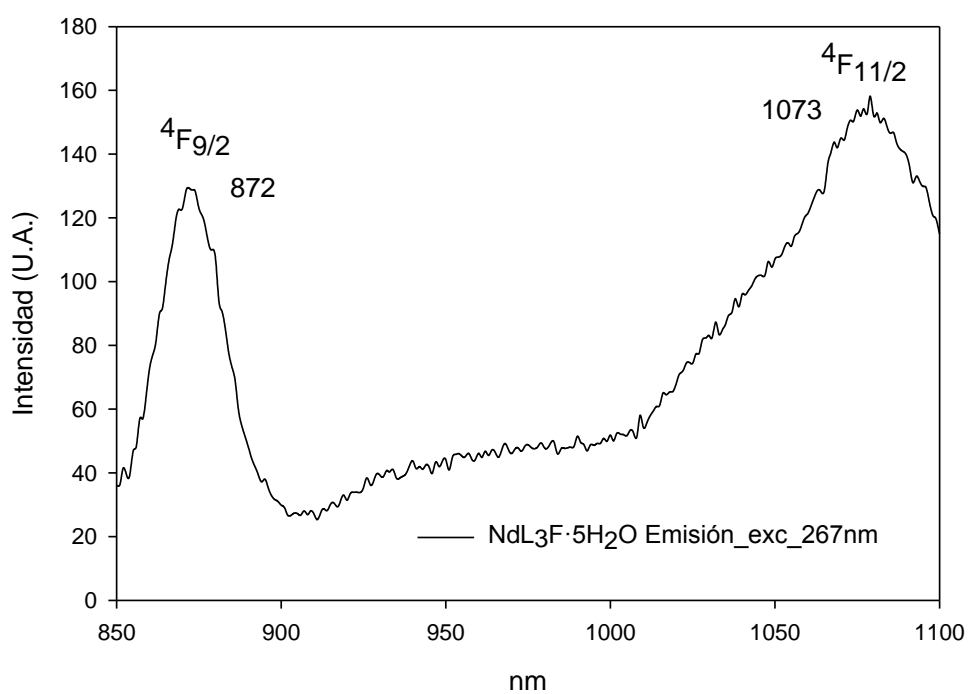


Figura 23. Espectro de emisión de **11** NdL₃F·5H₂O (10^{-5} M) excitando a 267 nm.

λ emisión (nm)	Transiciones electrónicas de Nd(III)
872	${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$
1073	${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4F_{11/2}$

Tabla 6. Transiciones electrónicas observadas en espectros de emisión de complejos con neodimio **11**.

Todos los espectros de emisión presentados en este trabajo se realizaron a una longitud de onda de excitación de 267 nm, ya que así se obtenían las emisiones características de los iones lantánidos más intensas y resueltas. La emisión de los complejos con europio presentan una banda ancha atribuida a la emisión de los ligantes y otras cinco bandas angostas correspondientes a las transiciones electrónicas del Eu(III) (Ver Figura 21 y Tabla 4). El complejo **14** $\text{EuL}_3\text{F}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ presenta bandas de emisión más intensas que el complejo sin ligante auxiliar a la misma concentración. Por otro lado, los espectros de los complejos de terbio presentan también una banda ancha a menor longitud de onda atribuida a la emisión de los ligantes. En este caso, se observan cuatro emisiones características del ion Tb(III) (Ver Figura 22 y Tabla 5). Al igual que en el caso de los complejos con europio, el complejo **15** $\text{TbL}_3\text{F}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ emite con mayor intensidad que el **7** $\text{TbL}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a la misma concentración. Por último, la Figura 23 muestra la emisión del complejo **11** $\text{NdL}_3\text{F}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$. El espectro de emisión completo

muestra la emisión de los ligantes, sin embargo en la figura presentada sólo se observan dos bandas atribuidas a las transiciones del Nd(III) (Tabla 6). En el caso de este último complejo, fue menos evidente la emisión del metal; a diferencia de los otros cuatro complejos, fue necesario incrementar la intensidad de la lámpara y *slit* del fluorímetro para que se pudieran definir mejor estas dos señales.

La forma de comprobar que las bandas de emisión observadas realmente son propias de los complejos es realizando experimentos de excitación detectando a cualquier banda de emisión observada. El resultado debe ser muy parecido a lo que fue el espectro de absorción del complejo. La Figura 24 muestra la excitación detectando a 872 nm del complejo de neodimio con fenantrolina y su espectro de absorción normalizado. Se observa que la excitación está ligeramente recorrida con respecto al espectro de absorción, esto se debe principalmente a que el equipo no está bien ajustado. También se puede deber a que las antenas no son tan eficientes en el proceso de transferencia de energía al centro metálico. Sin embargo, es claro el parecido entre los dos espectros. Estos experimentos se realizaron para los cinco compuestos detectando en todas las bandas de emisión con resultados similares a los mostrados en la Figura 24. Al observar que los espectros de absorción y excitación tienen la misma forma comprueba que existe una transferencia de energía del ligante al metal (Efecto Antena).

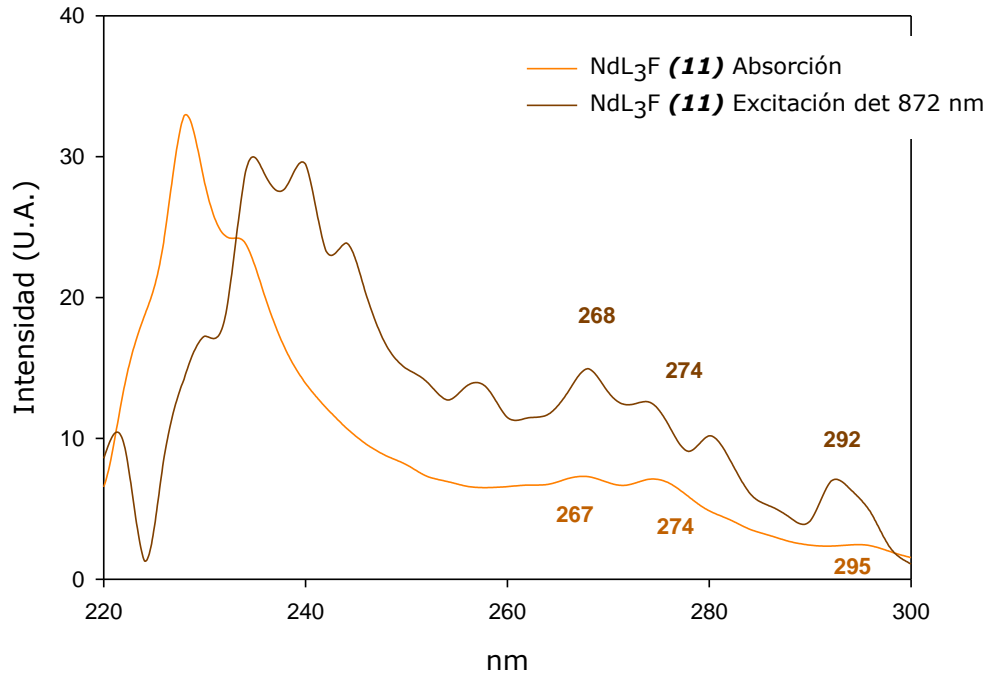


Figura 24. Espectro de absorción y excitación detectando a 872 nm del complejo **11** NdL₃F (10^{-5} M).

El hecho de que los compuestos de Eu(III) y Tb(III) con ligante auxiliar emitan con mayor intensidad estando a la misma concentración que los de la serie LnL₃ sugiere que la incorporación de la 1,10-fenantrolina promueve la luminiscencia de estos compuestos lantánidos. Para poder asegurar esto, se determinaron los rendimientos cuánticos de fluorescencia de esos complejos.

El término rendimiento cuántico de fluorescencia indica qué tan eficiente es un proceso fluorescente, es decir, es la proporción entre los fotones emitidos y los absorbidos de una molécula. Este resultado depende del disolvente en que se realice el experimento. Además se requiere un estándar que tenga a

su vez un rendimiento cuántico grande y que absorba cerca de donde lo hace la molécula a medir. En este caso, la referencia que se utiliza es el p-terfenilo. Éste tiene un máximo de absorción en 290 nm y un rendimiento cuántico en metanol de 0.85. La ecuación con la cual se calcula el rendimiento cuántico de los complejos lantánidos **6, 7, 11, 14 y 15** es:

$$\Phi_{e_x} = (A_s/A_x)(F_x/F_s)(n_x/n_s)^2 \Phi_{e_s} \quad \text{Ecuación. (4)}$$

Donde:

- X Denota el compuesto a medir
- S Denota el estándar utilizado
- A Es la absorbancia a la longitud de onda de excitación
- F Es el área bajo la curva de la señal de emisión
- N Es el índice de refracción del disolvente utilizado
- Φ_e Es el rendimiento cuántico de emisión

Los experimentos se llevaron a cabo en CH₂Cl₂ y, como se mencionó anteriormente, la longitud de onda de excitación que se eligió es 267 nm. La Tabla 7 muestra los resultados de estos complejos.

Complejo	Φ_e (CH ₂ Cl ₂)	Complejo	Φ_e
NdL ₃ F · 4H ₂ O (11)	0.005	-	
EuL ₃ · 4H ₂ O (6)	0.0076	Eu[1] pH=4 (H ₂ O)	0.011
EuL ₃ F · 2H ₂ O (14)	0.0084	Eu[2] pH=10 (H ₂ O)	0.0039
		Eu(tpip) ⁵⁰ (MeCN)	0.013
TbL ₃ · 6H ₂ O (7)	0.0089	Tb[1] pH=4 (H ₂ O)	0.0017
TbL ₃ F · 4H ₂ O (15)	0.0145	Tb[2] pH=10 (H ₂ O)	0.035
		Eu(tpip) ^{49,50} (MeCN)	0.14; 0.20

Tabla 7. Rendimientos cuánticos de emisión de complejos **6**, **14** Eu(III); **7**, **15** Tb(III); **11** Nd(III); Eu[1,2]; Tb[1,2]⁵¹; Eu(tpip)⁵⁰ y Tb(tpip)^{49,50}

De los resultados presentados en la Tabla 7 se puede inferir que los complejos con fenantrolina presentan un aumento en el rendimiento cuántico con respecto a los que no la tienen, coincidiendo con las intensidades de los espectros antes presentados. En general, los complejos de terbio son los que más luminescen y, el que menos, es el de neodimio.

Comparando los resultados de rendimientos cuánticos de **6, 14** Eu(III) y **7, 15** Tb(III) con de los complejos $\text{Ln}(\text{tpip})_3$ ^{23,49,50} que emplean un ligante tipo P(O)NP(O) similar al utilizado en este proyecto (Figura 25 a), se observa que los complejos **6** Eu(III) y **7** Tb(III) presentan valores considerablemente menores; sobre todo en el caso de los complejos de Tb(III). En lo personal, considero que los valores de rendimiento cuántico de los complejos tipo $\text{Ln}(\text{tpip})_3$ son poco confiables. Las referencias donde se obtienen estos resultados no reportan el método que siguieron para el cálculo de estos datos y tampoco reportan la caracterización completa de los complejos. Sin embargo es importante hacer la comparación por la gran similitud de los sistemas.

Por otro lado, también se comparan con los resultados de rendimientos cuánticos de complejos de Eu(III) y Tb(III) que se utilizan como eficientes marcadores biológicos⁵¹ (Figura 25 b, c, d, e). En la Tabla 7 se observa que los valores de rendimientos cuánticos de los complejos **6,14** Eu(III) son mayores a los de Eu[2]⁵¹; así como también **7, 14** Tb(III) tienen valores más altos que Tb[1]⁵¹. Es muy importante resaltar que, aunque los compuestos **6,14** Eu(III) y **7, 14** Tb(III) tienen valores más altos que los marcadores biológicos Eu [2] y Tb [1], éstos no son más eficientes, simplemente por el hecho de que los experimentos de luminiscencia de los marcadores biológicos son en agua y los aquí reportados son en CH_2Cl_2 . Si los experimentos se hicieran en agua, estos valores de rendimientos serían

mucho menores. Es interesante notar que los rendimientos cuánticos de complejos lantánidos no necesariamente deben ser muy altos para tener alguna aplicación, como lo muestran los ejemplos de los marcadores biológicos. Es claro que los complejos LnL_3 y LnL_3F no tienen potencial para aplicaciones que involucren sistemas biológicos porque no son solubles en agua, pero pueden funcionar en otro tipo de aplicaciones que no tengan este requisito.

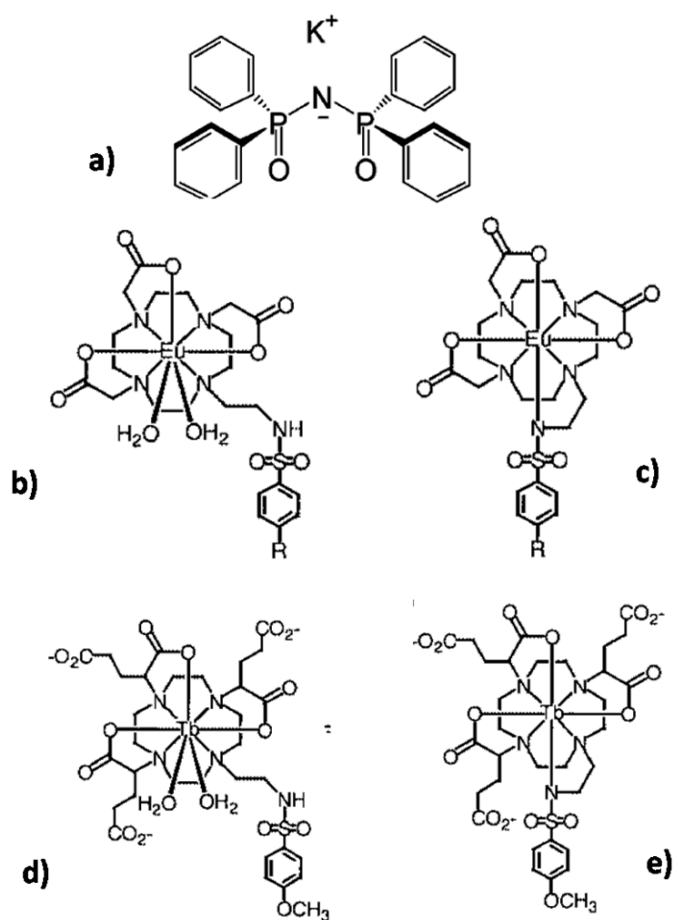


Figura 25. a) $\text{K}(\text{tpip})$ ^{23, 49, 50}; b) $\text{Eu}[1]$ ⁵¹; c) $\text{Eu}[2]$ ⁵¹ d) $\text{Tb}[1]$ ⁵¹; e) $\text{Tb}[2]$ ⁵¹

En el capítulo 1, se mencionó que hay reportes en la literatura donde correlacionan las diferencias de energía entre el estado triplete excitado del ligante y el estado 5D_4 del Tb(III) con los rendimientos cuánticos de emisión de los complejos con este centro metálico. Letva *et al*⁴⁸ reportaron que si la diferencia de energía era del orden de 1850 cm^{-1} , los rendimientos cuánticos de esos complejos iban de 0.12 a 0.58. Mientras que si esta diferencia energética era menor a 1850 cm^{-1} , los rendimientos cuánticos caían drásticamente a valores menores de 0.01. En el caso de los complejos de Tb **7** y **15**, los rendimientos cuánticos de emisión son de 0.0089 y 0.0145 respectivamente, sugiriendo que la diferencia de energía entre los estados excitados del ligante con el 5D_4 del Tb(III) es menor que 1850 cm^{-1} . De acuerdo con este grupo de investigación, esta diferencia energética entre estados es poca, y proponen que una de las razones por la que los rendimientos cuánticos son tan pequeños en estos casos es porque el centro metálico puede estar regresando parte de la energía transferida a la antena⁴⁸, desactivando la luminiscencia de los complejos. Esto es sólo una propuesta, para confirmarlo se tendrían que realizar diferentes estudios del mecanismo de transferencia de energía más complicados involucrando espectroscopía láser.

No obstante, lo que sí se puede asegurar es que las propiedades luminiscentes de los compuestos aquí reportados se ven, en cierto grado, desactivadas debido a la transferencia de energía de forma no radiativa a los

modos de vibración O-H de las moléculas de agua o disolvente de cristalización o coordinación de los complejos (identificadas en el análisis elemental, espectrometría de masas, análisis termogravimétrico y Rayos-X). De hecho, la incorporación de la 1,10-fenantrolina ayudó a bloquear sitios de coordinación a moléculas de disolvente presentándose un aumento en los valores de rendimientos cuánticos en los complejos con ligante auxiliar. Sin embargo, estos complejos todavía presentan moléculas de agua de cristalización que pueden estar contribuyendo en una ligera desactivación de su luminiscencia.

A pesar de la desactivación de la luminiscencia de los complejos reportados por moléculas de disolvente, es importante destacar que todos los resultados se obtuvieron a partir de estudios realizados en CH_2Cl_2 no deuterado, probando que el ligante triazólico y la 1,10-fenantrolina funcionan como buenas antenas.

4.6 Estudios de emisión dinámica

En la sección anterior se presentaron los resultados de emisión estática. Ahora se presentan los resultados de emisión en un periodo de tiempo con el fin de conocer cuánto dura la emisión de los complejos. Los experimentos se realizaron cada 0.01 ms por 50 ms excitando en las diferentes longitudes de

onda de absorción de los complejos y detectando cada una de sus emisiones a diferentes concentraciones. Se realizaron todos estos experimentos para verificar que las constantes de decaimiento no fueran diferentes al cambiar las condiciones, ya que si lo fueran los resultados no serían válidos. Esto es porque las curvas de decaimiento de luminiscencia son de tipo exponencial (Ec. 5), es decir siguen una cinética de primer orden, por lo que la constante sólo depende del tiempo⁻¹ y no de la longitud de onda de excitación, detección y concentración.

$$y = y_0 e^{-(kx)} \quad \text{Ecuación (5)}$$

Donde:

- Y es la intensidad relativa
- y_0 es la intensidad relativa a tiempo cero
- k es la constante de decaimiento exponencial
- x es el tiempo (ms)

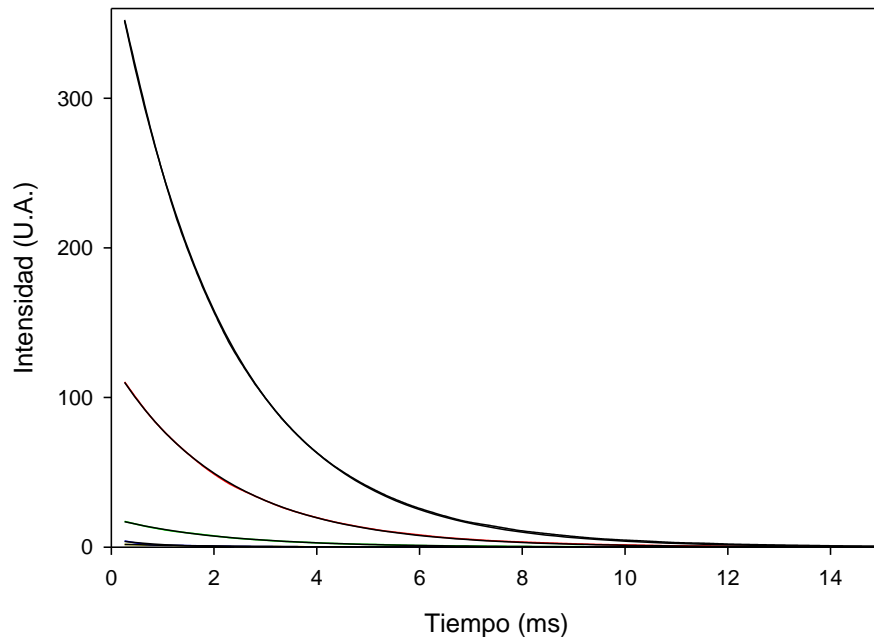


Figura 26. Curvas de decaimiento de luminiscencia de EuL₃·4H₂O (**6**) a cuatro concentraciones diferentes (10^{-4} – 10^{-7} M).

En la Figura 26 se observa cómo a diferentes concentraciones, las curvas de decaimiento de luminiscencia ajustan muy bien a una caída exponencial y normalizan todas a la de mayor intensidad. Los otros cuatro complejos también presentan este comportamiento. A continuación se presentan las curvas de cada compuesto luminiscente.

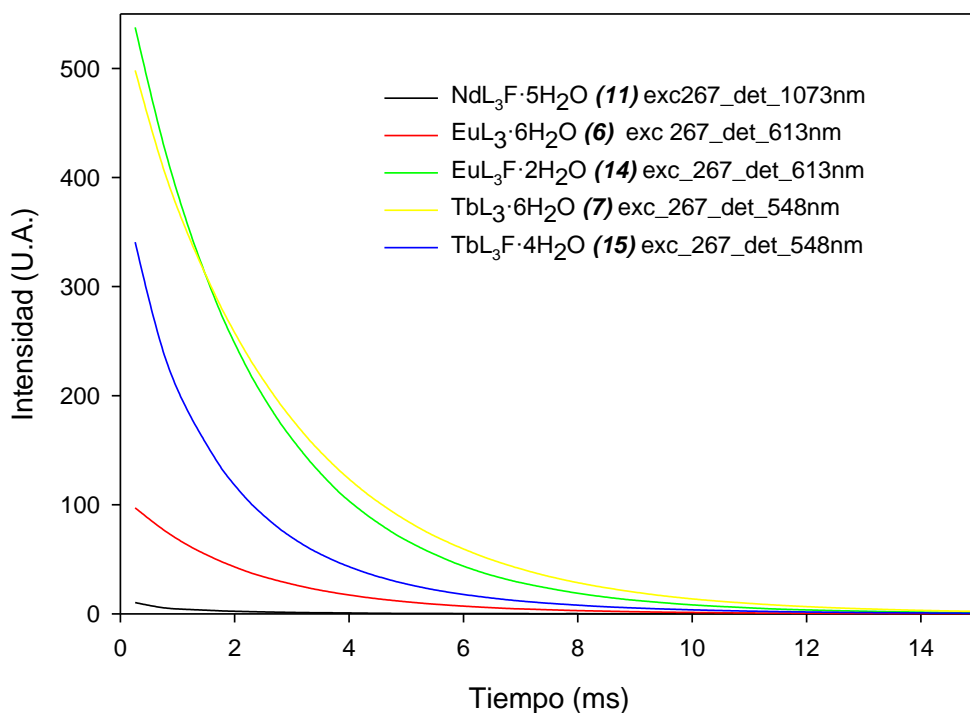


Figura 27. Curvas de decaimiento de luminiscencia de los complejos **6**, **7**, **11**, **14** y **15** (10^{-5} M).

Complejo	λ_{exc} (nm)	λ_{det} (nm)	τ (ms)
NdL ₃ F ·4H ₂ O (11)	267	1076	1.25±0.0112
EuL ₃ ·4H ₂ O (6)	267	613	2.16±0.0007
EuL ₃ F ·2H ₂ O (14)	267	613	1.58±0.0005
TbL ₃ ·6H ₂ O (7)	267	548	2.69±0.0006
TbL ₃ F·4H ₂ O (15)	267	548	1.75±0.0057

Tabla 8. Tiempos de decaimiento de luminiscencia de complejos **6**, **7**, **11**, **14** y **15**.

En la tabla anterior podemos ver que los complejos de la serie LnL₃F presentan una disminución de casi la mitad del tiempo de luminiscencia con respecto a los de la otra serie. Esto era de esperarse, ya que la incorporación de la 1,10-fenantrolina distorsiona más la geometría del complejo y, como se mencionó en la introducción, una mayor distorsión de la geometría provoca que el efecto de campo cristalino sea mayor, por tanto hace que un mayor número de transiciones electrónicas sean ahora permitidas por las reglas de selección. Al ser ahora permitidas, estas transiciones ocurren de manera más rápida. Otra posible contribución a la disminución de los tiempos de vida de los complejos LnL₃F es la misma fenantrolina. Los estados vibracionales de los enlaces C-H de la 1,10-fenantrolina pueden estar siendo excitados.

En acorde con los rendimientos cuánticos, los complejos de terbio son los que tienen mayores tiempos de decaimiento, mientras que el de neodimio es el que más rápido decae. Entonces, lo que la 1,10-fenantrolina hace es promover la luminiscencia de los complejos, pero por tiempos más cortos.

Sistemas muy similares (LnTpip)²³ presentan tiempos de vida del orden de μ s mientras que los aquí reportados son mil veces más lentos, por lo que se ha logrado aumentar las propiedades luminiscentes de este tipo de sistemas.

Al igual que con los rendimientos cuánticos, se compraran los tiempos de vida obtenidos con los de cuatro ejemplos de marcadores biológicos (Figura

25). Eu [1]⁵¹ y Eu[2]⁵¹ tienen tiempos de vida de 0.43 y 0.7 ms respectivamente; mientras que los marcadores Tb[1] 1.1 ms y Tb[2] 2.2 ms. Los tiempos de decaimiento de luminiscencia de los complejos **6**, **7**, **11**, **14** y **15** son más largos que los de estos complejos lantánidos utilizados como marcadores biológicos. Esto confirma que los complejos lantánidos sintetizados en este trabajo son sistemas luminiscentes bastante eficientes.

4.7 Espectrometría de masas

La espectrometría de masas de los complejos se realizó con la técnica de electrospay (ESI) en acetonitrilo. Los espectros de ambas series de complejos muestran dos fragmentos importantes: el ion molecular $[M+1]^+$ y el ion molecular más dos moléculas de agua $[M+2H_2O\pm H]^+$. En la serie de complejos con 1,10-fenantrolina también se identifican los fragmentos $[M-F]^+$, $[M-L-H]^+$; confirmándose así, la coordinación de L y la 1,10-fenantrolina al centro metálico en solución. Todas las señales exhiben el patrón de distribución isotópica esperado.

4.8 Análisis Termogravimétrico (ATG)

En general, los iones lantánidos tienen mucha afinidad por átomos donadores duros como el oxígeno, por lo que es común que los complejos con este tipo de metales se encuentren hidratados. Con el objetivo de cuantificar e identificar el tipo de moléculas de agua presentes en los compuestos se realizaron los ATG's. En ambas series de complejos se identificaron pérdidas atribuidas a moléculas de agua en dos intervalos de temperaturas (Tabla 9); el primero entre 40-140 °C, y el segundo entre 180-280 °C. Las moléculas de agua identificadas en el primer intervalo corresponden al tipo de hidratación, mientras que las identificadas en el segundo intervalo de temperatura pueden ser de dos tipos: de coordinación o aguas formando fuertes puentes de hidrógeno con un grupo PO libre. Este análisis también indica que todos los complejos presentan procesos de descomposición cerca de los 400 °C, de modo que se pueden considerar como termoestables.

Complejo	40-140 °C	180-280 °C	Complejo	40-140 °C	180-280 °C
LaL ₃ ·3H ₂ O (1)	3	1	LaL ₃ F·3H ₂ O (9)	3	-
CeL ₃ ·6H ₂ O (2)	5	-	CeL ₃ F·5H ₂ O (10)	4	-
NdL ₃ ·6H ₂ O (3)	4	1	NdL ₃ F·5H ₂ O (11)	1	8
SmL ₃ ·7H ₂ O (4)	5	1	SmL ₃ F·5H ₂ O (12)	3	9
GdL ₃ ·4H ₂ O (5)	4	1	GdL ₃ F·3H ₂ O (13)	3	-
EuL ₃ ·6H ₂ O (6)	6	-	EuL ₃ F·2H ₂ O (14)	2	-
TbL ₃ ·4H ₂ O (7)	4	-	TbL ₃ F·4H ₂ O (15)	2	6
ErL ₃ ·2H ₂ O (8)	4	1	ErL ₃ F·7H ₂ O (16)	3	2

Tabla 9. Número de moléculas de agua en los dos intervalos de temperatura de los compuestos **1-16**.

Se observa que la serie de complejos LnL₃ tienen de 3 a 6 moléculas de agua de cristalización, mientras que sólo una molécula de coordinación o formando puentes de hidrógeno. En el caso de la serie LnL₃F disminuye el número de aguas de cristalización (4-1); pero en el intervalo de temperatura 180-280 °C, aumenta demasiado el número de moléculas de agua en los

compuestos **11**, **12**, **15** y **16** con respecto a los compuestos de la serie LnL₃, mientras que no se identifican pérdidas de peso en los compuestos **9**, **10**, **13** y **14**. Debido a que la coordinación del ligante auxiliar se ha comprobado por diversas espectroscopías y porque en estos estudios no se observa el patrón de descomposición de la 1,10-fenantrolina alrededor de 180 °C, se propone que las moléculas de agua identificadas en este segundo intervalo de temperatura en los complejos **11**, **12**, **15** y **16** están formando fuertes puentes de hidrógeno con un grupo PO libre.

4.9 Resonancia magnética nuclear (RMN)

A pesar de las propiedades paramagnéticas de los complejos lantánidos sintetizados, se obtuvieron espectros de resonancia ¹H y ³¹P RMN para casi todos los complejos¹. Ambas series de complejos presentan las señales correspondientes a los protones aromáticos de L (7 - 8 ppm) y 1,10-fenantrolina (9 - 8 ppm) en el caso de la serie LnL₃F (ver sección experimental). Debido al paramagnetismo de los iones lantánidos, estas bandas son anchas. Por otro lado, en RMN ³¹P se observan dos bandas, una alrededor de 17 ppm y otra con un desplazamiento dependiente del metal.

¹ Los compuestos paramagnéticos suelen ser difíciles de estudiar por RMN porque un electrón desapareado, al tener un momento magnético mayor que el del núcleo, provoca que el tiempo de relajación longitudinal de los núcleos sea menor. Tiempos de relajación cortos provocan que las señales de resonancia se ensanchen⁵³.

Estos resultados sugieren una posible coordinación asimétrica de L en disolución, tal como se propone con los estudios de IR en estado sólido.

Complejo	δ (ppm)	Complejo	δ (ppm)
LaL ₃ ·3H ₂ O (1)	26	LaL ₃ F·3H ₂ O (9)	26
SmL ₃ ·7H ₂ O (4)		SmL ₃ F·5H ₂ O (12)	
CeL ₃ ·6H ₂ O (2)	50	CeL ₃ F·5H ₂ O (10)	50
NdL ₃ ·6H ₂ O (3)	104	NdL ₃ F·5H ₂ O (11)	100
EuL ₃ ·6H ₂ O (6)	-70	EuL ₃ F·2H ₂ O (14)	-83
TbL ₃ ·4H ₂ O (7)	-160	TbL ₃ F·4H ₂ O (15)	-153

Tabla 10. Desplazamientos químicos de segunda señal de RMN ³¹P para los compuestos LnL₃ y LnL₃F.

No se pudo obtener señal alguna para los compuestos de gadolinio **5**, **13** y erbio **8**, **16**. La señal que aparece en 17 ppm en todos los complejos se atribuye al fósforo de un grupo PO libre, ya que este desplazamiento es muy cercano al de la señal que aparece en el ligante libre (21.4 ppm) en el mismo disolvente. La segunda señal (Tabla 10) se atribuye al grupo PO coordinado a un ion lantánido. Los complejos con neodimio (**3**, **11**) son los que presentan esta señal en campos más bajos, mientras que los complejos de europio y terbio (**6**, **7**, **14**, **15**) a campos más altos. Estos valores de

desplazamiento químico están dentro de los intervalos reportados en la literatura³⁹. Los complejos que presentan poco desplazamiento son los de lantano (**1, 9**) y samario (**4, 12**). Adicionalmente, se realizaron experimentos a altas temperaturas con el objetivo de estudiar la dinámica de estas señales (Figura 28). Se observó que a partir de 50 °C, las señales empiezan a colapsar; a 70 °C se observa una sola señal en 24 ppm para el $\text{LaL}_3\text{F}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Estos resultados indican la existencia de equilibrios dinámicos en el modo de coordinación del fósforo más rápidos que el tiempo de resolución del equipo de RMN.

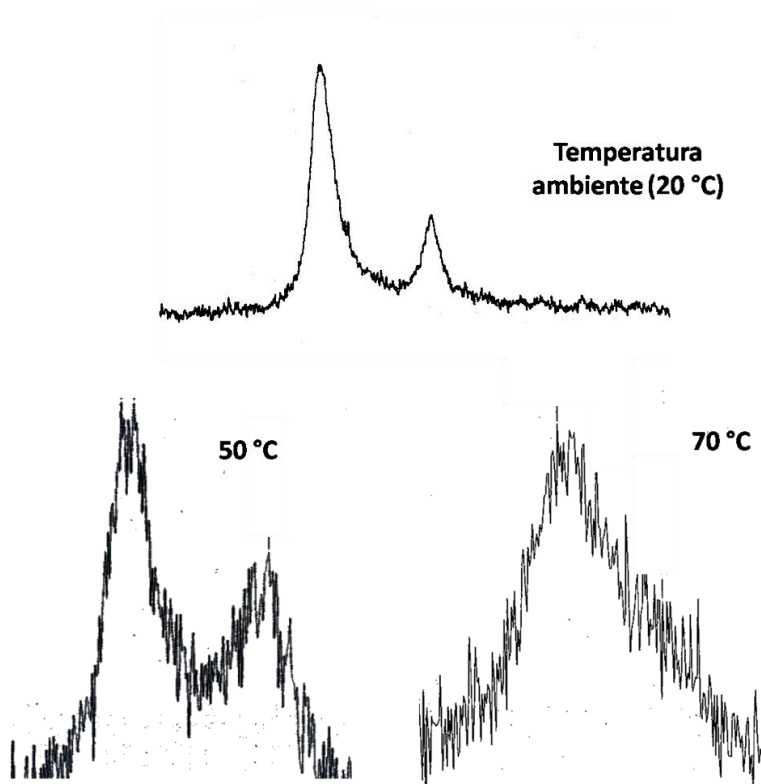


Figura 28. Señales de RMN ³¹P de complejo **9** LaL_3F a temperatura ambiente, 50°C y 70°C.

4.10 Difracción de Rayos-X

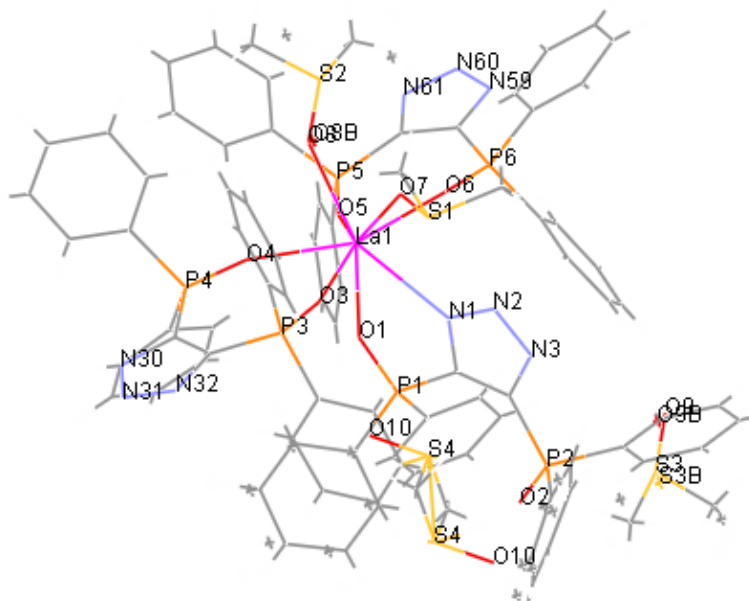
Los cristales de cinco complejos de la serie LnL_3 (La **(1)**, Ce **(2)**, Nd **(3)**, Sm **(4)**, and Gd **(5)**) se analizaron por difracción de Rayos-X de monocristal. En todos los casos la cristalización se llevó a cabo en DMSO. Las estructuras cristalinas consisten en moléculas discretas del tipo $\text{LnL}_3(\text{DMSO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. En todas las estructuras, dos ligantes L se encuentran coordinados de forma simétrica a los iones lantánidos formando dos anillos de siete miembros, mientras que un tercer ligante se coordina al centro metálico de forma asimétrica, es decir por medio de un oxígeno y de un átomo de nitrógeno (N1) del anillo triazólico formando así un anillo de cinco miembros. Esto coincide con los resultados observados en estado sólido con la espectroscopía de infrarrojo, así como, en solución con la resonancia magnética nuclear de ^{31}P . También se observa la coordinación de dos moléculas de disolvente (DMSO) (Figura 29). El número de coordinación de los iones lantánidos $\text{Ln}(\text{III})$ es de ocho. La geometría del complejo puede ser descrita como un dodecaedro trigonal distorsionado, en el cual las moléculas de DMSO ocupan posiciones adyacentes. A partir del hecho de que las moléculas de disolvente se encontraran en esta posición, surgió la idea de incorporar a un ligante auxiliar que ocupara estos espacios dentro de la esfera de coordinación y así poder aumentar las propiedades luminiscentes de estos complejos, ya que la presencia de disolvente desactiva las propiedades ópticas de este tipo de complejos. También es importante

notar, que la estructura de $\text{LaL}_3(\text{DMSO})_2 \cdot 1.5\text{DMSO}$ descrita en este trabajo es diferente a la reportada anteriormente por Trofimenko de $\text{LaL}_3(\text{DMF})_2$, la cual presenta tres ligantes L unidos al centro metálico por medio de los dos oxígenos (forma simétrica).³²

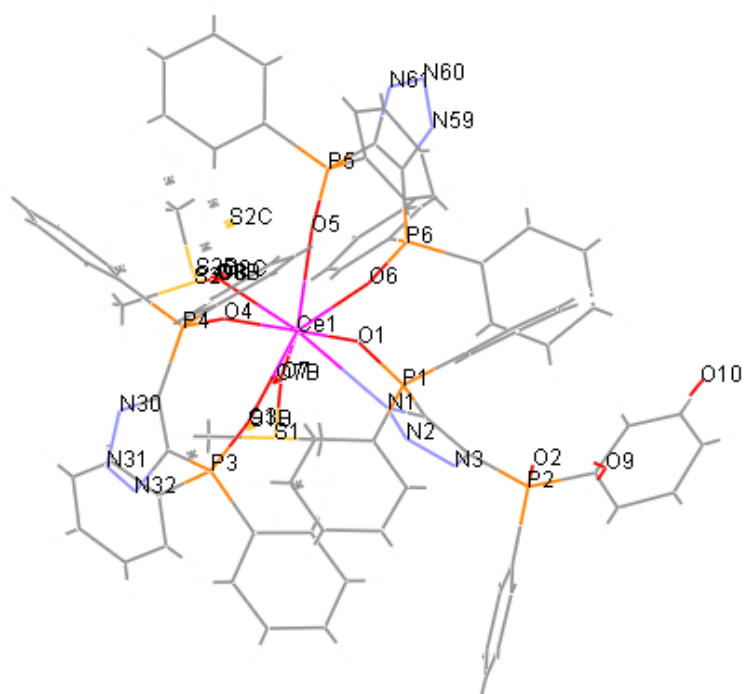
Por otro lado, la contracción lantánida es evidente en las distancias de enlace Ln-X (X=O, N) (Tabla 11), ya que se observa una ligera disminución de estos valores al avanzar de lantano (2.501 (4) Å) a gadolinio (2.359 (5) Å). Es importante mencionar que las distancias de enlace Ln-O (DMSO) (promedio 2.466 Å) y las Ln-O (L) (promedio 2.422 Å) son muy parecidas. Adicionalmente, las distancias P-O se encuentran en el intervalo 1.486(5) - 1.509(5) Å. Estos datos son comparables con otros derivados de lantánidos semejantes previamente reportados como $[\text{Nd}(\text{N}(\Phi_2\text{PO})_2)_3]$,²³ $[\text{Ln}(\text{CH}_2(\Phi_2\text{PO})_2)_2(\text{NO}_3)_3]$ ²⁵ y $[\text{La}(\Phi_3\text{PO})_4(\text{NO}_3)_3] \cdot \text{Me}_2\text{CO}$.³⁰ Sin embargo, los ángulos de mordida O-Ln-O de estos complejos son menores comparados con los $[\text{UO}_2\text{L}_2(\text{DMF})]$ ³² y con aquéllos que tienen ligantes del tipo $\text{CH}_2(\Phi_2\text{PO})_2$ ²⁵

El grupo fosforilo libre presenta distancias de enlace que van de 1.465(5) a 1.485(5) Å. Es importante mencionar que estas distancias son más grandes que las del óxido de trimetilfosfina (1.44 Å)⁴¹ y que el pentóxido de fósforo (1.43 Å)⁴². Esto puede deberse a la influencia de puentes de hidrógeno O-H...O=P que se forman entre el grupo PO libre y moléculas de agua de cristalización. Las distancias de enlace de este grupo PO también son

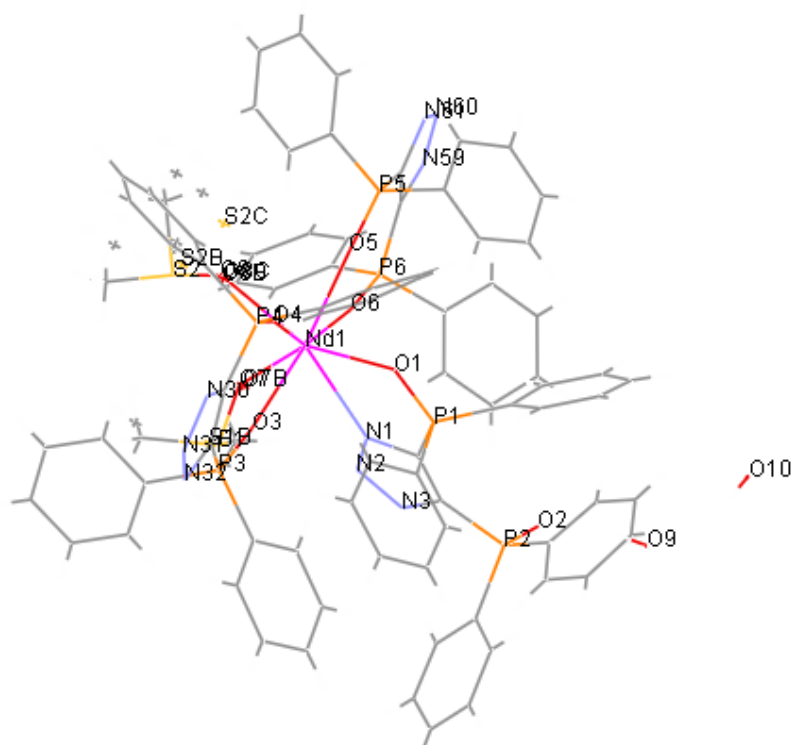
comparables con complejos que contienen el mismo ligante y que tienen este P-O no coordinado: $\text{Me}_2\text{In}(\text{O},\text{N},\text{N-L})_2$ (1.480(6) Å)³³ y $[\text{CoL}_2\text{py}_2]\cdot 2\text{py}$ (1.497(2) Å).³² Las distancias de los puentes de hidrógeno O-H...O=P encontradas (2.773 -2.793 Å) son menores que la suma de los radios de van der Waals del oxígeno y caen dentro de los intervalos anteriormente reportados para puentes de hidrógeno^{25,43}. Estos no son los únicos puentes de hidrógeno que se forman, también están los del tipo O-H...O, los cuales se dan entre las moléculas de agua de cristalización unidas al grupo PO libre.



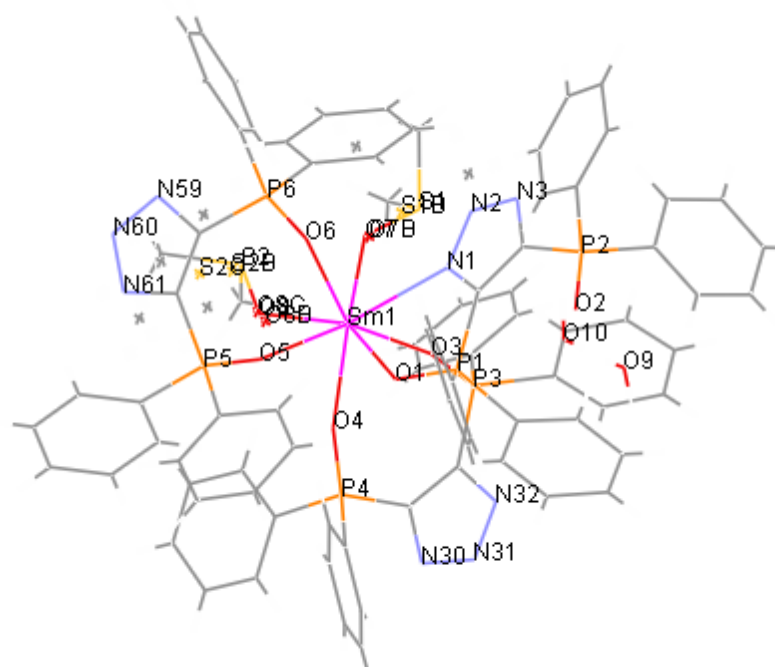
(1)



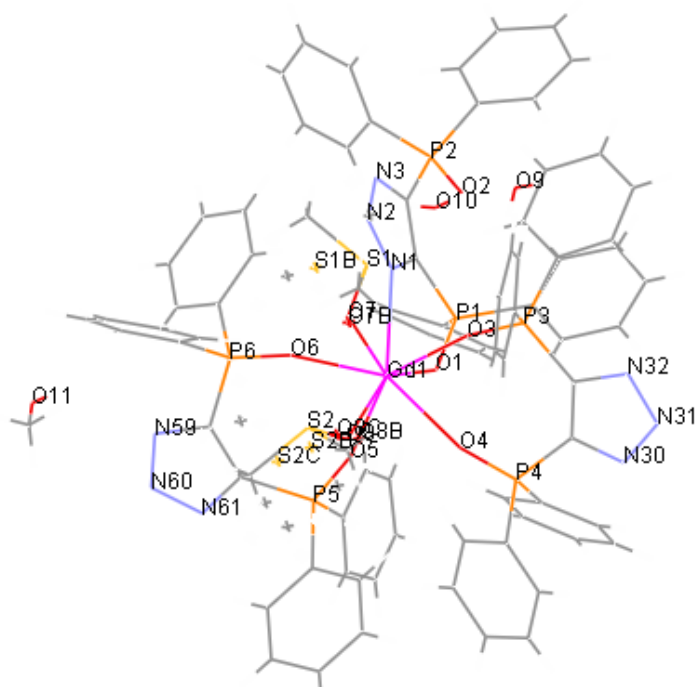
(2)



(3)



4)



5)

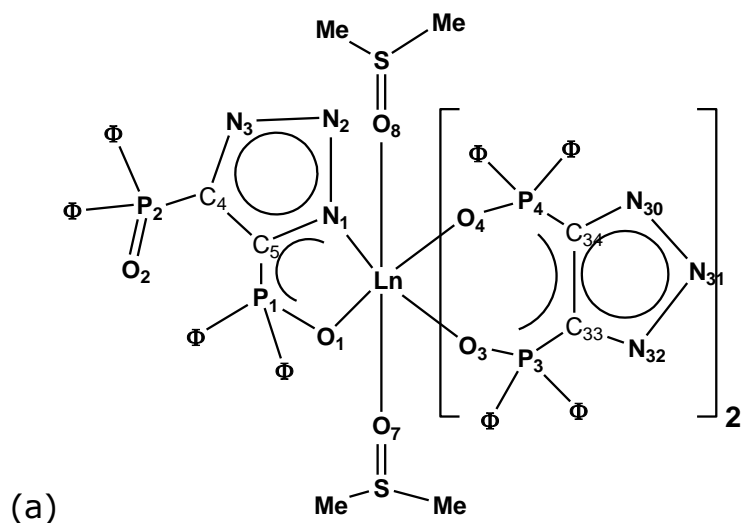


Figura 29. Estructura de complejos **1** (La), **2** (Ce), **3** Nd, **4** (Sm), **5** (Gd) y (a) numeración de los diferentes átomos que forman los complejos.

En la Figura 29a se pone la carga deslocalizada en los anillos porque las distancias de enlace tienen valores intermedios entre enlaces sencillos y dobles promedio reportados en la literatura (C-C 1.54 Å; C=C 1.34 Å; C-N 1,47 Å; C=N 1.28 Å; N-N 1.45 Å; N=N 1.23 Å)⁵². Además las distancias entre los átomos que forman los anillos son más o menos del mismo orden indicando esto también que hay deslocalización electrónica.

A continuación se presentan distancias y ángulos de enlace de las estructuras de rayos-X de los compuestos (**1-5**).

Complejo	[LaL ₃ (DMSO) ₂] ⁺	[CeL ₃ (DMSO) ₂] ⁺	[NdL ₃ (DMSO) ₂] ⁺	[SmL ₃ (DMSO) ₂] ⁺	[GdL ₃ (DMSO) ₂] ⁺
	3/2DMSO	·2H ₂ O	2H ₂ O	2H ₂ O	2H ₂ O/MeOH
Ln1-N1	2.728(5)	2.739(5)	2.687(6)	2.688(5)	2.681(5)
Ln1-O1	2.490(4)	2.460(4)	2.435(5)	2.401(4)	2.371(4)
Ln1-O3	2.467(4)	2.459(4)	2.450(5)	2.406(5)	2.354(5)
Ln1-O4	2.501(4)	2.439(4)	2.426(5)	2.384(5)	2.378(5)
Ln1-O5	2.465(4)	2.453(4)	2.423(5)	2.406(4)	2.374(5)
Ln1-O6	2.450(4)	2.430(5)	2.406(6)	2.378(5)	2.359(5)
Ln1-O7	2.517(5)	2.471(4)	2.43(3)	2.413(7)	2.385(7)
Ln1-O8	2.499(8)	2.51(1)	2.51(2)	2.49(2)	2.44(2)
P1-O1	1.495(4)	1.504(4)	1.496(5)	1.500(5)	1.506(5)
P1-C5	1.790(6)	1.785(7)	1.790(9)	1.794(7)	1.778(7)
P2-O2	1.483(5)	1.469(5)	1.481(6)	1.465(5)	1.467(5)
P3-O3	1.503(5)	1.489(5)	1.495(6)	1.488(5)	1.506(5)
P4-O4	1.490(5)	1.499(5)	1.490(6)	1.509(5)	1.487(5)
P5-O5	1.498(4)	1.487(4)	1.508(6)	1.484(5)	1.492(5)
P6-O6	1.490(5)	1.486(5)	1.506(6)	1.493(5)	1.486(5)
N1-C5	1.355(8)	1.353(7)	1.347(8)	1.340(8)	1.348(7)
N2-N1	1.328(7)	1.333(6)	1.359(8)	1.343(7)	1.342(6)
N2-N3	1.328(8)	1.336(6)	1.351(8)	1.355(6)	1.323(6)
N3-C4	1.356(9)	1.349(9)	1.360(1)	1.343(9)	1.364(9)
C4-C5	1.40(1)	1.394(8)	1.410(1)	1.407(8)	1.393(7)
O1-Ln1-N1	64.0(1)	64.2(1)	64.6(2)	64.9(2)	65.7(2)
O3-Ln1-O4	69.4(1)	69.4(2)	69.4(8)	69.9(2)	70.3(2)
O5-Ln1-O6	71.4(1)	70.3(1)	70.5(2)	70.8(2)	71.3(2)
N1-Ln1-O3	76.4(2)	78.3(2)	78.4(2)	77.9(2)	77.4(2)
N1-Ln1-O4	132.0(2)	130.0(2)	130.5(2)	130.8(2)	130.7(2)
N1-Ln1-O5	118.3(2)	122.2(2)	122.4(2)	122.9(2)	122.6(2)
N1-Ln1-O6	74.8(2)	75.4(2)	75.3(2)	75.1(2)	74.9(2)
N1-Ln1-O7	78.4(2)	76.7(2)	77.9(8)	76.9(3)	76.5(3)
N1-Ln1-O8	149.3(3)	146.1(8)	146.4(9)	146.1(7)	147.2(7)
O1-Ln1-O3	87.7(2)	91.4(2)	91.5(2)	91.3(2)	90.7(2)

O1-Ln1-O4	81.7(2)	79.3(2)	79.3(2)	79.6(2)	78.3(2)
O1-Ln1-O5	73.6(1)	76.6(1)	76.5(2)	76.6(2)	76.3(2)
O1-Ln1-O6	100.8(2)	98.4(1)	98.8(2)	98.8(2)	100.2(2)
O1-Ln1-O7	141.4(2)	140.3(2)	141.5(9)	141.3(3)	141.5(3)
O1-Ln1-O8	145.7(5)	149.2(8)	148.4(9)	148.4(7)	146.6(7)
O3-Ln1-O5	145.1(1)	145.4(2)	145.3(2)	145.5(2)	146.0(2)
O3-Ln1-O6	142.3(1)	144.2(1)	144.2(2)	143.6(1)	142.6(1)
O3-Ln1-O7	74.9(2)	73.4(2)	72.0(9)	74.1(3)	73.9(4)
O3-Ln1-O8	105.5(8)	99.9(7)	100.5(7)	100.9(6)	101.5(5)
O4-Ln1-O5	78.8(1)	76.6(1)	76.4(2)	76.1(1)	76.3(1)
O4-Ln1-O6	147.9(2)	146.3(2)	146.2(2)	146.3(2)	146.9(2)
O4-Ln1-O7	121.5(2)	125.4(2)	123.1(8)	125.2(3)	125.7(4)
O4-Ln1-O8	74.1(4)	78.1(7)	77.8(8)	77.6(7)	76.9(6)
O5-Ln1-O7	136.6(2)	134.6(2)	135.3(9)	133.6(3)	133.9(3)
O5-Ln1-O8	78.1(7)	78.0(8)	77.2(8)	76.9(7)	76.4(6)
O6-Ln1-O7	76.0(2)	77.2(2)	79.0(8)	76.3(3)	75.5(4)
O6-Ln1-O8	87.9(6)	89.1(7)	88.6(7)	88.6(6)	88.9(6)
O7-Ln1-O8	72.8(5)	70.5(8)	70.0(1)	70.3(7)	71.9(7)
C5-N1-Ln1	124.2(4)	122.5(4)	123.1(5)	123.0(4)	121.6(4)
P1-O1-Ln1	130.4(2)	131.1(2)	131.1(3)	131.3(3)	131.1(2)
P3-O3-Ln1	165.8(3)	166.6(3)	167.0(4)	167.3(3)	167.6(3)
P4-O4-Ln1	162.8(3)	166.0(3)	166.0(4)	165.6(3)	165.4(3)
P5-O5-Ln1	159.4(3)	166.0(3)	166.2(3)	166.6(3)	165.8(3)
P6-O6-Ln1	161.4(3)	166.0(3)	166.6(4)	165.9(3)	165.7(3)

Tabla 11. Distancias de enlace [\AA] y ángulos de enlace [$^\circ$] selectos de **1**·(3.5 DMSO)^a, **2-4**·(2DMSO, 2H₂O), and **5**·(2DMSO, 2H₂O, MeOH)

Capítulo 5. Conclusiones

- Se obtuvieron dos series de complejos lantánidos con interesantes propiedades luminiscentes tanto en solución como en estado sólido comprobando que el ligante 4,5-bis(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazol resultó ser una antena exitosa.
- Las estructuras de Rayos-X de los complejos de la serie $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (**1-5**) muestran la coordinación de dos ligantes L de forma simétrica por medio de los oxígenos (O-O), mientras que el tercero lo hace de manera asimétrica por medio de un oxígeno y de un nitrógeno del anillo triazólico. La esfera de coordinación es completada por dos moléculas de disolvente en posición *cis*.
- La coordinación asimétrica de L también fue identificada en disolución por RMN ^{31}P y en estado sólido por medio de la espectroscopía de infrarrojo.
- No se obtuvieron cristales adecuados para la determinación de las estructuras de los complejos LnL_3F , sin embargo, se comprobó la coordinación del ligante auxiliar en la caracterización de los complejos por medio de las técnicas espectroscópicas utilizadas.
- Con base en los resultados del análisis elemental y termogravimétrico, en general, se identificó una disminución del número de moléculas de agua de coordinación en los complejos LnL_3F con respecto a los LnL_3 . Luego entonces, se puede decir que ligante

auxiliar 1,10-fenantrolina cumplió el objetivo de bloquear sitios de coordinación de los centros metálicos a moléculas de disolvente.

- Gracias a la exclusión de moléculas de disolvente de la esfera de coordinación, se observó un evidente aumento de la luminiscencia en los complejos $\text{LnL}_3\text{F}\cdot n\text{H}_2\text{O}$.
- De acuerdo a los resultados de rendimiento cuántico y tiempos de vida de luminiscencia, los complejos de terbio son los que más luminescen haciéndolo en periodos más largos que los complejos de europio y el de neodimio con ligante auxiliar.
- En general, en los estudios de luminiscencia en estado sólido de ambas series de complejos no se identifican bien las señales. No obstante, los espectros Raman de los complejos de neodimio **3** y **11** muestran una señal en 847 nm que también se identifica en el espectro de emisión del complejo **11** en solución.
- Debido a las intensas emisiones en el cercano infrarrojo de los complejos de neodimio **3** y **11**, éstos pueden funcionar exitosamente como materiales importantes en el desarrollo de las telecomunicaciones.
- Los complejos de **14** Eu(III) y **15** Tb(III), por sus brillantes emisiones rojas y verdes, tienen gran potencial como materiales para los

microtubos de las pantallas de televisión que generan las diferentes tonalidades de colores.

- También se pueden aprovechar los desplazamientos químicos presentados por los complejos de cerio, neodimio, europio y terbio para ser utilizados como agentes de desplazamiento en resonancia magnética nuclear.
- Por último, se ha pensado en la posibilidad de utilizar a los complejos de europio y terbio interactuando de forma supramolecular con capas de nanopartículas de oro modificadas con el mismo ligante triazólico, pero con átomos de azufre en lugar de oxígeno, como sensores de organofosfatos (pesticidas).

Es importante señalar que este proyecto no finaliza aquí. Se han logrado sintetizar dos series de complejos lantánidos con gran potencial, pero queda la parte más difícil, la cual es darles seguimiento para que en un futuro realmente se utilicen.

Referencias

- 1 Mao, J-G. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1493.
- 2 Kido, J., Okamoto. Y. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2357.
- 3 Yam, V.W.W., Lo, K.K.W. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *184*, 157.
- 4 Bünzli, J. C. G. *J. Alloys Compd.* **2006**, *408–412*, 934.
- 5 Werts, Martinus H.V. *Sci. Prog.* **2005**, *88*, 101.
- 6 Mikami, K., Terada, M., Matsuzawa, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3554.
- 7 Aspinall, H. C. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1807.
- 8 Ishikawa, N., Sugita, M., Ishikawa, T., Koshihara, S., Kaizu, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8694.
- 9 Auzel, F. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 139.
- 10 Parker, D. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *205*, 109.
- 11 Comby, S.; Bünzli, J.-C. G. *Lanthanide Near-Infrared Luminescence in Molecular Probes and Devices*. In *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*; Gschneidner, K. A., Jr., Bünzli, J.-C. G., Pecharsky, V. K., Eds.; Elsevier Science B.V.: Amsterdam, 2007.

12 *Metal Ions in Biological Systems: The Lanthanides and their Interrelations with Biosystems*. Sigel, A., Sigel, H Eds.; Frontis Media S.A., Marcel Dekker.Inc, NewYork, 2003.

13 Tsukube, H., Shinoda, S., Tamiaki, H. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 226, 227.

14 Binnemans, K., Görller-Walrand, C. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 2303.

15 Suárez, S., Mamula, O., Imbert, D., Piguet, C., Bünzli, J.-C.G. *Chem. Commun.* **2003**, 1226.

16 Van Deun, R., Moors, D., De Fre,B.,. Binnemans, K. *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 1520.

17 Liu, W., Jiao, T., Liu, Q., Minyu, T., Wang, H., Wang, L. *J. Am. Chem.Soc.* **2004**, 126, 2280.

18 Bünzli, J.-C.G., Piguet, C. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 1897.

19 Kim, H. J., Lee, J. E., Kim, Y. S. Park, N. G. *Opt. Mater.* **2002**, 21, 181.

20 Mato-Iglesias, M., Rodríguez-Blas, T., Platas-Iglesias, C., Starck, M., Kadjane, P., Ziessel, R., Charbonniere L. *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 1507.

21 Silvestru, C., Drake, J. E. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 223, 117.

22 Christou, V., Salata, O.V., Ly, Q., Capecchi, S., Bailey, N.J., Cowley, A., Chippindale, A.M., *Synth. Metals*, **2000**, *111*, 7.

23 Bassett, A., Van Deun, R., Nockermann, P., Glover, P. B., Kariuki, M. B., Van Hecke, K., Van Meervelt, L., Pikramenou, Z. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6140.

24 Pietraszkiewicz, M., Karpiuk, J., Staniszewski, K. *J. Alloys Compd.* **2002**, *341*, 267.

25 Kim, Y. K., Livinghouse, T., Horino, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9560.

26 Lees, A. M. J.; Platt, A. W. G. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4673.

27 Spichal, Z., Necas, M., Pinkas, J., Novosad, J. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2776.

28 Paine, R. T., Bond, E. M., Parveen, S., Donhart, N., Duesler, E. N., Smith, K. A., Nöth, H. *Inorg. Chem.* **2000**, *41*, 444.

29 Hill, N. J., Levason, W., Popham, M. C., Reid, G., Webster, M. *Polyhedron* **2002**, *21*, 445.

30 Gan, X. Rapko, B M., Duesler, E. N., Binyamin, I., Paine, R. T., Hay B. P. *Polyhedron* **2005**, *24*, 469.

31 Levason, W., Newman, E. H., Webster, M. *Polyhedron* **2000**, *19*, 2697.

- 32 Liable-Sands, L. M.; Trofimenko, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 3321.
- 33 Moya-Cabrera, M., Jancik, V., Castro, R. A., Herbst-Irmer, R., Roesky, H. W. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5167.
- 34 SMART (Version 5.625), SAINT-Plus (Version 6.23C), Bruker-AXS, Madison, Wisconsin, USA, 2000.
- 35 Sheldrick, G. M. SADABS, Version 2004-1. University of Göttingen, Germany, Bruker-AXS, Madison, Wisconsin, USA. 2005.
- 36 Sheldrick, G.M. *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112.
- 37 Cotton, S. *Lanthanide and Actinide Chemistry*. John Wiley & Sons Ltd, England, 2006.
- 38 Pretsch, E., Simon, W., Seibl, J., Clerc, T. *Tables of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds*. Springer-Verlag, Berlin, 1989.
- 39 Emsley, J., Hall, D. *Chemistry of phosphorous*. Harper Collins Publishers, London, 1976.
40. Lin-Vien, D, Colthup, N.B., Fateley, W.G., Grasselli, J.G. *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*. Academic Press, San Diego, 1991.

- 41 Wang, H. K. *Acta Chem. Scand.* **1965**, 19, 879.
- 42 Chandrasekhar, V.; Azhakar, R. *Cryst. Eng. Comm.* **2005**, 7, 346.
- 43 Chandrasekhar, V., Azhakar, R., Bickley, J.F., Steiner, A. *Cryst. Growth Des.* **2006**, 6, 910.
- 44 Hasegawa, Y., Wada, Y., Yanagida, S. *J. Photochemistry and Photobiology* **2004**, 5, 183.
- 45 Rascón, F. *Influencia del tamaño del radio iónico de los lantánidos sobre el modo de coordinación del ligante 4,5-bis (difenilfosfinoil)-1,2,3,-triazol.* Tesis de Licenciatura, UNAM. México, 2005.
- 46 Friedman, Jr., H., Choppin, G., Feuerbocherz, D. *J. Chem. Educ.* **1967**, 41, 7.
- 47 Atkins, P., de Paula, J. *Atkins Química Física.* Editorial Médica Panamericana, Madrid, 2006.
- 48 Døssing, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1425–1434
- 49 Christou, V., Salata O., Ly, T., Capecchi, S., Bailey, N., Cowely, A., Chippindale, A. *Synthetic Metals.* **2000**, 111-112, 7-10.
- 50 Magennis, S., Parsons, S., Corval, A., Woolins, D., Pikramenou, Z. *Chem. Commun.*, **1999**, 61-62.
- 51 Lowe, M., Parker, D. *Chem. Commun.*, **2000**, 707–708.
- 52 Petrucci, R., Hardwood, W., Herring, G., *Química General.* Prentice Hall, Madrid, 2003.

53 Günther, H., *NMR Spectroscopy. Basic Principles, Concepts, and Applications in Chemistry*. John Wiley & Sons Ltd, England, 1994.

54 Thibon, A., Pierre, V. *Anal Bioanal Chem* **(2009)** 394:107–120

55 Correa-Ascencio, M., Galván-Miranda, E., Rasón-Cruz, F., Jiménez-Sandoval, O., Jiménez-Sandoval, S., Cea-Olivares, R., Jancik, V., Toscano, A., García-Montalvo, V. *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 4109–4116.

Índice de compuestos

Compuesto	Clave	Compuesto	Clave
$\text{LaL}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	(1)	$\text{LaL}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	(9)
$\text{CeL}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	(2)	$\text{CeL}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	(10)
$\text{NdL}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	(3)	$\text{NdL}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	(11)
$\text{SmL}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	(4)	$\text{SmL}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	(12)
$\text{GdL}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	(5)	$\text{GdL}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	(13)
$\text{EuL}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	(6)	$\text{EuL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(14)
$\text{TbL}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	(7)	$\text{TbL}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	(15)
$\text{ErL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(8)	$\text{ErL}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	(16)

Índice de Figuras

Figura 1. Ligante 4,5-bis(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazol (L= 4,5-($\Phi_2\text{P}(\text{O})$) ₂ Tz; Tz = triazol)	4
Figura 2. Ubicación de lantánidos en la tabla periódica ⁵	6
Figura 3. Parte radial de las funciones de onda hidrogenoides para los orbitales 4f, 5d y 6s del Cerio ⁴⁶	7
Figura 4. Niveles energéticos de Eu(III) con seis electrones en orbitales 4f. ⁵	8
Figura 5. Estados energéticos de iones lantánidos Ln(III) ⁴⁴	12
Figura 6. a) Representación de orbitales <i>gerade</i> (g) y <i>ungerade</i> (u).b) Alteración de la simetría de un complejo por una vibración asimétrica. ⁴⁷	13
Figura 7. Ejemplos de antenas ⁴⁸	15
Figura 8. Efecto antena ⁵	16
Figura 9. Transición no radiativa de estado excitado $^4\text{F}_{3/2}$ de Nd(III) a los estados vibracionales de una cierta matriz. ⁴⁴	18
Figura 10. Diagrama de transición radiativa y no radiativa (<i>Cross Relaxation</i>) para el caso de Nd(III) ⁴⁴	19

Figura 11. Ejemplo de sensores lantánidos cuya función de respuesta está en función de equilibrios tipo: a) óxido-reducción b) ácido base	20
Figura 12. Ejemplo de complejo β -cetónico de terbio	21
Figura 13. Magnevist	21
Figura 14. Reacción para obtener la serie de complejos $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	30
Figura 15. Reacción para obtener serie de complejos $\text{LnL}_3\text{F} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	34
Figura 16. Detección de emisión roja de complejo Eu (14) y verde de complejo Tb (15) al irradiar a los complejos con luz UV	41
Figura 17. IR en complejo L y NdL_3	45
Figura 18. Espectros Raman representativos para las series de complejos $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ y $\text{LnL}_3\text{F} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	47
Figura 19. Fotoluminiscencia de $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (a) y $\text{LnL}_3\text{F} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (b) de los lantánidos indicados	47
Figura 20. Espectros de absorción de complejos de neodimio (3, 11); ligante L y 1,10-fenantrolina (normalizados)	49
Figura 21. Espectro de emisión de complejos de europio 6, 14 (10^{-5} M) excitando en 267 nm	51

Figura 22. Espectro de emisión de complejos de terbio 7, 15 (10^{-5} M) excitando en 267 nm	52
Figura 23. Espectro de emisión de 11 NdL ₃ F·5H ₂ O (10^{-5} M) excitando a 267 nm	53
Figura 24. Espectro de absorción y excitación detectando a 872 nm de complejo 11 NdL ₃ F (10^{-5} M).	56
Figura 25. a) K(tpip) ^{23, 49, 50} ; b) Eu[1] ⁵¹ ; c) Eu[2] ⁵¹ d) Tb[1] ⁵¹ ; e) Tb[2] ⁵¹	60
Figura 26. Curvas de decaimiento de luminiscencia de EuL ₃ ·4H ₂ O (6) a cuatro concentraciones diferentes (10^{-4} – 10^{-7} M)	64
Figura 27. Curvas de decaimiento de luminiscencia de los complejos 6, 7, 11, 14 y 15 (10^{-5} M)	65
Figura 28. Señales de RMN ³¹ P de complejo 9 LaL ₃ F a temperatura ambiente, 50°C, 70°C.	72
Figura 29. Estructura de complejos 1 (La), 2 (Ce), 3 Nd, 4 (Sm), 5 (Gd) y (a) numeración de los diferentes átomos que forman los complejos	75

Índice de Tablas

Tabla 1. Información cristalográfica de los compuestos [LaL ₃ (DMSO) ₂] \cdot 3/2DMSO, [CeL ₃ (DMSO) ₂] \cdot 2H ₂ O, [NdL ₃ (DMSO) ₂] \cdot 2H ₂ O, [SmL ₃ (DMSO) ₂] \cdot 2H ₂ O, [GdL ₃ (DMSO) ₂] \cdot 2H ₂ O/MeOH	29
Tabla 2. Valores de momentos magnéticos (μ_{eff}) de Ln(III) a temperatura ambiente ³⁷	43
Tabla 3. Coeficientes de absorptividad molar de complejos Nd (3, 11); Eu (6, 14) y Tb (7, 15).	50
Tabla 4. Transiciones electrónicas observadas en espectros de emisión de complejos con europio 6 y 14	52
Tabla 5. Transiciones electrónicas observadas en espectros de emisión de complejos con terbio 7 y 15	53
Tabla 6. Transiciones electrónicas observadas en espectros de emisión de complejos con neodimio 11	54
Tabla 7. Rendimientos cuánticos de emisión de complejos 6, 14 Eu(III); 7, 15 Tb(III); 11 Nd(III); Eu[1,2]; Tb[1,2] ⁵¹ ; Eu(tpip) ⁵⁰ y Tb(tpip) ^{49,50}	58
Tabla 8. Tiempos de decaimiento de luminiscencia de complejos 6, 7, 11, 14 y 15	65

Tabla 9. Número de moléculas de agua en los dos intervalos de temperatura de los compuestos 1-16 .	69
Tabla 10. Desplazamientos químicos de segunda señal de RMN ³¹ P para los compuestos LnL ₃ y LnL ₃ F	71
Tabla 11. Distancias de enlace [Å] y ángulos de enlace [°] de 1 ·(3.5 DMSO) ^a , 2-4 ·(2DMSO, 2H ₂ O), and 5 ·(2DMSO, 2H ₂ O, MeOH)	79

Lanthanide(III) Complexes with 4,5-Bis(diphenylphosphinoyl)-1,2,3-triazolate and the Use of 1,10-Phenanthroline As Auxiliary Ligand

Marisol Correa-Ascencio,[†] Elizabeth K. Galván-Miranda,[†] Fernando Rascón-Cruz,[†] Omar Jiménez-Sandoval,[‡] Sergio J. Jiménez-Sandoval,[‡] Raymundo Cea-Olivares,[†] Vojtech Jancik,[†] R. Alfredo Toscano,[†] and Verónica García-Montalvo*[†]

[†]Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, México, D.F. 04510, México, and [‡]Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Unidad Querétaro, Apartado Postal 1-798, Querétaro, Qro. 76001, México

Received October 30, 2009

New lanthanide complexes with 4,5-bis(diphenyl)phosphoranyl-1,2,3-triazolate (L^-), $LnL_3 \cdot nH_2O$ (**1–8**) and $LnL_3 \cdot (phen) \cdot nH_2O$ (**9–16**) ($Ln = La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Er$), have been prepared and spectroscopically characterized. The structures of $LnL_3 \cdot nH_2O$ ($Ln = La, Ce, Nd, Sm$ and Gd) were determined by X-ray crystallography. The metal centers exhibit a distorted trigonal dodecahedron coordination environment with two symmetrically O,O-bidentate ligands and one unsymmetrically O,N- ligand attached to the metal; two oxygen atoms from neighboring dimethyl sulfoxide (DMSO) molecules complete the coordination sphere. This unsymmetrical ligand coordination behavior was also identified in solution through $^{31}P\{^1H\}$ NMR studies. Photoluminescence spectroscopy experiments in CH_2Cl_2 for both types of complexes containing Eu(III) (**6**, **14**) and Tb(III) (**7**, **15**) exhibit strong characteristic red and green emission bands for Eu(III) and Tb(III), respectively. Furthermore, $NdL_3(phen) \cdot 5H_2O$ (**11**) displays emission in the near-infrared spectral region ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$ at 872 nm and $^4F_{3/2} \rightarrow ^4F_{11/2}$ at 1073 nm). The complexes containing 1,10-phenanthroline exhibit higher quantum yields upon excitation at 267 nm, indicating that this auxiliary ligand promotes the luminescence of the complexes; however, luminescence lifetimes (τ) in this case are shorter than those of the $LnL_3 \cdot nH_2O$ series.

Introduction

Lanthanide coordination chemistry has been thoroughly investigated over the last 30 years^{1–20} because of the interesting and functional optical, electronic, and magnetic properties

trivalent lanthanides have. These particular properties make them attractive for multiple applications, such as chiral NMR shift reagents and magnetic resonance imaging contrast agents,³ as luminescent labels for biomedical analysis,^{4,5} mild reagents and catalysts in organic synthesis,^{6,7} and as molecular magnetic materials.⁸ For example, owing to the luminescence characteristics of several Ln^{3+} ions, they are being increasingly used as highly efficient electroluminescent devices for light emitting diodes or in the design of upconversion UV-tunable lasers,⁹ luminescence probes for analysis,^{10,11} as well as for recognition and chirality sensing of biological substrates.^{12,13} Moreover, luminescent liquid crystals, emitting either in the visible or in the near-infrared spectral range,^{14–16} and coordination polymers doped with luminescent lanthanide ions have been proposed.^{17,18} Consequently, the applications of Ln(III) complexes in several important technological and medical areas, give them a prominent place in modern science.

*To whom correspondence should be addressed. E-mail: vgm@servidor.unam.mx. Phone: (+52-55) 56 22 45 05. Fax: (+52-55) 56 16 22 17.

- (1) Mao, J.-G. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1493.
- (2) Kido, J.; Okamoto, Y. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2357.
- (3) Yam, V. W. W.; Lo, K. K. W. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *184*, 157.
- (4) Bünzli, J.-C. G. *J. Alloys Compd.* **2006**, *408–412*, 934.
- (5) Werts, M. H. V. *Sci. Prog.* **2005**, *88*, 101.
- (6) Mikami, K.; Terada, M.; Matsuzawa, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 3554.
- (7) Aspinall, H. C. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1807.
- (8) Ishikawa, N.; Sugita, M.; Ishikawa, T.; Koshihara, S.; Kaizu, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8694.
- (9) Auzel, F. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 139.
- (10) Parker, D. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *205*, 109.
- (11) Comby, S.; Bünzli, J.-C. G. Lanthanide Near-Infrared Luminescence in Molecular Probes and Devices. In *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*; Gschneidner, K. A., Jr., Bünzli, J.-C. G., Pecharsky, V. K., Eds.; Elsevier Science B.V.: Amsterdam, 2007.
- (12) *Metal Ions in Biological Systems: The Lanthanides and their Interrelations with Biosystems*; Sigel, A., Sigel, H., Eds.; Frontis Media S.A., Marcel Dekker, Inc.: New York, 2003.
- (13) Tsukube, H.; Shinoda, S.; Tamiaki, H. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *226*, 227.
- (14) Binnemans, K.; Görller-Walrand, C. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2303.
- (15) Suárez, S.; Mamula, O.; Imbert, D.; Pigué, C.; Bünzli, J.-C. G. *Chem. Commun.* **2003**, 1226.

- (16) Van Deun, R.; Moors, D.; De Fre, B.; Binnemans, K. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1520.
- (17) Liu, W.; Jiao, T.; Liu, Q.; Minyu, T.; Wang, H.; Wang, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2280.
- (18) Bünzli, J.-C. G.; Pigué, C. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1897.
- (19) Kim, H. J.; Lee, J. E.; Kim, Y. S.; Park, N. G. *Opt. Mater.* **2002**, *21*, 181.
- (20) Mato-Iglesias, M.; Rodríguez-Blas, T.; Platas-Iglesias, C.; Starck, M.; Kadjane, P.; Ziessel, R.; Charbonniere, L. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1507.

On the other hand, compounds of general formula $R_2P(O)-X-P(O)R_2$ have been widely used as chelating ligands in coordination chemistry for at least two decades.²¹ Some of these $P(O)-X-P(O)$ ligands with $X = NH$,^{22–24} $HNRNH$,²⁵ CH_2 ,²⁶ CH_2CH_2 ,²⁷ and some mono- and multidentate ligands containing the $Ph_2P(O)$ moiety^{1,28–31} have been employed as potential sensitizing ligands for lanthanide ions in recent years. Furthermore, many dialkyl-, diphenyl-, or diphenoxyphosphinic substrates are commercially available, which makes many of the ligand synthetic routes conceivable and attractive. On this basis and considering the lanthanides preference for hard donors atoms, $P(O)-X-P(O)$ bidentate ligands appear to be quite suitable to coordinate lanthanides. Recently, we turned our attention to the triazole based phosphoranyl ligand 4,5-bis(diphenyl)phosphinoyl-1,2,3-triazole (**L** = 4,5-($Ph_2P(O)$)₂Tz; Tz = triazole),³² which is a $P(O)-X-P(O)$ bidentate ligand that holds a variety of potential coordination sites, as it is observed in the five- and seven-membered chelate rings that exhibit the reported O,N- and O, O-bidentate coordination mode of the anionic ligands³² and the E,N,N-tridentate bimetallic coordination observed in dimers of dimethylaluminum and -gallium, [4,5-($P(E)Ph_2$)₂(μ -tz)] MMe_2]₂ ($M = Al, Ga; E = O, S$), and lithium and sodium compounds, [4,5-($P(E)Ph_2$)₂(μ -tz)] $M(solvent)_n$]₂ ($M = Li, Na; E = S$ or Se).³³

In this work, we report the synthesis, characterization, and a comparative study of two lanthanide complexes series: $LnL_3 \cdot nH_2O$ (**1–8**) and $LnL_3(phen) \cdot nH_2O$ (**9–16**) ($Ln = La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, \text{ and } Er$), with the anionic oxygen-based ligand (**L**[−]). After determining the X-ray diffraction structures of [$LaL_3(DMSO)_2$]·3/2DMSO, [$CeL_3(DMSO)_2$]·2H₂O, [$NdL_3(DMSO)_2$]·2H₂O, [$SmL_3(DMSO)_2$]·2H₂O, [$GdL_3(DMSO)_2$]·2H₂O/MeOH, we decided to synthesize the $LnL_3(phen) \cdot nH_2O$ series (**9–16**) using 1,10-phenanthroline (phen) as an auxiliary ligand, to increase the luminescence properties and to exclude coordinated water or solvent molecules that may provoke the quenching of this. Photoluminescence spectroscopy results in CH_2Cl_2 for the $LnL_3 \cdot nH_2O$ and $LnL_3(phen) \cdot nH_2O$ complexes with $Ln = Eu(III)$ (**6, 14**) and $Tb(III)$ (**7, 15**), and for $NdL_3(phen) \cdot nH_2O$ (**11**) are discussed. The X-ray structures exhibit a distorted trigonal dodecahedron coordination environment with two

symmetrically O,O-bidentate ligands and one unsymmetrically O,N-bidentate ligand attached to the metal, in addition to two oxygen atoms from DMSO molecules that complete the coordination sphere. The unsymmetrical ligand coordination behavior was also observed in solution through ³¹P{¹H} NMR studies.

Experimental Section

General Information. All chemicals were purchased from Sigma-Aldrich and were used without further purification. The preparation of **L** was performed following the method described in the literature.³² The potassium salt (KL) was obtained from the reaction of **L** with potassium *tert*-butoxide in ethanol. Melting points were determined with a Mel-Temp II instrument and are uncorrected. FAB+ Mass spectra were measured on a 3-nitrobenzyl alcohol support in the positive ion mode on a Jeol JMS-SX102A spectrometer and ESI-Mass spectra were obtained on a Bruker microTOF II instrument (in CH_3CN). FT-IR spectra were recorded on a Bruker Tensor 27 spectrometer in the 3500–210 cm^{-1} range as CsI pellets. Raman spectroscopic data were recorded at room temperature in a Dilor LabRam micro spectrometer equipped with a confocal microscope, using the 632.8 nm line of a He–Ne laser; a 50× microscope objective was used, which produced a laser spot of ~2 μm in diameter. Absorption spectra were recorded on a Cary-50 (Varian) system. Steady-state and time-resolved emission spectra were recorded on a Cary Eclipse spectrophotometer (Varian) upon excitation at 267 nm. The delay time was 0.01 ms for period of 50 ms. The emission quantum yields (Φ_F) of **6, 7, 11, 14, 15** were calculated by $\Phi_x = (A_s/A_x)(F_x/F_s)(n_x/n_s)^2\Phi_s$ using *p*-Terphenyl in methanol as standard ($\Phi_F = 0.85$). The subscripts s and x denote the reference standard and the sample solution, respectively; $n, F, A,$ and Φ are the refractive index of the solvents, the integrated intensity, the absorbance at the excitation wavelength, and the luminescence quantum yield, respectively. All measurements were performed at (20 ± 0.5 °C) in 1 cm quartz cells with HPLC quality solvent (CH_2Cl_2). ¹H (300 MHz) and ³¹P NMR (121 MHz) were recorded on a Jeol Eclipse 300 or a Bruker Advance 300 spectrometer, at 20 °C; chemical shifts were referenced to tetramethylsilane (¹H) and H_3PO_4 85% (³¹P). Elemental analyses were performed on an Exeter Analytical CE-440 CHN Elemental Analyzer. Magnetic susceptibilities were measured at room temperature using a Sherwood Scientific Ltd. balance standardized with $HgCo(NCS)_4$; diamagnetic corrections were estimated from Pascal's constants. Thermogravimetric analyses (TGA) were performed on a Mettler-Toledo TGA/SDTA851 instrument, in a nitrogen atmosphere with a 50 $cm^3 \text{ min}^{-1}$ flow rate; the heating rate was 10 °C min^{-1} .

Preparation of $LnL_3 \cdot nH_2O$ [$Ln^{3+} = La$ (1**), Ce (**2**), Nd (**3**), Sm (**4**), Gd (**5**), Eu (**6**), Tb (**7**), Er (**8**)].** The synthetic method consisted on dispersing 3 mol equiv of KL in 10 mL of tetrahydrofuran (THF); to this solution, 1 equiv of the corresponding $LnCl_3 \cdot nH_2O$ previously dissolved in the minimum quantity of water was then added. The resulting clear solution was stirred until a fine precipitate appeared and then concentrated by vacuum distillation. The solid product was collected by filtration and washed with water.

$LaL_3 \cdot 3H_2O$ (1**).** 100 mg (0.197 mmol) of KL, 24.5 mg (0.066 mmol) of $LaCl_3 \cdot 6H_2O$. Yield 90 mg (88.76%). Mp 379 °C (dec.). Anal. Calcd for $C_{78}H_{60}LaN_9O_6P_6 \cdot 3H_2O$: C, 58.62; H, 4.16; N, 7.89. Found: C, 58.59; H, 4.13; N, 7.86%. ESI⁺-MS (MeCN, *m/z*): 1578.25 [$M + H_2O$]⁺. FAB⁺-MS (*m/z*): 1543 (M^+ , 3%). IR (CsI, cm^{-1}): 1155, 1187 (ν_{PO}), 358 ($\nu_{La-X}, X = O, N$). UV–vis ($10^{-5} M, CH_2Cl_2, nm/\epsilon M^{-1} cm^{-1}$): λ_1 267 (14880), λ_2 274 (11320). ¹H NMR (DMSO-*d*₆, ppm): δ 7.0 (br s, 24H, *m*-H Ph), 7.3 (br s, 12H, *p*-H Ph), 7.5 (br s, 24H, *o*-H Ph); ³¹P NMR (DMSO-*d*₆, ppm): δ 17.1, 25.9. μ_{eff} (20 °C) = 0 μ_B .

(21) Silvestru, C.; Drake, J. E. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *223*, 117.

(22) Christou, V.; Salata, O. V.; Ly, Q.; Capecci, S.; Bailey, N. J.; Cowley, A.; Chippindale, A. M. *Synth. Met.* **2000**, *111*, 7.

(23) Bassett, A.; Van Deun, R.; Nockermann, P.; Glover, P. B.; Kariuki, M. B.; Van Hecke, K.; Van Meervelt, L.; Pikramenou, Z. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6140.

(24) Pietraszkiewicz, M.; Karpiuk, J.; Staniszewski, K. *J. Alloys Compd.* **2002**, *341*, 267.

(25) Kim, Y. K.; Livinghouse, T.; Horino, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9560.

(26) Lees, A. M. J.; Platt, A. W. G. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4673.

(27) Spichal, Z.; Necas, M.; Pinkas, J.; Novosad, J. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2776.

(28) Paine, R. T.; Bond, E. M.; Parveen, S.; Donhart, N.; Duesler, E. N.; Smith, K. A.; Nöth, H. *Inorg. Chem.* **2000**, *41*, 444.

(29) Hill, N. J.; Levason, W.; Popham, M. C.; Reid, G.; Webster, M. *Polyhedron* **2002**, *21*, 445.

(30) Gan, X.; Rapko, B. M.; Duesler, E. N.; Binyamin, I.; Paine, R. T.; Hay, B. P. *Polyhedron* **2005**, *24*, 469.

(31) Levason, W.; Newman, E. H.; Webster, M. *Polyhedron* **2000**, *19*, 2697.

(32) Liable-Sands, L. M.; Trofimenko, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 3321.

(33) Moya-Cabrera, M.; Jancik, V.; Castro, R. A.; Herbst-Irmer, R.; Roessky, H. W. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5167.

CeL₃·6H₂O (2). 100 mg (0.197 mmol) of KL, 24.5 mg (0.066 mmol) of CeCl₃·6H₂O. Yield 90 mg (88.24%). Mp 383 °C (dec). *Anal.* Calcd for C₇₈H₆₀CeN₉O₆P₆·6H₂O: C, 56.66; H, 4.39; N, 7.62. Found: C, 56.64; H, 4.49; N, 7.61. ESI⁺-MS (MeCN, *m/z*): 1545.17 [M+H]⁺, 1579.23 [M + 2H₂O - H]⁺. FAB⁺-MS (*m/z*): 1545 ([M+H]⁺, 76%). IR (CsI, cm⁻¹): 1143, 1157 (ν_{PO}), 359 (ν_{Ce-X}, X = O,N). UV-vis (10⁻⁵ M, CH₂Cl₂, nm/ε M⁻¹ cm⁻¹): λ₁ 267 (11930), λ₂ 274 (9370). ¹H NMR (DMSO-*d*₆, ppm): δ 6.7 (br s, 24H, *m*-H Ph), 6.9 (br s, 12H, *p*-H Ph), 7.2 (br s, 24H, *o*-H Ph); ³¹P NMR (DMSO-*d*₆, ppm): δ 17.5, 49.3. μ_{eff} (20 °C) = 3.39 μ_B.

NdL₃·6H₂O (3). 100 mg (0.197 mmol) of KL, 23 mg (0.066 mmol) of NdCl₃·6H₂O. Yield 92 mg, (89.98%). Mp 390 °C (dec). *Anal.* Calcd for C₇₈H₆₀NdN₉O₆P₆·6H₂O: C, 56.52; H, 4.38; N, 7.61. Found: C, 56.55; H, 4.35; N, 7.60. ESI⁺-MS (MeCN, *m/z*): 1549.19 [M+H]⁺, 1583.25 [M + 2H₂O - H]⁺. FAB⁺-MS (*m/z*): 1549 ([M+H]⁺, 11%). IR (CsI, cm⁻¹): 1145, 1159 (ν_{PO}), 364 (ν_{Nd-X}, X = O,N). UV-vis (10⁻⁵ M, CH₂Cl₂, nm/ε M⁻¹ cm⁻¹): λ₁ 267 (12600), λ₂ 274 (10040). ¹H NMR (DMSO-*d*₆, ppm): δ 6.8 (br s, 24H, Ph), 7.2 (br s, 36H, Ph); ³¹P NMR (DMSO-*d*₆, ppm): δ 17.4, 104.6. μ_{eff} (20 °C) = 4.29 μ_B.

SmL₃·7H₂O (4). 100 mg (0.197 mmol) of KL, 24 mg (0.066 mmol) of SmCl₃·6H₂O. Yield 80 mg (77.94%). Mp 394 °C (dec). *Anal.* Calcd for C₇₈H₆₀N₉O₆P₆Sm·7H₂O: C, 55.71; H, 4.44; N, 7.50. Found: C, 55.76; H, 4.40; N, 7.51. ESI⁺-MS (MeCN, *m/z*): 1559.19 [M+H]⁺, 1593.26 [M + 2H₂O - H]⁺. FAB⁺-MS (*m/z*): 1559 ([M+H]⁺, 7%). IR (CsI, cm⁻¹): 1134, 1159 (ν_{PO}), 362 (ν_{Sm-X}, X = O,N). UV-vis (10⁻⁵ M, CH₂Cl₂, nm/ε M⁻¹ cm⁻¹): λ₁ 267 (20770), λ₂ 274 (27260). ¹H NMR (DMSO-*d*₆, ppm): δ 7.0 (br s, 24H, *m*-H Ph), 7.3 (br s, 12H, *p*-H Ph), 7.4 (br s, 24H, *o*-H Ph); ³¹P NMR (DMSO-*d*₆, ppm): δ 17.4, 26.2. μ_{eff} (20 °C) = 2.41 μ_B.

GdL₃·4H₂O (5). 100 mg (0.197 mmol) of KL, 24.5 mg (0.066 mmol) of GdCl₃·6H₂O. Yield 86 mg (83.20%). Mp 399 °C (dec). *Anal.* Calcd for C₇₈H₆₀GdN₉O₆P₆·4H₂O: C, 57.32; H, 4.19; N, 7.71. Found: C, 57.29; H, 4.21; N, 7.70. ESI⁺-MS (MeCN, *m/z*): 1563.17 [M+H]⁺, 1585.15 [M+1.3H₂O]⁺. FAB⁺-MS (*m/z*): 1563 ([M+H]⁺, 45%). IR (CsI, cm⁻¹): 1136, 1145 (ν_{PO}), 362 (ν_{Gd-X}, X = O,N). UV-vis (10⁻⁵ M, CH₂Cl₂, nm/ε M⁻¹ cm⁻¹): λ₁ 267 (25820), λ₂ 274 (20640). ¹H NMR (DMSO-*d*₆, ppm): δ 7.5 (br s, 60H, Ph). μ_{eff} (20 °C) = 7.87 μ_B.

EuL₃·6H₂O (6). 50 mg (0.099 mmol) of KL, 12.1 mg (0.033 mmol) of EuCl₃·6H₂O. Yield 35 mg (68.87%). Mp 392 °C (dec). *Anal.* Calcd for C₇₈H₆₀EuN₉O₆P₆·6H₂O: C, 56.26; H, 4.36; N, 7.57. Found: C, 56.26; H, 4.38; N, 7.58. ESI⁺-MS (MeCN, *m/z*): 1558.17 [M+H]⁺, 1592.24 [M + 2H₂O - H]⁺. FAB⁺-MS (*m/z*): 1558 ([M+H]⁺, 78%). IR (CsI, cm⁻¹): 1143, 1162 (ν_{PO}), 393 (ν_{Eu-X}, X = O,N). UV-vis (10⁻⁵ M, CH₂Cl₂, nm/ε M⁻¹ cm⁻¹): λ₁ 267 (29450), λ₂ 274 (21900). ¹H NMR (DMSO-*d*₆, ppm): δ 7.2 (br s, 24H, *m*-H Ph), 7.5 (br s, 12H, *p*-H Ph), 7.9 (br s, 24H, *o*-H Ph); ³¹P NMR (DMSO-*d*₆, ppm): δ 18.0, -69.6. μ_{eff} (20 °C) = 4.02 μ_B.

TbL₃·4H₂O (7). 50 mg (0.099 mmol) of KL, 12.1 mg (0.033 mmol) of TbCl₃·6H₂O. Yield 40 mg (77.55%). Mp 412 °C (dec). *Anal.* Calcd for C₇₈H₆₀N₉O₆P₆Tb·4H₂O: C, 57.26; H, 4.19; N, 7.70. Found: C, 57.24; H, 4.23; N, 7.71. ESI⁺-MS (MeCN, *m/z*): 1564.18 [M+H]⁺, 1598.25 [M + 2H₂O - H]⁺. FAB⁺-MS (*m/z*): 1564 ([M+H]⁺, 8%). IR (CsI, cm⁻¹): 1128, 1188 (ν_{PO}), 427 (ν_{Tb-X}, X = O,N). UV-vis (10⁻⁵ M, CH₂Cl₂, nm/ε M⁻¹ cm⁻¹): λ₁ 267 (24180), λ₂ 274 (32280). ³¹P NMR (DMSO-*d*₆, ppm): δ 17.7, -160.1. μ_{eff} (20 °C) = 6.89 μ_B.

ErL₃·2H₂O (8). 100 mg (0.197 mmol) of KL, 25.2 mg (0.066 mmol) of ErCl₃·6H₂O. Yield 87 mg (83.84%). Mp 401 °C (dec). *Anal.* Calcd for C₇₈H₆₀ErN₉O₆P₆·2H₂O: C, 58.24; H, 4.01; N, 7.84. Found: C, 58.21; H, 4.05; N, 7.80. ESI⁺-MS (MeCN, *m/z*): 1573.20 [M+H]⁺, 1607.28 [M + 2H₂O - H]⁺. FAB⁺-MS (*m/z*): 1573 ([M+H]⁺, 6%). IR (CsI, cm⁻¹): 1140, 1148 (ν_{PO}), 364 (ν_{Er-X}, X = O,N). UV-vis (10⁻⁵ M, CH₂Cl₂, nm/ε M⁻¹ cm⁻¹): λ₁ 267 (26190), λ₂ 274 (24770). μ_{eff} (20 °C) = 8.62 μ_B.

Preparation of LnL₃(phen)·*n*H₂O [Ln³⁺ = La (9), Ce (10), Nd (11), Sm (12), Gd (13), Eu (14), Tb (15), Er (16)]. The first stage of the synthesis of LnL₃(phen) was performed as described above.

One molar equivalent of 1,10-phenanthroline (phen) was added to the clear solution of KL and LnCl₃·*n*H₂O, before any fine precipitate appeared. The solvent was removed by vacuum distillation to dryness and then water was added. The solid was collected by filtration.

LaL₃(phen)·3H₂O (9). 50 mg (0.099 mmol) of KL, 12.3 mg (0.033 mmol) of LaCl₃·6H₂O, 6 mg (0.033 mmol) of Phen. Yield 46.7 mg (79.69%). Mp 400 °C (dec). *Anal.* Calcd for C₉₀H₆₈LaN₁₁O₆P₆·3H₂O: C, 60.78; H, 4.19; N, 8.66. Found: C, 60.74; H, 4.24; N, 8.67. ESI⁺-MS (MeCN, *m/z*): 1763.26 [M+2H₂O+3H]⁺, 1725.25 [M+H]⁺, 1582.13 ([M-phen+2H₂O+2H]⁺, 1255.14 ([M-L+H]⁺. FAB⁺-MS (*m/z*): 1724 (M⁺, 3%). IR (CsI, cm⁻¹): 1149, 1156 (ν_{PO}), 405 (ν_{La-X}, X = O,N). UV-vis (10⁻⁵ M, CH₂Cl₂, nm/ε M⁻¹ cm⁻¹): λ₁ 267 (95860), λ₂ 274 (96750), λ₃ 294 (35270). ¹H NMR (DMSO-*d*₆, ppm): δ 7.1 (br s, 24H, *m*-H Ph), 7.4 (br s, 12H, *p*-H Ph), 7.6 (br s, 24H, *o*-H Ph), 7.8 (m, 2H, H_{3,8} phen), 8.0 (s, 2H, H_{5,6} phen), 8.5 (d, ¹J_{H-H} = 8.28 Hz, 2H, H_{4,7} phen), 9.1 (s, 2H, H_{2,9} phen); ³¹P NMR (DMSO-*d*₆, ppm): δ 18.7, 26.5. μ_{eff} (20 °C) = 0 μ_B.

CeL₃(phen)·5H₂O (10). 50 mg (0.099 mmol) of KL, 12.3 mg (0.033 mmol) of CeCl₃·6H₂O, 6 mg (0.033 mmol) of Phen. Yield 39.9 mg (70.09%). Mp 366 °C (dec). *Anal.* Calcd for C₉₀H₆₈CeN₁₁O₆P₆·5H₂O: C, 59.54; H, 4.33; N, 8.49. Found: C, 59.51; H, 4.30; N, 8.5. ESI⁺-MS (MeCN, *m/z*): 1764.23 [M+2H₂O+3H]⁺, 1726.27 [M+H]⁺, 1583.15 ([M-phen+2H₂O+2H]⁺, 1256.16 [M-L]⁺. FAB⁺-MS (*m/z*): 1724 ([M-H]⁺, 2%). IR (CsI, cm⁻¹): 1147, 1185 (ν_{PO}), 425 (ν_{Ce-X}, X = O,N). UV-vis (10⁻⁵ M, CH₂Cl₂, nm/ε M⁻¹ cm⁻¹): λ₁ 267 (32130), λ₂ 274 (36450), λ₃ 294 (11910). ¹H NMR (DMSO-*d*₆, ppm): δ 6.8 (br s, 36H, Ph), 7.1 (br s, 24H, *o*-H Ph), 7.8 (m, 2H, H_{3,8} phen), 9.1 (s, 2H, H_{2,9} phen), 8.0 (s, 2H, H_{5,6} phen), 8.5 (d, ¹J_{H-H} = 7.41 Hz, 2H, H_{4,7} phen); ³¹P NMR (DMSO-*d*₆, ppm): δ 17.5, 50.0. μ_{eff} (20 °C) = 3.86 μ_B.

NdL₃(phen)·5H₂O (11). 50 mg (0.099 mmol) of KL, 11.8 mg (0.033 mmol) of NdCl₃·6H₂O, 6 mg (0.033 mmol) of Phen. Yield 30.5 mg, (53.63%). Mp 383 °C (dec). *Anal.* Calcd for C₉₀H₆₈NdN₁₁O₆P₆·5H₂O: C, 59.40; H, 4.32; N, 8.47. Found: C, 59.39; H, 4.30; N, 8.47. ESI⁺-MS (MeCN, *m/z*): 1583.24 [M-phen+2H₂O]⁺. FAB⁺-MS (*m/z*): 1729 ([M+H]⁺, 2%). IR (CsI, cm⁻¹): 1150, 1171 (ν_{PO}), 397 (ν_{Nd-X}, X = O,N). UV-vis (10⁻⁵ M, CH₂Cl₂, nm/ε M⁻¹ cm⁻¹): λ₁ 267 (74780), λ₂ 274 (78840), λ₃ 294 (27820). ¹H NMR (DMSO-*d*₆, ppm): δ 6.8 (br s, 24H, *m*-H Ph), 6.9 (br s, 12H, *p*-H Ph), 7.2 (br s, 24H, *o*-H Ph), 7.8 (m, 2H, H_{3,8} phen), 8.0 (s, 2H, H_{5,6} phen), 8.5 (d, ¹J_{H-H} = 7.2 Hz, 2H, H_{4,7} phen), 9.1 (s, 2H, H_{2,9} phen); ³¹P NMR (DMSO-*d*₆, ppm): δ 17.5, 100.1. μ_{eff} (20 °C) = 4.62 μ_B.

SmL₃(phen)·5H₂O (12). 50 mg (0.099 mmol) of KL, 12.05 mg (0.033 mmol) of SmCl₃·6H₂O, 6 mg (0.033 mmol) of Phen. Yield 35.5 mg (61.82%). Mp 386 °C (dec). *Anal.* Calcd for C₉₀H₆₈N₁₁O₆P₆Sm·5H₂O: C, 59.20; H, 4.31; N, 8.44. Found: C, 59.17; H, 4.28; N, 8.45. ESI⁺-MS (MeCN, *m/z*): 1773.20 [M + 2H₂O - H]⁺, 1756.22 [M+H₂O]⁺, 1739.25 [M+H]⁺, 1597.14 [M-phen+2H₂O+3H]⁺. FAB⁺-MS (*m/z*): 1738 (M⁺, 3%). IR (CsI, cm⁻¹): 1151, 1187 (ν_{PO}), 425 (ν_{Sm-X}, X = O,N). UV-vis (10⁻⁵ M, CH₂Cl₂, nm/ε M⁻¹ cm⁻¹): λ₁ 267 (45130), λ₂ 274 (42180), λ₃ 294 (13410). ¹H NMR (DMSO-*d*₆, ppm): δ 7.0 (br s, 24H, *m*-H Ph), 7.3 (br s, 12H, *p*-H Ph), 7.4 (br s, 24H, *o*-H Ph), 7.8 (m, 2H, H_{3,8} phen), 8.0 (s, 2H, H_{5,6} phen), 8.5 (d, ¹J_{H-H} = 7.8 Hz, 2H, H_{4,7} phen), 9.1 (s, 2H, H_{2,9} phen); ³¹P NMR (DMSO-*d*₆, ppm): δ 17.5, 26.0. μ_{eff} (20 °C) = 1.72 μ_B.

GdL₃(phen)·3H₂O (13). 50 mg (0.099 mmol) of KL, 12.2 mg (0.033 mmol) of GdCl₃·6H₂O, 6 mg (0.033 mmol) of Phen. Yield 25.6 mg (44.53%). M. p. 391 °C (dec). *Anal.* Calcd for C₉₀H₆₈GdN₁₁O₆P₆·3H₂O: C, 60.16; H, 4.15; N 8.58. Found: C, 60.19; H, 4.20; N, 8.6. ESI⁺-MS (MeCN, *m/z*): 1781.19 [M+2H₂O+4H]⁺, 1743.23 [M+2H]⁺, 1601.12 [M-phen+2H₂O+3H]⁺. FAB⁺-MS (*m/z*): 1742 ([M+H]⁺, 5%). IR (CsI, cm⁻¹): 1153, 1185 (ν_{PO}), 424 (ν_{Gd-X}, X = O,N). UV-vis (10⁻⁵ M, CH₂Cl₂, nm/ε M⁻¹ cm⁻¹): λ₁ 267 (69720), λ₂ 274 (59400), λ₃ 294 (16830). ¹H NMR (DMSO-*d*₆, ppm): δ 7.3 (br s, 60H, Ph), 7.8 (m, 2H, H_{3,8} phen),

Table 1. Selected Crystallographic Data for Compounds [LaL₃(DMSO)₂]₂·3/2DMSO, [CeL₃(DMSO)₂]₂·2H₂O, [NdL₃(DMSO)₂]₂·2H₂O, [SmL₃(DMSO)₂]₂·2H₂O, [GdL₃(DMSO)₂]₂·2H₂O/MeOH

	[LaL ₃ (DMSO) ₂] ₂ · 3/2DMSO	[CeL ₃ (DMSO) ₂] ₂ · 2H ₂ O	[NdL ₃ (DMSO) ₂] ₂ · 2H ₂ O	[SmL ₃ (DMSO) ₂] ₂ · 2H ₂ O	[GdL ₃ (DMSO) ₂] ₂ · 2H ₂ O/MeOH
formula (sum)	C ₁₆₉ H ₁₅₉ La ₂ N ₁₈ O ₁₉ P ₁₂ S ₇	C ₈₂ H ₇₆ CeN ₉ O ₁₀ P ₆ S ₂	C ₈₂ H ₇₆ N ₉ NdO ₁₀ P ₆ S ₂	C ₈₂ H ₇₆ N ₉ O ₁₀ P ₆ S ₂ Sm	C ₈₂ H ₇₆ GdN ₉ O ₁₀ P ₆ S ₂
M [g/mol]	1810.05	1737.58	1741.70	1747.81	1769.77
crystal size (mm)	0.206 × 0.086 × 0.044	0.302 × 0.124 × 0.086	0.216 × 0.052 × 0.036	0.224 × 0.082 × 0.054	0.362 × 0.078 × 0.062
crystal system	triclinic	monoclinic	monoclinic	monoclinic	monoclinic
space group	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁
ρ_{calc} (Mg m ⁻³)	1.407	1.429	1.435	1.445	1.457
Z	2	2	2	2	2
a (Å)	11.850(1)	12.179(3)	12.230(5)	12.197(3)	12.110(3)
b (Å)	13.642(2)	21.086(4)	21.105(8)	21.015(4)	21.141(4)
c (Å)	27.146(3)	16.496(4)	16.403(6)	16.447(4)	16.583(3)
α (deg)	98.769(2)	90	90	90	90
β (deg)	99.367(2)	107.62(4)	107.81(2)	107.64(4)	108.13(3)
γ (deg)	92.057(2)	90	90	90	90
V (Å ³)	4270.9(9)	4037.5(16)	4031(3)	4017.5(16)	4034.8(15)
μ (mm ⁻¹)	0.760	0.798	0.879	0.967	1.058
F(000)	1857	1782	1786	1790	1811
abs. correction method	"multiscan"	"multiscan"	"multiscan"	"multiscan"	"multiscan"
min.,max. transmission	0.8601, 0.9695	0.8472, 0.9408	0.8683, 0.9720	0.8665, 0.9535	0.7007, 0.9373
reflections collected	35310	33348	31379	32935	28234
unique reflections R _{int}	15634; 0.0986	14217; 0.0697	14731; 0.0891	14155; 0.0530	13906; 0.0402
R1, wR2 [I > 2 σ (I)]	0.0741; 0.1335	0.0570; 0.1036	0.0650; 0.1090	0.0545; 0.1070	0.0510; 0.1064
R1, wR2 (all data)	0.01297; 0.1541	0.0697; 0.1088	0.0952; 0.1206	0.0645; 0.1110	0.0591, 0.1100
GoF	1.016	1.012	0.992	1.036	1.009
Flack parameter		0.348(10)	0.462(11)	0.403(9)	0.195(8)
large residuals (e Å ⁻³)	0.797 / -1.147	1.5010 / -0.529	1.263 / -0.932	1.464 / -1.430	1.383 / -0.982

7.9 (s, 2H, H_{5,6} phen), 8.5 (s, H_{4,7} phen), 9.1 (s, 2H, H_{2,9} phen). μ_{eff} (20 °C) = 9.4 μ_{B} .

EuL₃(phen)·2H₂O (14). 50 mg (0.099 mmol) of KL, 12.05 mg (0.033 mmol) of EuCl₃·6H₂O, 6 mg (0.033 mmol) of Phen. Yield 42.3 mg (73.95%). Mp 388 °C (dec). Anal. Calcd for C₉₀H₆₈EuN₁₁O₆P₆·2H₂O: C, 60.95; H, 4.09; N, 8.69. Found: C, 60.96; H, 4.13; N, 8.65. ESI⁺-MS (MeCN, *m/z*): 1776.24 [M+2H₂O+3H]⁺, 1738.28 [M+H]⁺, 1592.27 ([M-phen+2H₂O-H]⁺), 1558.22 ([M-phen+H]⁺), 1269.18 [M-L]⁺. FAB⁺-MS (*m/z*): 1738 ([M+H]⁺, 2%). IR (CsI, cm⁻¹): 1151, 1186 (ν_{PO}). UV-vis (10⁻⁵ M, CH₂Cl₂, nm/ε M⁻¹ cm⁻¹): λ_1 267 (105710), λ_2 274 (93720), λ_3 294 (26870). ¹H NMR (DMSO-*d*₆, ppm): δ 7.2 (br s, 24H, *m*-H Ph), 7.5 (br s, 12H, *p*-H Ph), 7.7 (br s, 24H, *o*-H Ph), 7.8 (m, 2H, H_{3,8} phen), 8.0 (s, 2H, H_{5,6} phen), 8.5 (d, ¹J_{H-H} = 7.95 Hz, 2H, H_{4,7} phen), 9.1 (d, ¹J_{H-H} = 4.4 Hz, 2H, H_{2,9} phen); ³¹P NMR (DMSO-*d*₆, ppm): δ 17.4, -83.0. μ_{eff} (20 °C) = 4.12 μ_{B} .

TbL₃(phen)·4H₂O (15). 50 mg (0.099 mmol) of KL, 12.1 mg (0.033 mmol) of TbCl₃·6H₂O, 6 mg (0.033 mmol) of Phen. Yield 33.2 mg (57.68%). Mp 387 °C (dec). Anal. Calcd for C₉₀H₆₈N₁₁O₆P₆Tb·4H₂O: C, 59.51; H, 4.22; N, 8.48. Found: C, 59.54; H, 4.20; N, 8.45. ESI⁺-MS (MeCN, *m/z*): 1783.20 [M+2H₂O+3H]⁺, 1745.23 [M+H]⁺, 1602.12 ([M-phen+2H₂O-H]⁺), 1564.17 [M-phen]⁺, 1275.14 [M-L-H]⁺. FAB⁺-MS (*m/z*): 1745 ([M+H]⁺, 3%). IR (CsI, cm⁻¹): 1152, 1187 (ν_{PO}), 422 ($\nu_{\text{Tb-X}}$, X = O, N). UV-vis (10⁻⁵ M, CH₂Cl₂, nm/ε M⁻¹ cm⁻¹): λ_1 267 (66510), λ_2 274 (57510), λ_3 294 (16350). ³¹P NMR (DMSO-*d*₆, ppm): δ 17.2, -153.4. μ_{eff} (20 °C) = 8.35 μ_{B} .

ErL₃(phen)·7H₂O (16). 50 mg (0.099 mmol) of KL, 12.5 mg (0.033 mmol) of ErCl₃·6H₂O, 6 mg (0.033 mmol) of Phen. Yield 26.5 mg (45.75%). Mp 339 °C (dec). Anal. Calcd for C₉₀H₆₈ErN₁₁O₆P₆·7H₂O: C, 57.54; H, 4.40; N, 8.20. Found: C, 57.52; H, 4.38; N, 8.21. ESI⁺-MS (MeCN, *m/z*): 1791.31 [M+2H₂O+2H]⁺, 1607.23 [M-phen+2H₂O-H]⁺, 1284.13 [M-L]⁺. FAB⁺-MS (*m/z*): 1572 ([M-phen]⁺, 16%). IR (CsI, cm⁻¹): 1140, 1187 (ν_{PO}), 423 ($\nu_{\text{Er-X}}$, X = O, N). UV-vis (10⁻⁵ M, CH₂Cl₂, nm/ε M⁻¹ cm⁻¹): λ_1 267 (84180), λ_2 274 (62210), λ_3 294 (21980). μ_{eff} (20 °C) = 9.04 μ_{B} .

X-ray Structure Determination. Suitable single crystals of solvate **1–5** compounds were grown by slow evaporation from

a DMSO/Methanol mixture. They were collected using the program SMART³⁴ on a Bruker APEX CCD diffractometer with monochromatized Mo K α radiation (λ = 0.71073 Å). Cell refinement and data reduction were carried out with the use of the program SAINT.³⁴ The program SADABS³⁵ was employed to make incident beam and decay corrections in the SAINT-Plus version 6.23c suite.³⁵ Then, the structures were solved by direct methods with the program SHELXS³⁶ and refined by full-matrix least-squares techniques with SHELXL.³⁶ Hydrogen atoms attached to C atoms were generated in calculated positions and constrained with the use of a riding model, while those bonded to water solvent molecules were located on difference Fourier maps at advanced stages and their positional parameters were refined. The final models involved anisotropic displacement parameters for all non-hydrogen atoms. Some of the phenyl rings in **1** and the coordinated and uncoordinated solvent molecules display some degree of disorder. The disorder was modeled splitting the groups into two orientations and the refinements were achieved using combination of the SIMU, DELU, and SAME restraints in SHELXL.³⁶ In addition, structures **2–5** display some degree of racemic twin as can be judged by the refined values of the Flack's parameter. Selected crystallographic data are given in Table 1.

Results and Discussion

Compounds **1–8** were obtained by the reaction of the appropriate LnCl₃·*n*H₂O with three molar equivalents of the potassium salt of the ligand (KL) in THF. KL was not very soluble, but once the lanthanide chloride was added, the solution became clear. This solution was stirred until the desired complex precipitated. For the LnL₃(phen)·*n*H₂O series (**9–16**), 1,10-phenanthroline (a molar equivalent) was added as soon as the clear solution was obtained. The products were recovered by extracting the solvent and filtering the solid suspended in water. The yields of LnL₃·*n*H₂O were around 80%, while those of LnL₃(phen)·*n*H₂O dropped

(34) SMART (Version 5.625), SAINT-Plus (Version 6.23C); Bruker-AXS: Madison, WI, 2000.

(35) Sheldrick, G. M. SADABS, Version 2004-1; University of Göttingen: Göttingen, Germany; Bruker-AXS: Madison, WI, 2005.

(36) Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112.

Table 2. UV-vis Absorption and Luminescence data of **6**, **7**, **11**, **14**, **15**

complex	λ/nm ($\epsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	quantum yield $\Phi_F/\%$	$\lambda_{\text{exc}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{det}}/\text{nm}$	luminescence τ/ms
NdL ₃ (phen)·5H ₂ O (11)	267 (74780)	0.50	267	1076	1.25 ± 0.0112
	274 (78840)				
	294 (27820)				
EuL ₃ ·6H ₂ O (6)	267 (29450)	0.76	267	613	2.16 ± 0.0007
	274 (21900)				
EuL ₃ (phen)·2H ₂ O (14)	267 (105710)	0.84	267	613	1.58 ± 0.0005
	274 (93720)				
	294 (26870)				
TbL ₃ ·4H ₂ O (7)	267 (24180)	0.89	267	548	2.69 ± 0.0006
	274 (32280)				
TbL ₃ (phen)·4H ₂ O (15)	267 (66510)	1.45	267	548	1.75 ± 0.0057
	274 (57520)				
	294 (16350)				

to 70–35%. The solubility was quite different between both series. While the LnL₃(phen) complexes were very soluble in THF, CH₂Cl₂, CH₃CN, and DMSO, the LnL₃ compounds were clearly less soluble in CH₂Cl₂, CH₃CN, and only partially soluble in THF. The exposure of the EuL₃(phen)·2H₂O (**14**) and TbL₃(phen)·4H₂O (**15**) powders to long wave UV light yielded strong red and green emissions, which are characteristic of the corresponding ions.

Magnetic Moments. The experimental μ_{eff} values of all Ln complexes show a small deviation from the theoretical values predicted by eq 1. These deviations of μ_{eff} values suggest that the *f* electrons of the metal Ln do not interact directly with the ligands; they are well shielded by the 5s and 5p electrons.³⁷

$$\mu_{\text{eff}} = g\sqrt{J(J+1)} \quad (1)$$

Infrared and Raman Spectroscopy. The vibrational spectra of the compounds show bands of aromatic νCH and νCC , νCN vibrations around 3060 and 1580 cm⁻¹, respectively. The phosphoryl stretching mode exhibits a lowering in relation to that at 1201 cm⁻¹ for the free ligand. They are observed as single intense and broad $\nu(\text{PO})$ bands around 1134–1155 cm⁻¹ for LnL₃·*n*H₂O and 1149–1154 cm⁻¹ for LnL₃(phen)·*n*H₂O. Both of them show ill-defined shoulders at higher frequency (around 1185 cm⁻¹) that can be attributed to a non-coordinate PO group, suggesting an unsymmetric ligand coordination mode, with the N,O-chelate holding a “free” phosphoryl group. In addition, both series of complexes exhibit a couple of new bands in the far IR, which might be attributed to $\nu\text{Ln-O}$ and/or $\nu\text{Ln-N}$ vibrations.^{38,39}

Raman spectra recorded with the He–Ne laser line (632.8 nm, 1.96 eV) revealed some important signals for the LnL₃·*n*H₂O series, mainly attributed to vibration modes of the ligand, except for the compounds where a dominant photoluminescence effect is observed [Sm (**4**), Eu (**6**), and Er (**8**)]. Thus, bands assigned to C–H stretching and aromatic ring vibrations are observed at

3066 and 1600–1010 cm⁻¹, respectively;⁴⁰ representative spectra have been assembled in Supporting Information, Figure S1. As for the LnL₃(phen)·*n*H₂O series, the signals observed for both free ligands are obscured by a strong photoluminescence; interestingly, however, only a set of three bands of the triazolote ligand or the most intense of them (at ca. 1000 cm⁻¹) outstands the PL band for the La, Ce, Nd, Sm, Gd and Er complexes, while the most intense band of the phenanthroline ligand (at ca. 1400 cm⁻¹) is not observed; the spectrum of LaL₃(phen)·3H₂O (**9**) is shown in Supporting Information, Figure S1 as example. This important change on going from the free phenanthroline ligand to the LnL₃(phen)·*n*H₂O series is indicative of the coordination of the former to the different metal ions.

UV-vis and Photoluminescence Spectroscopy. UV-vis absorption spectra in CH₂Cl₂ of both series of complexes and the ligand (**L**) reveal absorption bands at $\lambda_{\text{max}} = 267$ and 274 nm. A third band appears in the LnL₃(phen)·*n*H₂O series at 294 nm, attributed to the coordinated 1,10-phenanthroline (294 nm). The molar absorption coefficient (ϵ) at 267 and 274 nm increases considerably when incorporating the auxiliary ligand (see Table 2). Excitation spectra of the Eu(II), Tb(III) complexes (**6**, **7**, **14**, **15**) and NdL₃(phen)·5H₂O (**11**) show a slightly low energy shifted absorption in relation to their absorption spectra. This is indicative of an energy transfer from the ligand to the metal as a result of an antenna effect.^{5,20} Upon excitation at 267 nm, EuL₃·6H₂O (**6**) and EuL₃(phen)·2H₂O (**14**) exhibit strong emission bands corresponding to characteristic transitions of the trivalent europium ion: ⁵D₀ → ⁷F₁ (590 nm), ⁵D₀ → ⁷F₂ (613 nm), ⁵D₀ → ⁷F₃ (654 nm), ⁵D₀ → ⁷F₄ (690 nm), ⁵D₀ → ⁷F₅ (700 nm) (Figure 1a). The intensity of the emission bands in **14** is higher in relation to that observed in **6**. When excited at 267 nm, **7** (TbL₃·4H₂O) and **15** (TbL₃(phen)·4H₂O) exhibit emission bands attributed to the electronic transitions of Tb(III): ⁵D₄ → ⁷F₆ (490 nm), ⁵D₄ → ⁷F₅ (548 nm), ⁵D₄ → ⁷F₄ (584 nm), ⁵D₄ → ⁷F₃ (618 nm) (Figure 1b). Similarly to the europium complexes, the intensity of these emission bands is higher in TbL₃(phen)·4H₂O. In addition, we have observed comparable bright luminescence in water suspension for the four Eu(III) and Tb(III) complexes, which is an important feature for their potential applications. Finally, when NdL₃(phen)·5H₂O (**11**) was also excited at 267 nm, it showed characteristic emission bands in the near-infrared region, attributed to the luminescent transitions ⁴F_{3/2} → ⁴F_{9/2} (872 nm) and ⁴F_{3/2} → ⁴F_{11/2} (1073 nm) (Figure 1c).⁵ No emission was detected in the wavelength

(37) Cotton, S. *Lanthanide and Actinide Chemistry*; John Wiley & Sons Ltd: Chichester, England, 2006.

(38) Pretsch, E.; Simon, W.; Seibl, J.; Clerc, T. *Tables of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds*; Springer-Verlag: Berlin, 1989.

(39) Emsley, J.; Hall, D. *Chemistry of phosphorous*; Harper Collins Publishers: London, 1976.

(40) Lin-Vien, D.; Colthup, N. B.; Fateley, W. G.; Grasselli, J. G. *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*; Academic Press: San Diego, 1991.

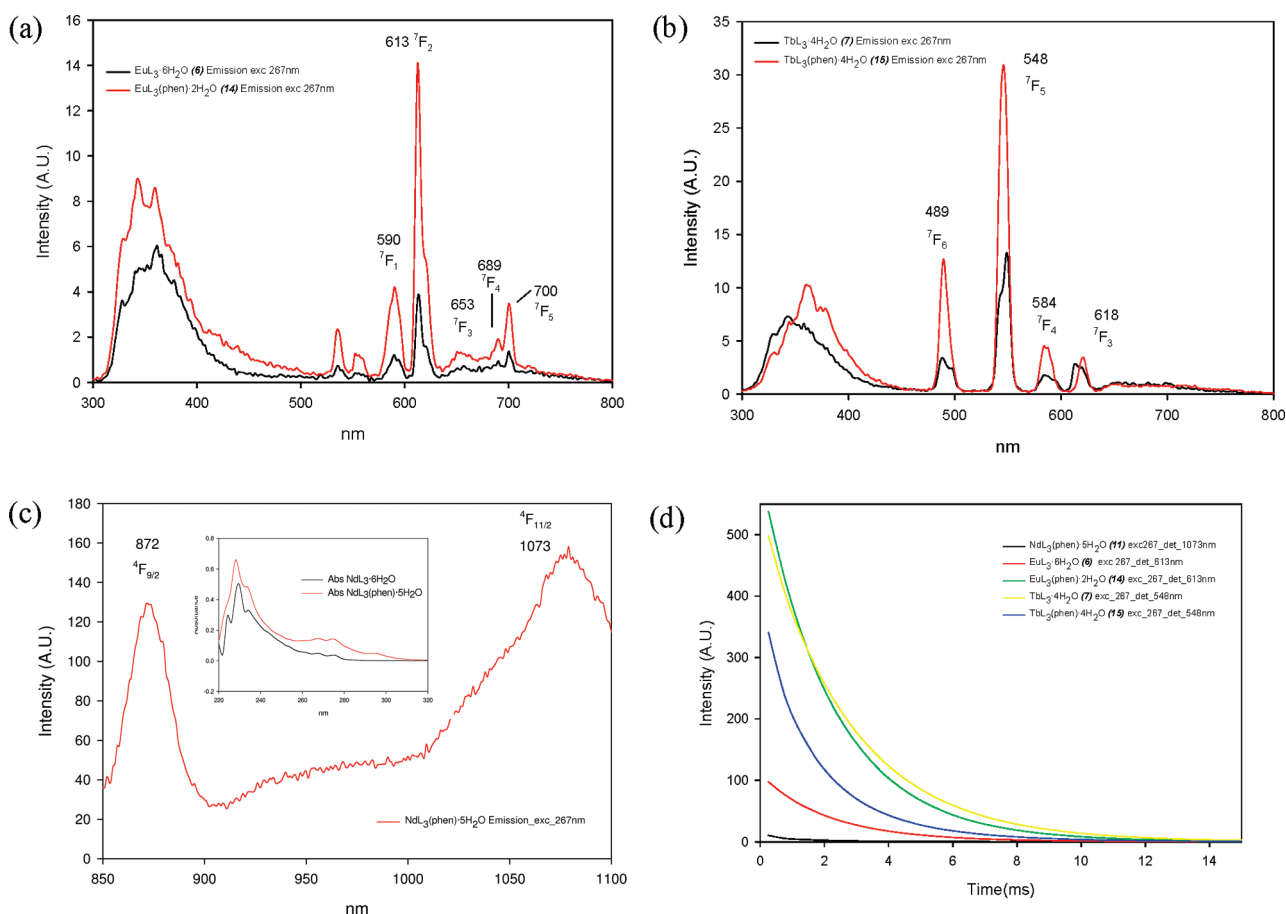


Figure 1. Emission spectra of $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and $\text{LnL}_3(\text{phen}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$: (a) $\text{Ln} = \text{Eu}$ (**6** and **14**), (b) $\text{Ln} = \text{Tb}$ (**7** and **15**); (c) Emission spectrum of $\text{NdL}_3(\text{phen}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**11**) and (as inset) absorption spectra of both Nd complexes (**3** and **11**), (d) Luminescence lifetimes upon excitation at 267 nm for **11**, detecting at 1073 nm; **6** and **14**, detecting at 613 nm; **7** and **15**, detecting at 548 nm.

range covered by our spectrometer for $\text{NdL}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**3**) or the other complexes studied. Emission quantum yields (Φ_F) and luminescence lifetimes were also obtained (Table 2). In general, terbium complexes **7** and **15** are the ones that exhibit the higher quantum yields, 0.89 and 1.45, respectively. The higher quantum yields upon excitation at 267 nm of the complexes containing 1,10-phenanthroline should be highlighted. It proves that its incorporation promotes the luminescence of these complexes. On the other hand, the luminescence lifetimes (τ) of the complexes with phenanthroline are shorter than those of the $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ series. The complexes studied exhibit monoexponential decay curves, indicating the presence of single species in solution. In accordance with the quantum yields, compounds **7** (2.69 ms) and **15** (1.75 ms) have the longest luminescence lifetimes, while the neodymium complex **11** exhibits the fastest luminescence decay. Similar lanthanide complexes²³ present considerably shorter luminescence lifetimes (μs) than those reported in this work (ms).

Mass Spectrometry. The FAB mass spectra of both series of complexes exhibit signals for the molecular ion $[\text{M}+1]^+$ (relative intensities 2–78%); the corresponding electrospray ionization (ESI) mass spectra show signals of the molecular ion $[\text{M}+1]^+$ and $[\text{M}+2\text{H}_2\text{O} \pm \text{H}]^+$ as well. In the $\text{LnL}_3(\text{phen}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ series the fragments attributed to $[\text{M}-\text{phen}]^+$ and $[\text{M}-\text{L}-\text{H}]^+$ can also be identified. All of the observed signals exhibited the expected characteristic isotopic distribution patterns. More peak assignments are given in the Experimental Section.

Thermogravimetric Analysis and Simultaneous Differential Thermal Analysis. TGA/SDTA analyses were performed for both types of complexes and the starting materials. The observed weight loss patterns are very similar within each series. The first weight loss, from 40 to 140 °C, corresponds to the loss of two to six guest water molecules, depending on the complex. A second weight loss, from 180 to 280 °C, in both $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and $\text{LnL}_3(\text{phen}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ series with $\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}$ and Er , corresponds to the loss of one water molecule of one of the two following types: non-coordinate water tightly hydrogen bonded to a “free” P=O group, or metal coordinated water. The absence of the fusion process of 1,10-phenanthroline at 100 °C in the $\text{LnL}_3(\text{phen}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ series confirms its coordination to the metal center. In addition, both series of complexes showed decomposition processes near 400 °C (see Experimental Section).

NMR Spectroscopy. Despite the paramagnetic properties of some of the synthesized complexes, ^1H and ^{31}P NMR spectra could be obtained for most of them in $\text{DMSO}-d_6$ and CDCl_3-d_1 . The ^1H NMR spectra of the $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ series present signals between 7 and 8 ppm, thus confirming the presence of the aromatic rings of the ligand. The $\text{LnL}_3(\text{phen}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ series also exhibits signals whose integration corresponds to the 12 aromatic rings of 3 coordinated ligands L^- , at 6.5–7.5 ppm, as well as resolved signals of one coordinated molecule of 1,10-phenanthroline within the 7.5–9 ppm range, low field

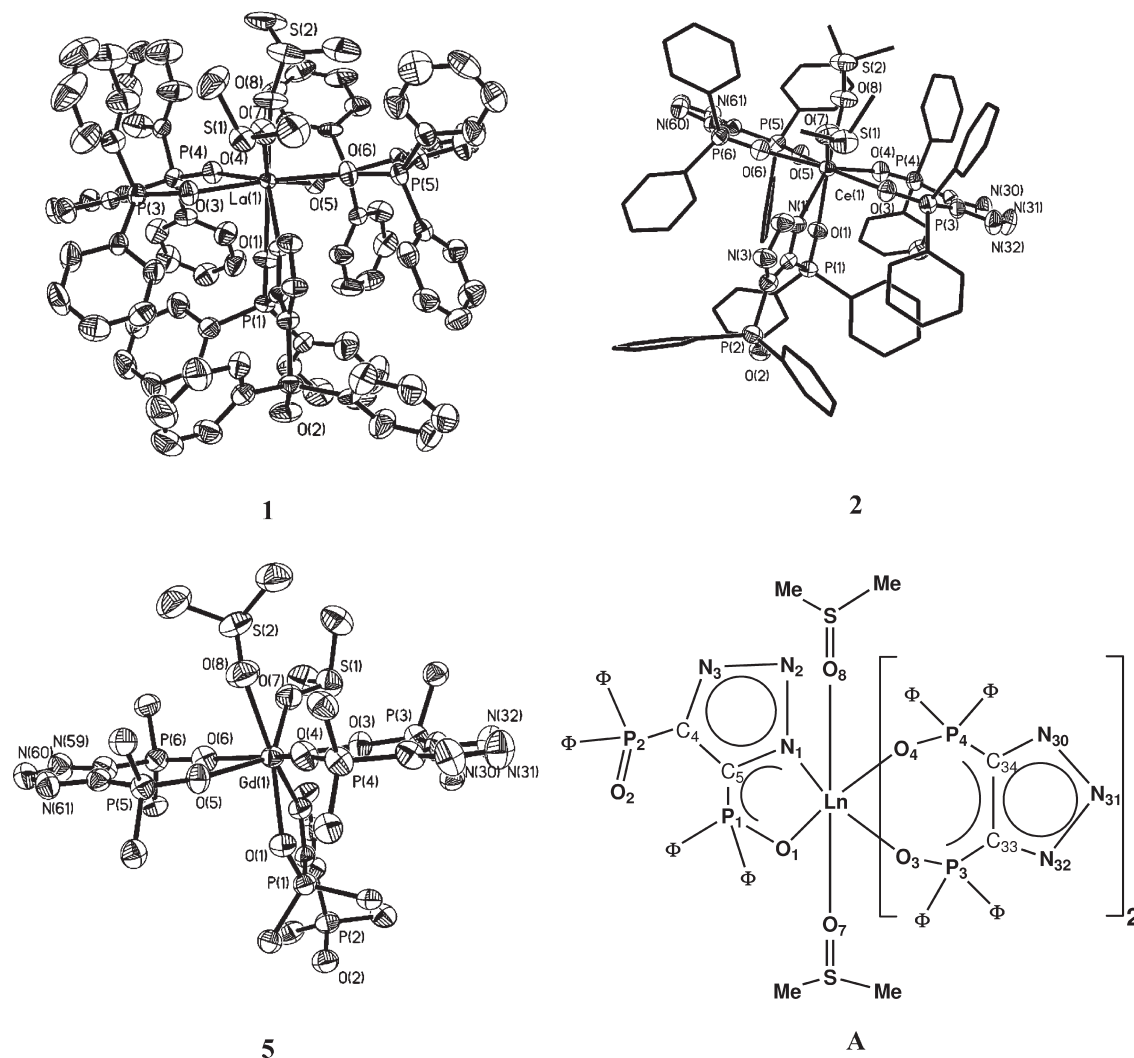


Figure 2. Molecular structure of **1** (La), **2** (Ce), **5**(Gd) (guest solvent were omitted and phenyl groups were modified for clarity), and atomic labeling scheme (A).

shifted in relation to non-coordinate phenanthroline in DMSO- d_6 . The paramagnetic properties of most of the complexes caused a broadening of these signals. The ^{31}P NMR spectra of the $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ complexes exhibit two signals: one, around 17 ppm, and the other at either lower or higher field depending on the lanthanide ion; thus, NdL_3 and CeL_3 show the lowest field shift at 104 and 50 ppm, respectively, while in LaL_3 and SmL_3 this signal appears at 26 ppm. The Eu and Tb complexes exhibit high field shifts at -70 and -160 ppm, respectively. The $\text{LnL}_3(\text{phen}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ series also shows two signals, one, around 17 ppm too, and a second signal, shifted to lower field values, between 25 and 100 ppm for **9–12**. The lowest field shift was also found for the $\text{NdL}_3(\text{phen})$ complex (100 ppm). In the case of Eu and Tb complexes (**14** and **15**), they exhibit high field shifts (-83 and -153 ppm, respectively). These two signals indicate that the observed unsymmetric coordination mode of the ligands to the metal in the solid state (see Figure 2A) is also present in solution. Thus, the signal around 17 ppm was assigned to the “free” phosphoryl group from the O,N-coordinate ligand (free ligand at 21.4 ppm in DMSO- d_6), while the shifted resonance corresponds to the phosphorus attached to the coordinate O atoms. ^{31}P NMR

experiments at higher temperatures were performed in $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$ and showed a gradual collapse of the two signals. For instance, at 338 K, $\text{LaL}_3(\text{phen}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ exhibits only one broad signal around 24 ppm, indicating the existence of a fast dynamic equilibrium between two different ligand coordination modes on the ^{31}P NMR time scale.

X-ray Structures. The crystal structures of the solvate $[\text{LnL}_3]$ ($\text{Ln}(\text{III}) = \text{La}$ (**1**), Ce (**2**), Nd (**3**), Sm (**4**), and Gd (**5**)) consisted of discrete $[\text{LnL}_3(\text{DMSO})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ molecules. The gadolinium complex presented in addition, a molecule of methanol as crystallization solvent, while the lanthanum derivative contained 1.5 DMSO molecules per $[\text{LnL}_3(\text{DMSO})_2]$ unit. The molecular structure and atomic labeling scheme of $[\text{LaL}_3(\text{DMSO})_2] \cdot 3/2\text{DMSO}$, $[\text{CeL}_3(\text{DMSO})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, and $[\text{GdL}_3(\text{DMSO})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$ are depicted in Figure 2. In all complexes, two ligands are bonded symmetrically to the lanthanide atom, forming seven-chelate rings, while the third one is unsymmetrically attached to the metal through one oxygen atom and the N(1) of the triazole, giving a five-chelate ring. Therefore, the coordination number of the lanthanide atom is eight, comprising two O,O-coordinate ligands (L^-), one O,N-coordinate ligand, and two oxygen atoms

from two coordinate DMSO molecules (Figure 2). The coordination environment may be best described as a distorted trigonal dodecahedron in which the two DMSO molecules occupy adjacent positions. This situation led to the idea of including an auxiliary ligand, to exclude water or any solvent from the lanthanide coordination sphere, since their presence could induce the quenching of luminescence.

On the other hand, it is interesting to note that the structure of $\text{LaL}_3(\text{DMSO})_2 \cdot 1.5\text{DMSO}$ described above, with two symmetric and one unsymmetric coordinate ligands, is different from that sketched by Trofimenko for $\text{LaL}_3(\text{DMF})_2$, in which the three ligands were reported to exhibit an O,O-bidentate coordination mode.³²

The lanthanide contraction is apparent in the Ln–O bond lengths: as expected, a subtle lessening in Ln–X (X = O, N) bond lengths from La (av. 2.483 Å) to Gd (av. 2.38 Å) is observed. The Ln–O and P–O bond lengths are within the interval of 2.501(4) to 2.359(5) Å (Ln–O) and 1.486(5) to 1.509(5) Å (P–O), respectively. These bonds are comparable with those reported for lanthanide derivatives containing P, O-based ligands, such as $[\text{Nd}(\text{N}(\text{Ph}_2\text{PO})_2)_3]$,²³ $[\text{Ln}(\text{CH}_2(\text{Ph}_2\text{PO})_2)_2(\text{NO}_3)_3]$,²⁵ and $[\text{La}(\text{Ph}_3\text{PO})_4(\text{NO}_3)_3] \cdot \text{Me}_2\text{CO}$.³⁰ It is noteworthy that the Ln–O(DMSO) bond distances (av. 2.466 Å) are also quite similar to Ln–O bond lengths (av. 2.422 Å) with the coordinated phosphoryl ligand. The O–Ln–O bite angles (from 69.4° to 70.8°) are smaller than those in related $[\text{UO}_2\text{L}_2(\text{DMF})]^{32}$ or in lanthanide (La, Ce, Nd, and Gd) complexes containing the $\text{CH}_2(\text{Ph}_2\text{PO})_2$ ligand.²⁵

The non-coordinate phosphoryl group exhibits P–O bond lengths within the interval of those where there is oxygen to metal coordination. However, it is remarkable that the “free” P–O bond distances (1.465(5) to 1.485(5) Å) are still lengthened in comparison to trimethylphosphine oxide (1.44 Å)⁴¹ and phosphorus pentoxide (1.43 Å).⁴² This may be accounted for by the influence of O–H···O=P hydrogen bonding established between the “free” phosphoryl group and a guest water molecule. The P=O bond distances found (av. 1.473 Å) are also comparable with those observed in reported complexes containing the same oxygen ligand with a non-coordinate P–O group, that is, $[\text{Me}_2\text{In}(\text{O},\text{N},\text{N}-\text{L})_2]$ (1.480(6) Å)³³ and $[\text{CoL}_2\text{py}_2] \cdot 2\text{py}$

(1.497(2) Å).³² The O–H···O=P hydrogen bond distances between 2.773 and 2.793 Å are well below the sum of van der Waals radii for oxygen. Such O–H···O=P distances are comparable with reported H-bonding.^{25,43} There is also O–H···O bonding between the water molecules attached to the P–O group and another guest water molecule (O–O 2.952 to 2.974 Å), as well as some longer O–H···N interactions.

Conclusion

We have introduced the 4,5-bis(diphenyl)phosphoranyl-1,2,3-triazolate (L^-) as a successful “antenna” ligand for sensitizing both europium and terbium emission. The coordination of 1,10-phenanthroline leads to an increase in the quantum yields of the metal-centered emission of the complexes, clearly observed for Nd, Eu, and Tb compounds (**11**, **14**, **15**). In the solid state, the complexes also show strong photoluminescence bands, which are enhanced by the presence of the phenanthroline ligand as well; in this case, the europium and terbium complexes show the stronger emissions too. The crystal structures of the $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ solvates show eight-coordinated lanthanide ions, with the ligands exhibiting two different coordination modes, symmetrical O,O-bidentate and unsymmetrical O,N-bidentate, as well as two neighboring solvent molecules. The ligand coordination behavior is maintained also in solution, as shown by two distinct resonances in the $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of all the reported compounds. The observed coordination arrangement allowed the replacement of coordinate solvent molecules with 1,10-phenanthroline, which acts as an auxiliary ligand.

Acknowledgment. This research was supported by CONACyT (Project Grant 40620-F) and UNAM-DGAPA (Project Grant IN212808). We thank M. C. Ma. de las Nieves Zavala Segovia, Q. Pedro Navarro, I.Q. María del Carmen Delgado Cruz, Ing. Francisco Rodríguez Melgarejo, and Q. Eréndira García Ríos for their work in recording ESI-MS, Photoluminescence (in solution), TGA/SDTA and Raman spectra, and the Elemental Analyses.

Supporting Information Available: CIF files of the crystal structures. Table S1 containing selected bond lengths [Å] and bond angles [deg] of **1**·(3.5 DMSO), **2**–**4**·(2DMSO, 2H₂O), and **5**·(2DMSO, 2H₂O, MeOH). Figure S1 showing representative Raman spectra for both $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and $\text{LnL}_3(\text{phen}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ series. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

(41) Wang, H. K. *Acta Chem. Scand.* **1965**, *19*, 879.

(42) Chandrasekhar, V.; Azhakar, R. *CrystEngComm.* **2005**, *7*, 346.

(43) Chandrasekhar, V.; Azhakar, R.; Bickley, J. F.; Steiner, A. *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 910.