



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**PROPIEDADES ÓPTICAS DE COMPUESTOS DE COORDINACIÓN  
DE LANTÁNIDOS CON LIGANTES AROMÁTICOS**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
QUÍMICA**

**PRESENTA**

**ERIKA ARMENTA JAIME**



**MÉXICO, D.F.**

**2016**



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: **José Manuel Méndez Stivalet**

Vocal: **Silvia Elena Castillo Blum**

Secretario: **José Federico del Río Portilla**

1er. suplente: **Armando Marín Becerra**

2do. suplente: **Jesús Gracia Mora**

Sitio donde se desarrolló el tema:

División de Estudios de Posgrado, Departamento de Química  
Inorgánica y Nuclear, Facultad de Química, Ciudad Universitaria,  
UNAM.

Asesor del tema:

**Dra. Silvia Elena Castillo Blum**

Sustentante:

**Erika Armenta Jaime**

# Índice general

1.-Índice de abreviaturas.....	2
2.-Introducción.....	3
3.-Marco teórico.....	4
4.-Antecedentes.....	14
5.-Objetivos.....	20
6.-Justificación.....	21
7.-Equipos y materiales empleados.....	22
8.-Procedimiento experimental.....	24
9.-Resultados y discusión.....	29
10.-Conclusiones.....	76
11.-Referencias.....	78
12.-Anexos.....	80

# 1.- Índice de abreviaturas

- 1) *adae* (ácido 2-(2-hidroxifenoxi)acético)
- 2) *bimpi* (ácido 1,2-difenoxiacético)
- 3) COSY (Espectroscopía de Correlación, por sus siglas en inglés)
- 4) DMF (dimetilformamida)
- 5) 2D (dos dimensiones)
- 6) FTIR-ATR (Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier mediante Reflectancia Total Atenuada)
- 7) HSQC (Correlación Heteronuclear Cuántica Individual)
- 8) HMBC (Correlación Heteronuclear de enlaces múltiples)
- 9) LED (Diodo emisor de luz, por sus siglas en inglés)
- 10) *mbb* (1,2-bis[(1H-bencimidazol-2-1-il)metoxilen]benceno)
- 11) MRI (Imagen por Resonancia Magnética, por sus siglas en inglés)
- 12) RMN (Resonancia Magnética Nuclear)
- 13)  $^1S_0$  (singulete basal)
- 14)  $^1S_1$  (primer estado singulete excitado)
- 15)  $^3T_0$  (triplete)
- 16) UV-vis (Ultravioleta visible)
- 17) UV-VIS-NIR (Ultravioleta-visible-Infrarrojo Cercano)

## 2.-Introducción

La palabra lantánido proviene del griego “lanthanei” y significa “yacer escondido” [1]. La química de los lantánidos inició en Escandinavia cuando, en 1794, Johann Gadolin obtuvo un óxido de ytrio a partir de un mineral negro que se conocía como gadolinita. Posteriormente M.H. Klaproth, J.J. Berzelius y W. Hisinger descubrieron el mineral ceria. Sin embargo, fue hasta 1839-1843 que C.G. Mosander logró separar estos minerales en sus componentes: ceria está constituido por un óxido de cerio y lantano, además de didimio, el cual es una mezcla de óxidos de praseodimio y gadolinio. Debido a la química tan parecida de los lantánidos fue difícil su separación y purificación [2]. Estos iones presentan transiciones  $f \rightarrow f$  las cuales les confieren propiedades luminiscentes únicas para diversas aplicaciones (tecnologías de LED, pantallas de plasma, sensores, diagnóstico médico, MRI, medidas de seguridad en la fabricación de billetes, entre otros).

Este trabajo se centra en el estudio de las propiedades luminiscentes de los iones lantánidos 3+: europio, terbio, disprosio y gadolinio. Para ello, se sintetizaron 4 compuestos de coordinación utilizando estos iones y el ligante 1,2-bis[(1H-bencimidazol-2-1-il)metoxilen]benceno (**mbb**). Los compuestos de coordinación se caracterizaron mediante diferentes técnicas analíticas y espectroscópicas: análisis elemental, FTIR-ATR, conductividad eléctrica, susceptibilidad magnética, espectroscopía de absorción (en estado sólido y en disolución) y espectroscopía de emisión en estado sólido.

### 3.-Marco teórico

Los lantánidos son un grupo de elementos químicos que van del lantano al lutecio y tienen como característica el llenado de los orbitales  $4f$  en su capa de valencia, con excepción del lantano. Tienen una química diferente a los elementos del bloque d, pero similar a los elementos del grupo II. La abundancia de estos elementos en la tierra decrece conforme aumenta el número atómico además de ser más abundantes aquellos que presentan número atómico par [2].

Estos elementos se obtienen de algunos minerales, principalmente bastnasita, monacita y xenotima. Son extraídos utilizando métodos analíticos como: intercambio iónico (cuando se requiere de alta pureza, por ejemplo en aplicaciones electrónicas) y extracción por disolventes (es el método más común a nivel industrial).

Algunas de las principales características de los lantánidos son:

- 1) Presentan una gran variedad de números de coordinación los cuales van desde 6-12. También se han encontrado números de coordinación 2, 3 y 4.
- 2) Su geometría es determinada por efectos estéricos del ligante más que por efectos de campo cristalino.
- 3) Forman compuestos iónicos lábiles que pueden intercambiar ligantes con facilidad.
- 4) Los orbitales  $4f$  para los iones  $Ln^{3+}$  no participan directamente en el enlace debido a que están protegidos por los orbitales  $5s^2$  y  $5p^6$ . Sus propiedades espectroscópicas y magnéticas no son influenciadas, en gran medida, por el ligante.

- 5) El desdoblamiento debido a efectos de campo cristalino es pequeño y las transiciones en el espectro electrónico son intensas en comparación con las de los elementos del bloque d.
- 6) Prefieren ligantes aniónicos con átomos donores de alta electronegatividad (por ejemplo O y F).
- 7) Forman compuestos hidratados con facilidad debido a la alta energía de hidratación de los iones  $\text{Ln}^{3+}$ , lo que puede causar incertidumbre en la determinación de sus números de coordinación.
- 8) Forman hidróxidos insolubles a pH neutro, a menos que existan agentes acomplejantes.
- 9) No forman enlaces múltiples del tipo  $\text{Ln}=\text{O}$  a diferencia de los metales de transición y algunos actínidos.
- 10) No forman carbonilos estables.

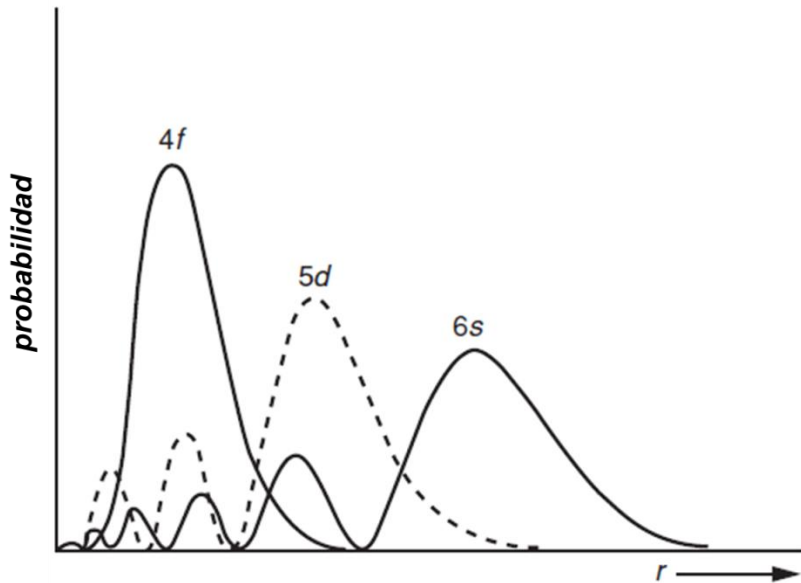
La aplicación para cada ión lantánido depende de la energía de su emisión. En el caso de los compuestos con el ión  $\text{Eu}^{3+}$ , es común encontrarlos en sensores, pantallas, además de sellos de seguridad de billetes, por su intensa emisión en el rojo. El elemento europio está presente en estado de oxidación 3+ así como en 2+, debido a que éste adquiere una configuración electrónica de capa semillena. El ión  $\text{Eu}^{2+}$  tiene diferentes aplicaciones, ya que su emisión difiere a la de  $\text{Eu}^{3+}$ , siendo en el azul. El ión  $\text{Nd}^{3+}$  emite en la región de infrarrojo lejano y se utiliza en la fabricación de láseres debido a la energía de sus estados excitados emisivos que facilita un poblamiento electrónico invertido o "*population inversion*" característico del funcionamiento de un láser [2].



El ión gadolinio es ampliamente utilizado en RMN, MRI y en diagnósticos médicos. Una de sus aplicaciones es en la detección de tejido canceroso ya que, al ser oxofílico, interactúa con las moléculas de agua del cuerpo humano y, debido a que las moléculas de agua de tejido dañado tienen un tiempo de relajación mayor, es posible crear imágenes para su identificación<sup>[2]</sup>. Como el ión  $Gd^{3+}$  es tóxico, es necesario coordinarlo a moléculas orgánicas que ayuden a inhibir su toxicidad. Recientemente se han encontrado aplicaciones bioquímicas en donde los iones  $Ca^{2+}$  son reemplazados por un ión  $Ln^{3+}$  y, por medio del estudio de sus transiciones hipersensitivas, proporcionan información sobre el sitio de unión de una proteína<sup>[2]</sup>.

### **3.1 Contracción lantánida**

Debido a que los orbitales 5s y 5p penetran las subcapas de los orbitales 4f, el radio atómico disminuye, fenómeno que se conoce como contracción lantánida. El radio atómico decrece conforme va aumentando el número atómico, experimentando un menor apantallamiento. Este fenómeno también está asociado con efectos relativistas. En la siguiente imagen (figura 3.1.1) se presenta una gráfica de probabilidad en función de distancia para cerio en estado basal, en la cual se muestra que los electrones f se encuentran más cerca del núcleo que los s y p. <sup>[3]</sup>



**Figura 3.1.1** Parte radial de una función hidrogenoide para los orbitales 4f, 5d y 6s del cerio en estado basal <sup>[3]</sup>.

### 3.2 Propiedades electrónicas y magnéticas de los lantánidos

Las propiedades magnéticas y electrónicas de los lantánidos dependen, en gran medida, de su configuración electrónica. La configuración para los lantánidos es del tipo  $[\text{Xe}]4f^n 6s^2$  a excepción del lantano, el cual no tiene electrones f en su capa de valencia, además del cerio, gadolinio y lutecio que es del tipo  $[\text{Xe}]4f^n 5d^1 6s^2$  y por último  $[\text{Kr}]4d^1 5s^2$  para yterbio. Los orbitales 4f, al estar protegidos por los orbitales 5s y 5p, no participan directamente en el enlace, lo que provoca que sus propiedades magnéticas y espectroscópicas no se vean tan influenciadas por el ambiente químico.

Una característica de los iones lantánidos es que presentan transiciones electrónicas  $f \rightarrow f$ , las cuales están prohibidas por la regla de Laporte, lo que hace que sean de poca intensidad (bajos coeficientes de extinción) [3]. Estas transiciones son excitadas tanto por dipolo eléctrico, como por dipolo magnético. Las primeras son prohibidas por paridad (prohibidas por regla de Laporte), mientras que las segundas son permitidas por paridad [3]. En los lantánidos es posible observar ambas. Algunas de las transiciones  $f \rightarrow f$  son hipersensitivas, lo que implica que pueden ser modificadas debido al entorno químico y por lo tanto proporcionan información sobre la simetría del centro metálico. Las principales transiciones para los iones lantánidos  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Tb}^{3+}$  se muestran en las tablas 3.2.1 y 3.2.2.

**Tabla 3.2.1 Transiciones electrónicas emisivas para  $\text{Tb}^{3+}$ .**

Transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$	$\lambda$ , nm	Intensidad
6	480-505	mediana a intensa
5	535-555	intensa
4	860-600	mediana a intensa
3	615-625	mediana
2	640-655	débil

**Tabla 3.2.2 Transiciones electrónicas emisivas para  $\text{Eu}^{3+}$ .**

Transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$	$\lambda$ , nm	Intensidad
0	577-581	muy débil
1	585-600	intensa
2	610-625	intensa o débil
3	640-655	muy débil
4	680-655	medianamente intensa

Debido a que los orbitales 4f están protegidos por los subniveles 5s y 5p, las transiciones  $f \rightarrow f$  son finas. Aunque todos los iones lantánidos son luminiscentes (a excepción de lantano y lutecio) no todos se utilizan con la misma frecuencia. Los iones  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Tb}^{3+}$  han encontrado un mayor número de aplicaciones ya que su tiempo de vida emisivo es mayor [4]. La intensidad de la luminiscencia depende, en gran medida, del rendimiento cuántico el cual relaciona la relajación radiativa con

la no-radiativa de los niveles energéticos. De igual manera, depende de la brecha entre el nivel excitado emisor más bajo en energía y el nivel más alto del estado basal (*gap*). Lo anterior se muestra en el diagrama de Diecke (*ver figura 3.2.1*), en donde se calculó la energía asociada a los diferentes términos derivados de las posibles configuraciones electrónicas estables que adquieren los iones lantánidos. Estos términos se describen mediante la fórmula  $^{2S+1}L_J$  en donde,  $2S+1$  es la multiplicidad de espín,  $L$  el momento angular orbital total y  $J$  ( $J=L+S, L+S-1, \dots, |L-S|$ ) el momento angular total de los orbitales  $f$ . El desdoblamiento de los niveles se debe al acoplamiento espín-órbita. Se observa que la brecha energética para los iones europio, terbio y gadolinio es mayor comparada con la de los demás iones, lo que explica su emisión de alta energía en la región Visible ( $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Tb}^{3+}$ ) y Ultravioleta ( $\text{Gd}^{3+}$ )<sup>[6]</sup>.

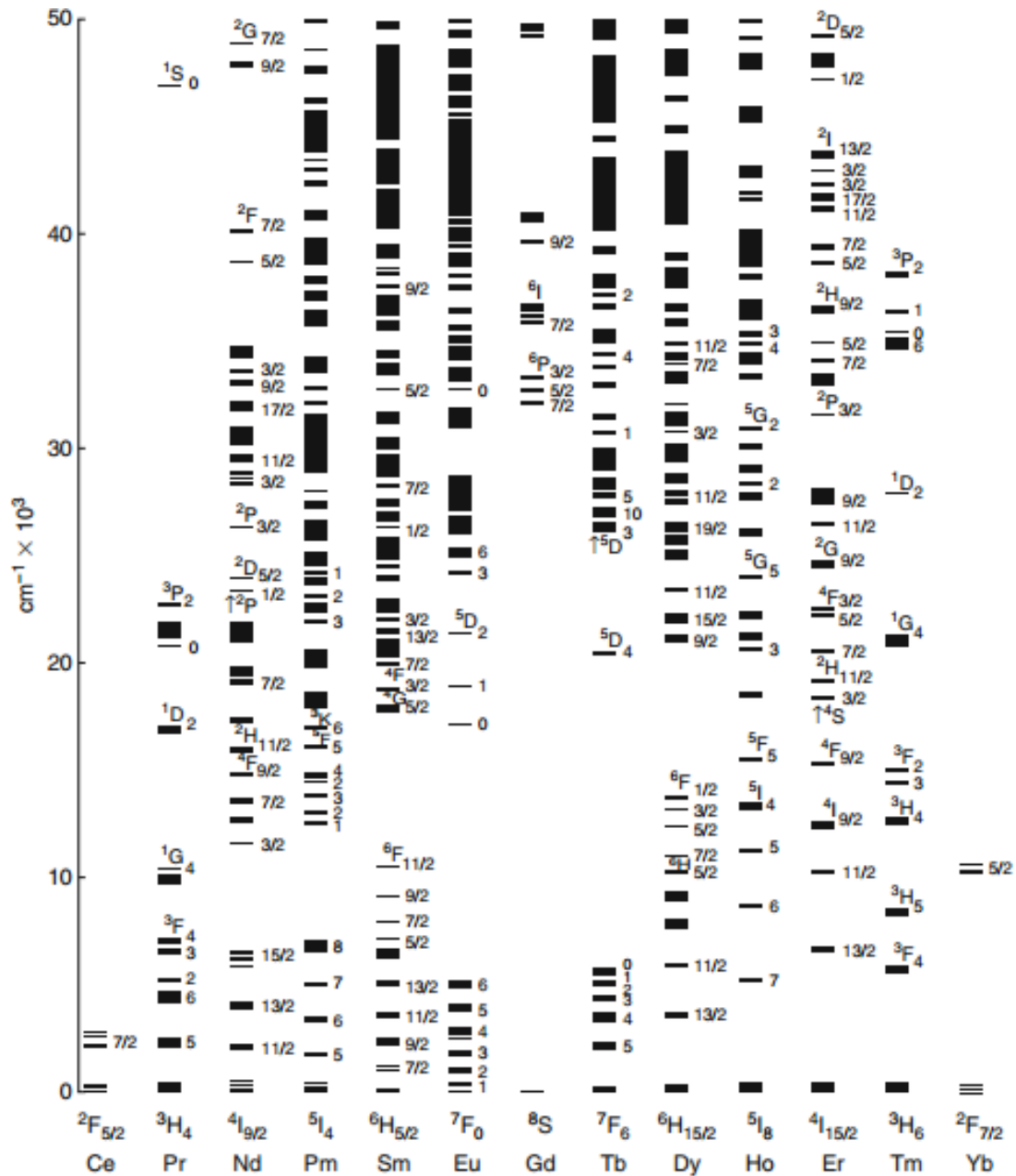


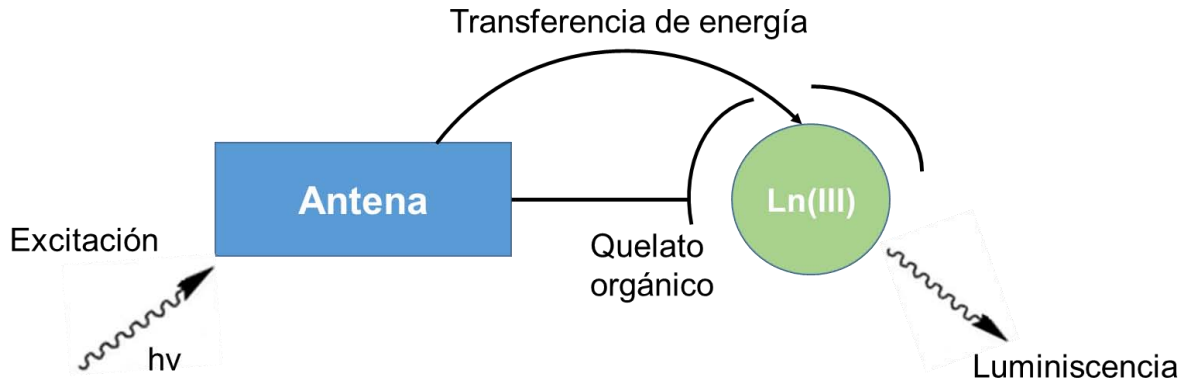
Figura 3.2.1 Diagrama de Diecke para iones lantánido Ln<sup>3+</sup> en LaF<sub>3</sub> [6]

### 3.3 Apagamiento

Como se mencionó anteriormente, los iones lantánidos tienen propiedades luminiscentes *per se* que los hacen muy útiles para diversas aplicaciones. Sin embargo, sus tiempos de vida emisivos en solución acuosa son bajos debido a que existe otra ruta disponible para la desactivación del estado excitado del lantánido, la cual se da en forma de transferencia de energía vibracional a moléculas de agua en particular <sup>[4]</sup>. Estas propiedades pueden ser mejoradas mediante algunas técnicas de dopaje en estado sólido o por efecto antena, además de la coordinación del ión metálico con ligantes voluminosos que lo protejan de su entorno, y eviten la coordinación de moléculas de disolvente <sup>[2]</sup>.

### 3.4 Efecto antena

Una forma de mejorar las propiedades luminiscentes de los iones lantánidos es mediante excitación indirecta de las transiciones  $f \rightarrow f$ , fenómeno conocido como efecto antena. Éste consiste en coordinar el centro metálico con ligantes orgánicos adecuados los cuales, al ser excitados en algún intervalo del espectro electromagnético, absorben energía que pueden posteriormente transferir al centro metálico, aumentando el tiempo de vida de la emisión (*ver figura 3.4.1*).



**Figura 3.4.1. Efecto antena: el sensibilizador o antena (que puede estar o no unido al centro metálico) es excitado mediante irradiación de luz. Posteriormente, la energía absorbida es transferida al centro metálico. Adicionalmente, el ión lantánido puede estar unido a ligantes que lo protejan del apagamiento causado por moléculas de disolvente.**

Es necesario un diseño cuidadoso del sensibilizador o antena debido a que los estados excitados emisivos para cada ión lantánido son de diferente energía y, por lo tanto, un mismo sensibilizador no funciona de manera óptima en todos los casos [3]. Lo anterior se explica mediante un diagrama de Jablonski en donde se muestra cómo se lleva a cabo la transferencia de energía, así como un posible mecanismo de la luminiscencia (*ver figura 3.4.2*). Primero, el sensibilizador (el cual puede ser orgánico o inorgánico) absorbe radiación de luz pasando de una configuración singulete basal  $^1S_0$  a un estado singulete excitado  $^1S_1$ . Posteriormente, por medio de un fenómeno conocido como entrecruzamiento de sistemas, pasa a un estado triplete excitado  $^3T_1$ , presentándose un cambio de multiplicidad. En este punto se pueden llevar a cabo varios mecanismos de relajación: la antena regresa a su configuración singulete basal ocurriendo la fosforescencia del ligante (transición prohibida por espín) o la energía es

transferida al centro metálico promoviendo que los electrones del ión se exciten y ocupen los niveles excitados emisivos. Posteriormente, al ocurrir la relajación, es posible observar la luminiscencia característica de cada ión lantánido. Para que se de la transferencia de energía de manera eficiente mediante éste mecanismo, es necesario que el estado  $^3T_1$  de la antena se encuentre a mayor energía que el estado excitado emisivo del centro metálico, dentro de un intervalo adecuado de valores ya que, si es muy elevado, la transferencia no se lleva a cabo.

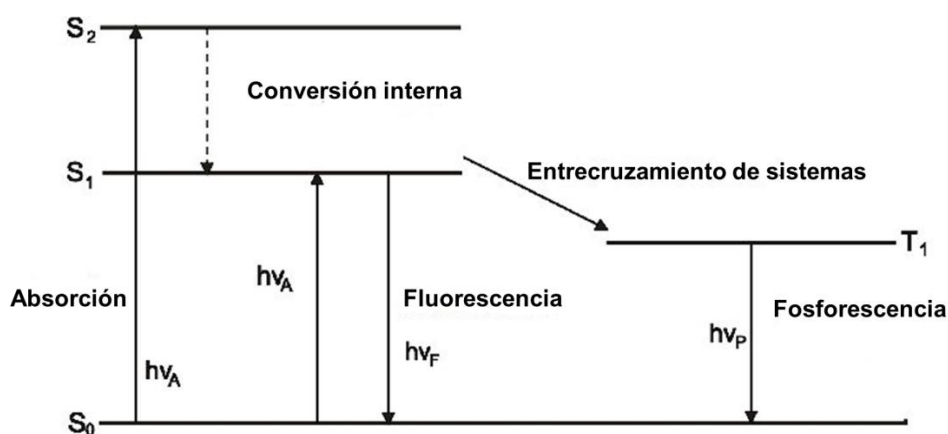


Figura 3.4.2 Diagrama de Jablonski

Se ha observado que una brecha energética de 2500 a 3500  $\text{cm}^{-1}$  entre el triplete del sensibilizador y el estado emisivo para terbio y europio, es eficiente [3]. También se puede dar la transferencia de energía desde el estado singulete excitado del ligante al centro metálico.

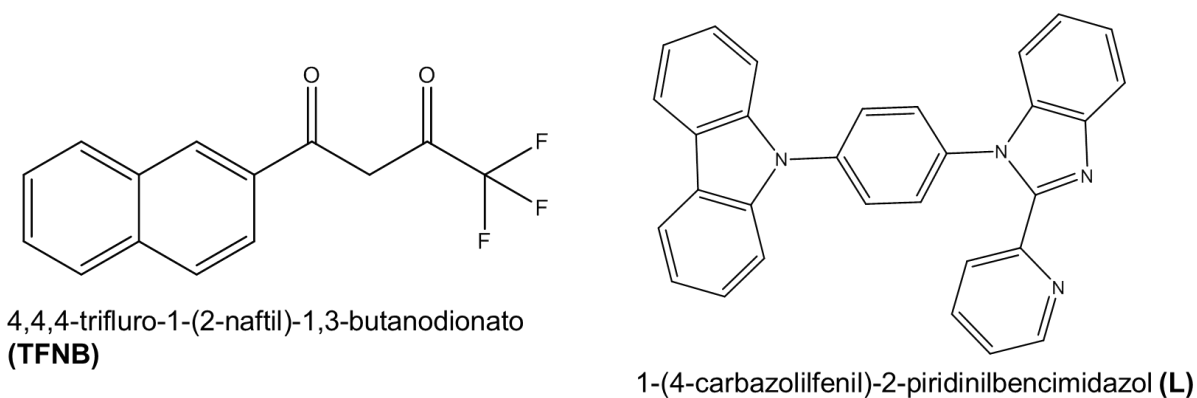


## 4.-Antecedentes

Los compuestos de coordinación con iones lantánidos han sido muy estudiados debido a sus propiedades ópticas y magnéticas que los convierten en buenos candidatos para diversas aplicaciones como en imagenología médica, dispositivos de iluminación tipo LED, sistemas láseres, sondas luminiscentes, etc. Los primeros estudios sobre propiedades luminiscentes en disolución acuosa se realizaron durante los años de 1930 y 1940, cuando se descubrió que algunos compuestos orgánicos como salicilaldehído y benzoilacetona sensibilizaban la luminiscencia del ión europio cuando se irradiaba en la región ultravioleta, en donde se conocía que la absorción de europio es despreciable [3]. En la literatura se han informado gran variedad de compuestos de coordinación con diferentes ligantes. Entre los más utilizados son  $\beta$ -dicetonas para el ión  $\text{Eu}^{3+}$ , debido al valor de la energía de sus estados singulete ( $^1\text{S}_1$ ) y triplete ( $^3\text{T}_1$ ) lo cual favorece una eficiente transferencia energética intramolecular [4], además presentan una alta absorción en un amplio intervalo del espectro electromagnético [5]. Algunos compuestos heterocíclicos nitrogenados como piridina, bencimidazoles y derivados de fenantrolina, por ejemplo, son ampliamente usados como ligantes neutros además de derivados de óxidos de fosfinas [6]. En años recientes, se ha tenido un gran interés por sintetizar compuestos que presenten luminiscencia en el Infrarrojo cercano (NIR) debido a la aplicación que tienen en telecomunicaciones además de obtener alta definición en imágenes de “tejidos profundos”, ya que la luz en NIR difracta menos que la luz visible [5]. El ión neodimio es ampliamente

utilizado en láseres, mientras el ión iterbio se emplea en imágenes para análisis de tejidos.

En 2010, Jing Wu y colaboradores sintetizaron compuestos de coordinación de  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  y  $\text{Yb}^{3+}$  con los ligantes 4,4,4-trifluoro-1-(2-naftil)-1,3-butanodionato (**TFNB**) y 1-(4-carbazolilfenil)-2-piridinilbencimidazol (**L**)<sup>[5]</sup>. Debido a que los enlaces C-H (los cuales vibran entre  $3200\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente) pueden apagar la luminiscencia de los lantánidos, decidieron sustituir el grupo metilo con enlaces C-F (ver estructura de **TFNB**, figura 4.1) ya que vibran a menor energía. El ligante 1-(4-carbazolilfenil)-2-piridinilbencimidazol (**L**) se utilizó como un segundo sensibilizador de la luminiscencia y funciona de manera sinérgica con **TFNB**, ayudando a que la estructura sea más rígida. Todos los compuestos de coordinación tienen la fórmula mínima  $\text{Ln}(\text{TFNB})_3\text{L}$ .



**Figura 4.1 Estructura de los ligantes TFNB y L.**

Se estudiaron las propiedades luminiscentes de estos compuestos mediante espectroscopía de emisión y excitación en estado sólido y en disolución

(empleando como disolvente  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  para  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Sm}^{3+}$  y tolueno para  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  y  $\text{Nd}^{3+}$ ). A continuación se muestran los espectros de emisión y excitación para estos compuestos (figura 4.2 y 4.3).

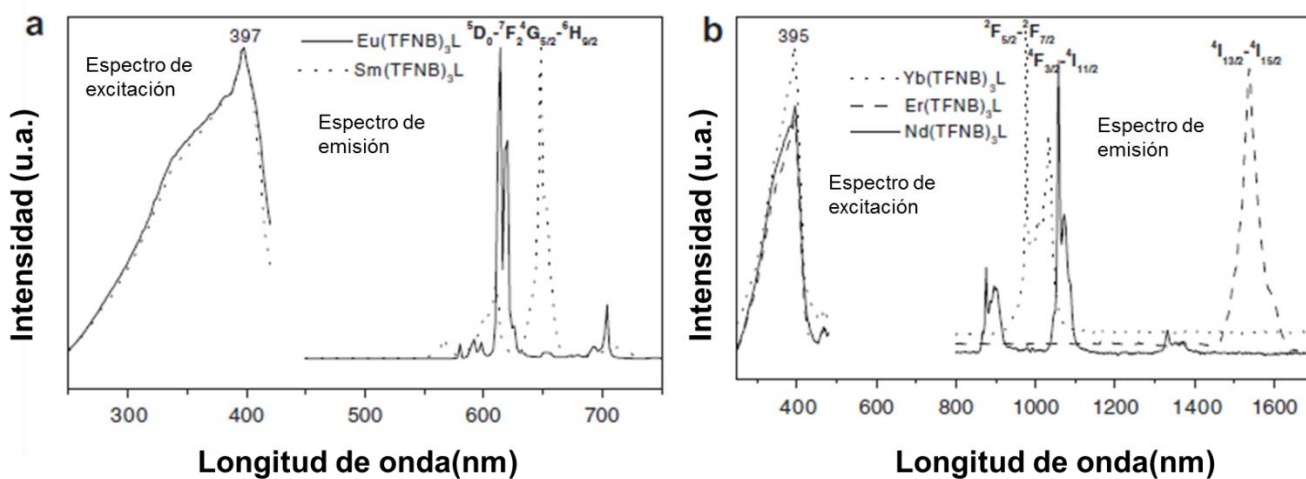


Figura 4.2. Espectros de excitación y emisión en estado sólido a temperatura ambiente para (a)  $\text{Ln}=\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Sm}^{3+}$  y (b)  $\text{Ln}=\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  y  $\text{Nd}^{3+}$ .

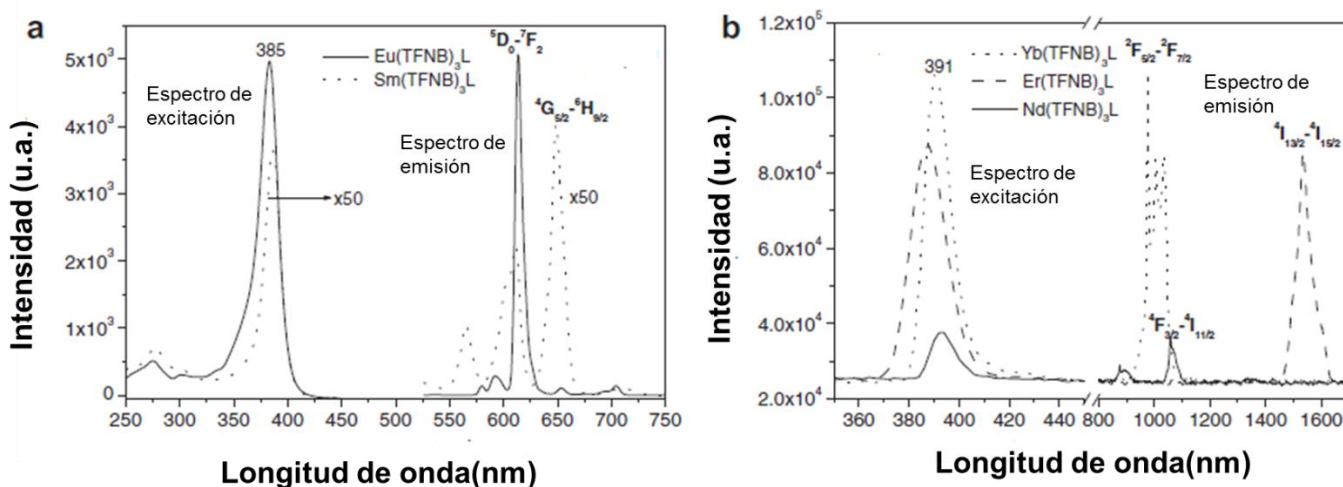
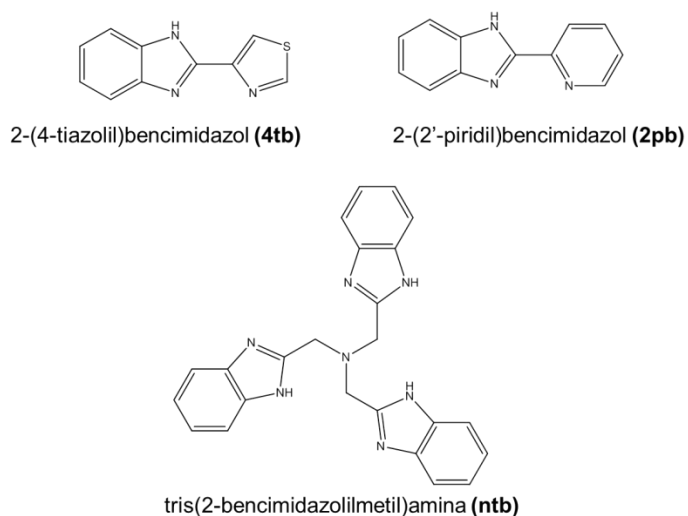


Figura 4.3 Espectros de excitación y emisión en disolución a temperatura ambiente para (a)  $\text{Ln}=\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Sm}^{3+}$  (en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) y (b)  $\text{Ln}=\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  y  $\text{Nd}^{3+}$  (en tolueno)

El ligante **L** absorbe en 293 nm mientras que **TFNB** en 313-323 nm. Los espectros de emisión para todos los compuestos se obtuvieron irradiando en la región ultravioleta ( $\lambda_{exc} = 385 \text{ nm}$ ). Es posible observar los picos debidos a las transiciones  $f \rightarrow f$  características de cada ión, además que la emisión típica de los ligantes se apaga, lo cual indica que hay un acoplamiento óptimo entre los niveles energéticos de la antena y del ión lantánido. El ligante **TFNB** junto con **L**, resultaron ser buenos sensibilizadores de la luminiscencia. Adicionalmente, determinaron los tiempos de vida para las transiciones emisivas más intensas para cada uno de los compuestos de coordinación donde el tiempo de vida asociado a la transición  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  (responsable del color rojo de europio) del compuesto  $\text{Eu}(\text{TFNB})_3\text{L}$ , es de 601.12  $\mu\text{s}$  en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

D. Olea (2011) sintetizó compuestos de coordinación empleando los siguientes ligantes: 2-(4-tiazolil)bencimidazol (**4tb**), 2-(2'-piridil)bencimidazol (**2pb**), tris(2-bencimidazolilmetil)amina (**ntb**) (ver figura 4.4).<sup>[7]</sup>

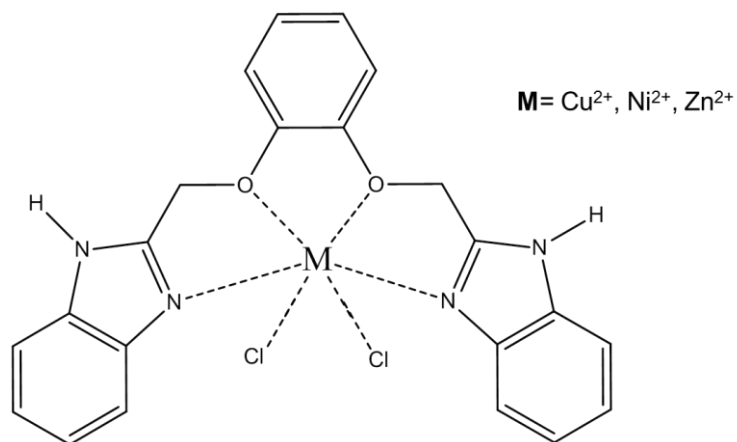


**Figura 4.4 Estructura de los ligantes bencimidazólicos.**

Estos ligantes se coordinaron a los iones lantánidos europio, terbio, disprosio y gadolinio en estado de oxidación 3+ utilizando diferentes disolventes (etanol, acetona y acetonitrilo). Se encontró que los 3 ligantes son buenos candidatos para llevar a cabo la transferencia de energía al ión  $\text{Eu}^{3+}$  y el compuesto  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(4\text{tb})_2]\text{CH}_3\text{COCH}_3$  fue quien presentó un mejor tiempo de vida,  $\tau=1.82$  ms. El ligante **4tb** funcionó como antena óptima tanto para europio, terbio y disprosio. Los compuestos de coordinación con los ligantes **4tb** y **2pb** estabilizaron números de coordinación de 10, mientras que con el ligante **ntb** fueron de 8.

En relación al ligante 1,2-bis[(1H-bencimidazol-2-1-il)metoxilen]benceno (**mbb**), empleado en esta tesis, en la literatura solamente se hace referencia a sus compuestos de coordinación con los metales de transición: cobre, zinc y níquel. El objetivo de estudiarlos fue simular el sitio de unión dentro de una proteína y extrapolar los resultados para un posterior estudio en sistemas biológicos. William Clegg, Faleh H. Musa y colaboradores (1986), sintetizaron los siguientes compuestos: **1)**  $\text{Cu}(\text{mbb})\text{Br}_2$ , **2)**  $\text{Cu}(\text{mbb})\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , **3)**  $\text{Ni}(\text{mbb})\text{Br}_2 \cdot \text{EtOH}$ , **4)**  $\text{Ni}(\text{mbb})\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , **5)**  $\text{Zn}(\text{mbb})\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ , **6)**  $\text{Cu}_3(\text{mbb})_2(\text{SCN})_6$ .<sup>[8]</sup>

Los compuestos **1-5** presentaron números de coordinación de seis, estabilizando una geometría de octaedro distorsionado. Se obtuvieron los espectros de absorción en disolución etanólica, tanto para el ligante como para el compuesto  $\text{Cu}(\text{mbb})\text{Br}_2$ , observándose 3 máximos ( $\lambda_{\text{max}}= 280, 273$  y  $245$  nm) en ambos casos. Los máximos en el compuesto de cobre se observan desplazados hacia mayor energía ( $\lambda_{\text{max}}=276, 270$  y  $240$  nm).



**Figura 4.5 Estructura general de los compuestos con el ligante mbb. Todos presentan número de coordinación de 6 y estabilizan una geometría de octaedro distorsionado.**

Dado que algunos derivados bencimidazólicos han funcionado como sensibilizadores de la luminiscencia para los lantánidos que emiten en el visible (400-800 nm) <sup>[5]</sup>, en este trabajo se estudiará al ligante **mbb** como candidato a funcionar como antena.

## 5.- Objetivos

### Objetivo general

Estudiar las propiedades luminiscentes de los compuestos de coordinación sintetizados con el ligante 1,2-bis[(1H-bencimidazol-2-1-il)metoxilen]benceno (*mbb*).

### Objetivos particulares

- 1) Sintetizar y caracterizar, mediante técnicas analíticas y espectroscópicas, los compuestos orgánicos 1,2-bis[(1H-bencimidazol-2-1-il)metoxilen]benceno (*mbb*) y ácido 1,2-difenoxiacético (*bimpi*).
- 2) Sintetizar y caracterizar los compuestos de coordinación con el ligante *mbb* y los iones lantánidos  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Dy}^{3+}$ .
- 3) Estudiar las propiedades luminiscentes de los compuestos de coordinación mediante espectroscopía de absorción (en disolución y estado sólido) y emisión.

## 6.- Justificación

Los iones lantánidos *per se* poseen propiedades luminiscentes con bajos tiempos de vida emisivos. En la literatura se han informado diferentes métodos de mejorar estas propiedades y uno de ellos consiste en utilizar cromóforos adecuados que funcionen como antena, es decir, transfieran energía a los estados excitados emisivos de los iones lantánidos provocando un aumento en el tiempo de vida.

Se ha encontrado que algunos ligantes bencimidazólicos son buenos candidatos para funcionar como antenas <sup>[5,7]</sup>. En este trabajo se utilizará el ligante 1,2-bis[(1H-bencimidazol-2-1-il)metoxilen]benceno (***mbb***) el cual al ser voluminoso (protege al centro metálico del apagamiento), tener grupos cromóforos y átomos N y O donadores forma compuestos estables.



## 7.- Equipos y Reactivos empleados.

	<b>Equipo</b>	<b>Ubicación</b>
<b>Análisis elemental</b>	Instrumental EA 1108 (CHNS-O)	Unidad de Servicios y Apoyo a la Investigación. Facultad de Química, edificio B.
<b>Balanza de susceptibilidad magnética.</b>	Sherwood Scientific Cambridge, UK.	Laboratorio 211 del Departamento de Química Inorgánica y Nuclear. Facultad de Química.
<b>Conductividad eléctrica</b>	Conductímetro OAKTON PC 2700	Laboratorio 214 del Departamento de Química Inorgánica y Nuclear. Facultad de Química.
<b>Emisión (estado sólido)</b>	Espectrómetro FluoroMax4, Horiba Scientific, con un intervalo óptico de 290-850 nm.	Laboratorio 213 del Departamento de Química Inorgánica y Nuclear. Facultad de Química
<b>FTIR-ATR</b>	Perkin Elmer FTIR-ATR 1605 en una ventana de 4000 a 400cm <sup>-1</sup>	Unidad de Servicios y Apoyo a la Investigación. Facultad de Química, edificio B.
<b>UV-VIS (disolución)</b>	Agilent 8453 Value Analysis UV-Visible System.	Laboratorio 214 del Departamento de Química Inorgánica y Nuclear. Facultad de Química.
<b>UV-VIS-NIR (estado sólido)</b>	Espectrofotómetro Cary 6000i UV-Vis-NIR de Varían con una ventana de 200 a 1200 nm.	Laboratorio 211 del Departamento de Química Inorgánica y Nuclear. Facultad de Química

## 7.1 Reactivos

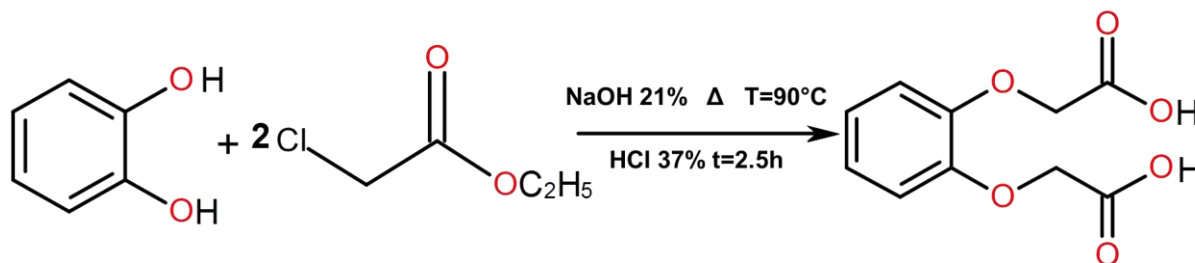
<b>Compuesto</b>	<b>Marca</b>	<b>% Pureza</b>
o-fenilendiamina	Aldrich	99.50
1,2-dihidroxibenceno	Sigma-Aldrich	99.00
Acetonitrilo absoluto	J. T. Baker	99.99
Etilcloroacetato	Aldrich	99.00
Ácido fosfórico	Aldrich	85.00
Etanol anhidro	J. T. Baker	99.90
$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	99.90
$\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	99.90
$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	99.90
$\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	99.90

## 8.- Procedimiento experimental

### 8.1 Síntesis de ácido 1,2-difenoxiacético (bimpi):

En un matraz bola de 100 mL se agregaron 6.05 g (55 mmol) de catecol. El matraz se tapó y se mantuvo en atmósfera de nitrógeno. Después se añadieron (vía cánula) 50 mL de una disolución de NaOH al 21% y se dejó reaccionar por 15 minutos a 90° C. Posteriormente se adicionaron 14 mL (130 mmol) de etilcloroacetato y 20 minutos después se observó la formación de un precipitado rosa-blanco. Al evaporarse la mayor cantidad de agua, el precipitado se redisolvió en 30 mL de agua desionizada y se agregaron 4 mL más de etilcloroacetato a la misma temperatura y bajo atmósfera inerte. Se dejó reaccionar por 2 horas y 30 minutos. Terminado el tiempo de reacción, la mezcla se enfrió a temperatura ambiente y se acidificó con HCl al 37%, hasta llegar a un pH de 1 y se dejó en agitación por 10 min. Se obtuvo un precipitado blanco el cual se filtró y lavó con HCl diluido <sup>[9]</sup> El compuesto bimpi se obtiene en un rendimiento del 90%. Punto de fusión 178-180°C. Análisis elemental (Calculado/Experimental) para C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>,

%	C	53.10/52.7,	%	H	4.46/4.23.
---	---	-------------	---	---	------------



**Figura 8.1.1 Esquema de reacción para la síntesis de ácido difenoxiacético.**

En la síntesis de **bimpi** (descrita anteriormente), en un principio se obtenía mayoritariamente el éter monosustituido, dando como resultado el ácido 2-(2-hidroxifenoxi) acético (**adae**). Éste último se caracterizó mediante análisis elemental, FTIR-ATR y RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y en 2D (HSQC).

## 8.2 Síntesis de ácido 2-(2-hidroxifenoxi)acético (**adae**):

En un matraz bola de 100 mL se agregaron 7.0 g (60 mmol) de catecol. El matraz se tapó y se mantuvo bajo flujo de nitrógeno. Posteriormente, mediante una cánula, se transfirieron 40 mL de una disolución de NaOH al 33%. Se dejó reaccionar por 5 minutos a una temperatura de  $90^\circ\text{C}$  y después se añadieron 10.3 g (120 mmol) de ácido cloroacético, (previamente disueltos en 30 mL de agua desionizada) observándose la formación de un precipitado blanco. Se dejó reaccionar por 2 horas a una temperatura de  $90^\circ\text{C}$  (evitando la total evaporación del agua). Terminado el tiempo de reacción, se dejó enfriar a temperatura ambiente, y se llevó a un pH de 1 con HCl concentrado. Se obtuvo un precipitado blanco-rosado, el cual se filtró y lavó con HCl diluido. El compuesto **adae** se obtuvo con un rendimiento del 40%. Punto de fusión  $132\text{-}134^\circ\text{C}$ . Análisis elemental (Calculado/Experimental) para  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$ , % C 57.14/56.45, % H 4.80/4.14.

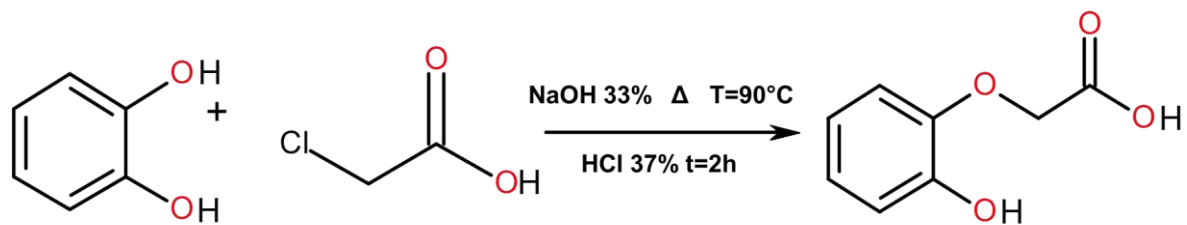


Figura 8.2.1 Esquema de reacción para la síntesis de ácido 2-(2-hidroxifenoxi)acético.

### 8.3 Síntesis de 1,2-bis[(1H-bencimidazol-2-1-il)metoxilen]benceno

*(mbb)*:

En un matraz bola de fondo plano de 100 mL se añadieron 2.3 g (10 mmol) de ácido 1,2-difenoxiacético (*bimpi*), 2.2 g (20 mmol) de *o*-fenilendiamina y 20 mL de ácido fosfórico al 85%. La reacción se calentó bajo reflujo a 170° C por 7 horas. La mezcla de reacción cambió de amarillo claro a verde claro y finalmente verde oscuro. Terminado el tiempo de reacción se colocó en agua fría observándose la formación de un precipitado azul claro el cual se filtró y lavó con una solución saturada de bicarbonato de sodio cambiando a color rosa oscuro. Éste se disolvió en etanol y se purificó con carbón activado. Se obtuvo un precipitado café claro el cual se lavó con acetona dando finalmente un compuesto blanco <sup>[10]</sup>. El ligante mbb se obtuvo con un rendimiento del 58 %. Análisis elemental (Calculado/Experimental) para C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, % C 71.30/71.20, % H 4.89/4.66, %N 15.13/15.56

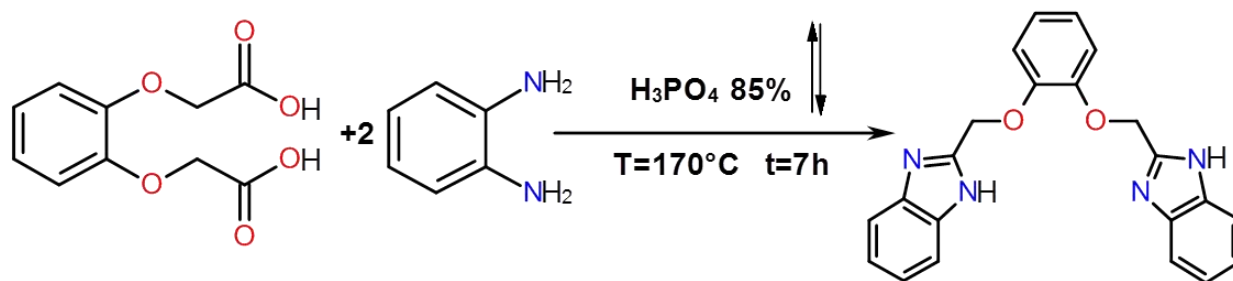


Figura 8.3.1 Esquema de reacción para la síntesis de 1,2-bis[[1H-benzimidazol-2-yl]]metoxibenzeno (*mbb*)

#### 8.4 Procedimiento general para los compuestos de coordinación con el ligante *mbb*

(La misma metodología se empleó con todos los iones lantánidos ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  y  $\text{Gd}^{3+}$ )).

En un matraz bola de fondo redondo de 50 mL se adicionaron 0.3783 g (1 mmol) del ligante *mbb* y 25 mL de acetonitrilo. La mezcla de reacción se dejó en agitación y calentamiento (el ligante permanece insoluble). Posteriormente, se adicionó gota a gota una disolución de 1 mmol de la sal lantánida,  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  y  $\text{Gd}^{3+}$ ) en 5 mL de acetonitrilo. Al adicionar la sal, se observó que el ligante se solubilizó y después de 5 minutos, la disolución se tornó turbia, formándose un precipitado blanco. Se dejó en agitación por 30 minutos más y el precipitado se filtró y lavó por triplicado con acetonitrilo (3x5mL). Se indica a continuación el rendimiento y análisis elemental (Calculado/Experimental) para cada compuesto (ver esquema de reacción, figura 8.4.1): **1**) R=93%, % C (36.94/36.57) %H (2.54/2.17) % N (13.71/13.46). **2**) R=91% % C (37.90/37.94) %H

(2.70/2.22) % N (14.41/14.24). **3**) R=72% % C (39.70/40.44) %H (3.57/2.46) %

N (14.88/14.53). **4**) R=85% % C (37.57/37.80) %H (2.68/2.10) % N (14.30/13.87).

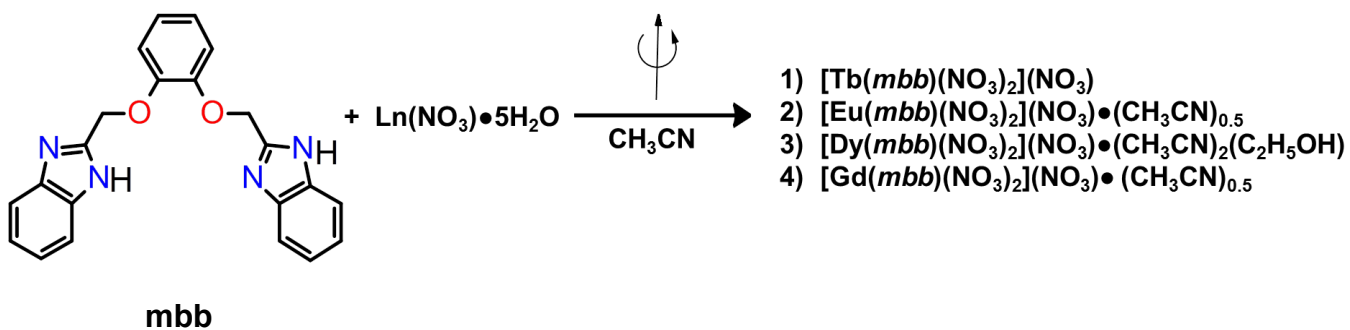


Figura 8.4.1 Esquema de reacción para la síntesis de los compuestos de coordinación con el ligante *mbb*.

## 9.- Resultados y discusión

Se sintetizaron 3 compuestos orgánicos: *bimpi*, *adae* y *mbb*, y 4 compuestos de coordinación: 1)  $[\text{Tb}(\text{mbb})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)$ , 2)  $[\text{Eu}(\text{mbb})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)\cdot(\text{CH}_3\text{CN})_{0.5}$ , 3)  $[\text{Dy}(\text{mbb})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)\cdot(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ , 4)  $[\text{Gd}(\text{mbb})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)\cdot(\text{CH}_3\text{CN})_{0.5}$

### 9.1 Caracterización de los compuestos orgánicos.

#### 9.1.1 Caracterización del ácido 1,2-difenoxiacético

##### (*bimpi*):

El compuesto *bimpi* se sintetizó con la finalidad de ser utilizado como precursor para la síntesis del ligante *mbb*. Este último es de especial interés en nuestro trabajo por sus propiedades ópticas, ya que luminesce al ser irradiado en la región UV-Vis, aproximadamente a una  $\lambda_{\text{exc}} = 365$  nm. El compuesto *bimpi* se caracterizó por análisis elemental (ver procedimiento experimental, página 24), FTIR-ATR y RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y en 2D (HSQC).

El ácido 1,2-difenoxiacético se obtiene mediante una reacción de formación de éteres (Reacción de Williamson)<sup>[11]</sup>, partiendo de catecol y etilcloroacetato. Esta reacción involucra un mecanismo  $\text{S}_{\text{N}}2$  donde el catecol es desprotonado (reacción ácido-base de Brønsted, empleando NaOH) y, posteriormente, actúa como nucleófilo atacando al carbono enlazado al cloro (carbono electrofílico). La



formación del éter, así como la salida del ión cloruro, ocurren simultáneamente (*ver mecanismo de reacción, anexo 11.2*).

En un principio se utilizó ácido cloroacético como precursor. Sin embargo, aunque se modificaran las relaciones estequiométricas entre el catecol y el ácido cloroacético, se obtenía mayoritariamente el compuesto 2-(2-hidroxifenoxi)acético (*adae*), además de pequeñas cantidades de *bimpi*. Por ésta razón, se prosigió a cambiar el ácido cloroacético por el compuesto esterificado etilcloroacetato. Esta modificación resultó en la obtención de *bimpi* con un buen rendimiento (90%). El uso de etilcloroacetato mejoró la síntesis debido a que, al tener un grupo éster en lugar de un ácido carboxílico, la competencia con NaOH disminuyó y la cantidad de base disponible para desprotonar al catecol aumentó, desplazando el equilibrio hacia productos <sup>[11]</sup>. Además, el OH<sup>-</sup> es mejor grupo saliente que el etóxido, por lo tanto, es más difícil que se lleven a cabo reacciones secundarias de adición-eliminación en el etilcloroacetato (*ver esquema de reacción 8.1.1, pág. 24*). A continuación se muestran los resultados de la caracterización para el compuesto *bimpi*.

### 9.1.1.1 Espectroscopía de infrarrojo

El espectro de FTIR-ATR experimental muestra las vibraciones esperadas para *bimpi*. Algunas de ellas son:  $1663\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{ C=O}$ ),  $2987\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{ C-H}$ , aromático),  $2909\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{ C-H}$ ,  $\text{CH}_2$ ), además, la vibración característica del grupo éter aparece en  $1239\text{ cm}^{-1}$  y se asocia al estiramiento simétrico  $\nu\text{ C-O- aromático}$ . En la región de  $2159\text{ cm}^{-1}$  a  $1886\text{ cm}^{-1}$ , se observan los sobretonos de una sustitución orto aromática. En  $3375\text{ cm}^{-1}$  se encuentra la vibración simétrica del enlace O-H, la cual es ancha debido a la formación de puentes de hidrógeno.

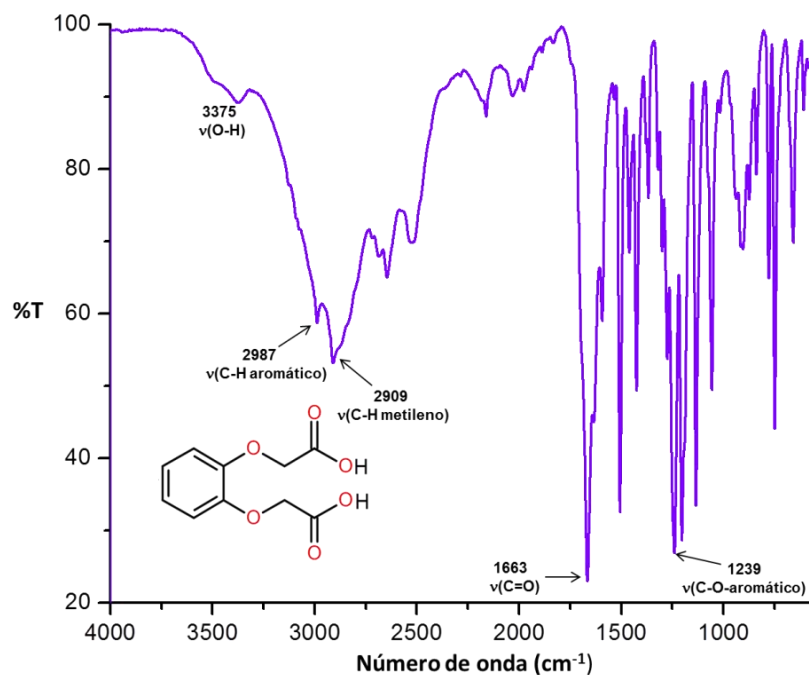


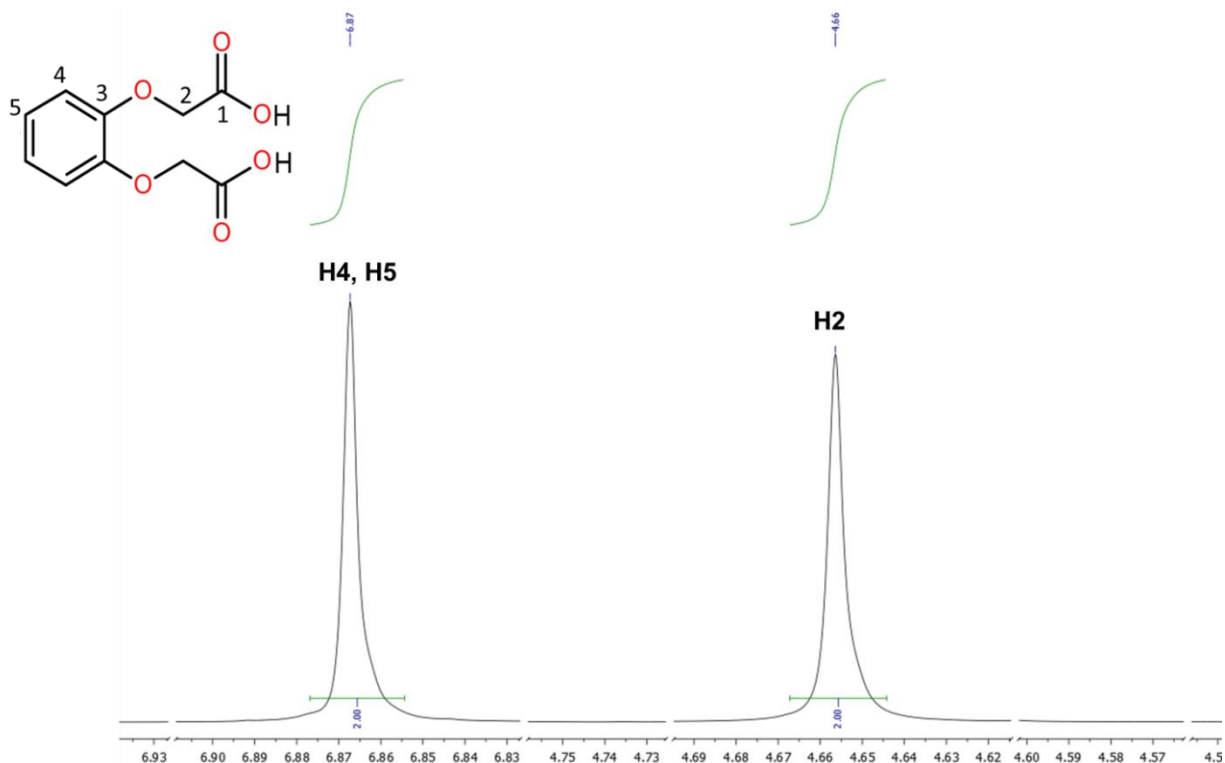
Figura 9.1.1.1.1 Espectro FTIR-ATR de ácido 1,2-difenoxiacético,  $T = 293\text{ K}$ .

## 9.1.1.2 Resonancia Magnética Nuclear

El compuesto *bimpi* se caracterizó por  $^1\text{H}$  RMN,  $^{13}\text{C}$  RMN y HSQC. En el espectro de  $^1\text{H}$  se observan 2 singuletes; el primero se encuentra en 4.66 ppm y corresponde a los protones del grupo metileno (**H2**) (ver figura 9.1.1.2.1). El segundo está en 6.87 ppm y se asigna a los protones del anillo aromático **H4** y **H5**. Para estos últimos, se observa un singulete en lugar del doble de dobles esperado para H4 y el triple de dobles de H5. Lo anterior se debe a la simetría de la molécula, lo cual ocasiona que la constante de acoplamiento entre los protones sea pequeña <sup>[12]</sup>. Por esta razón se utilizó el espectro de HSQC, donde se corroboró la asignación de H4 y H5. No fue posible observar la señal del grupo OH a causa del rápido intercambio protónico con el disolvente deuterado (DMSO-d6). A continuación, en la *tabla 9.1.1.2.1*, se resumen la multiplicidad, integración y desplazamiento químico de las señales del espectro  $^1\text{H}$  experimental para *bimpi*.

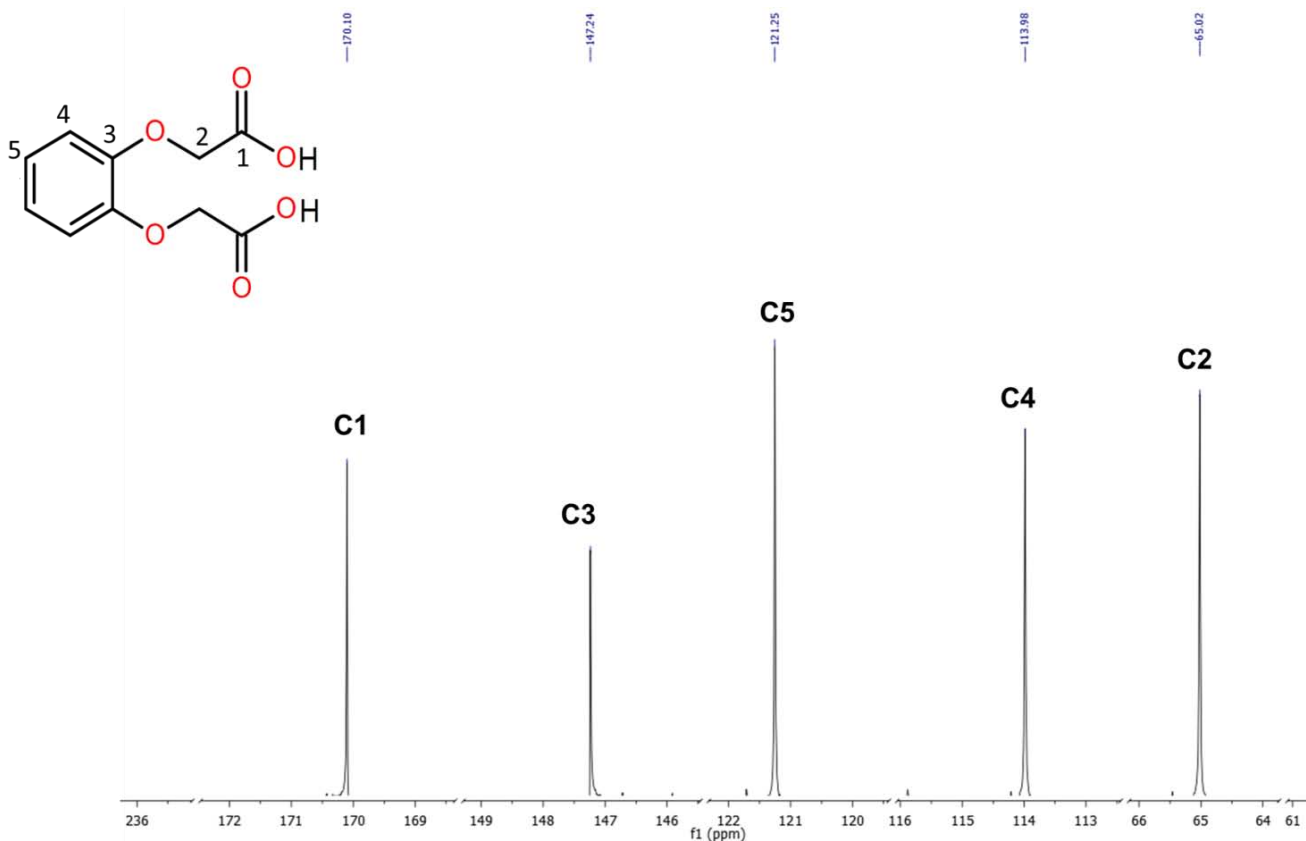
**Tabla 9.1.1.2.1 Señales del espectro de  $^1\text{H}$  RMN del compuesto *bimpi*.**

Núcleo	Señal	
	H2	H4,H5
Desplazamiento (ppm)	4.66	6.87
Multiplicidad	Singulete	Singulete
Integración	2	2



**Figura 9.1.1.2.1** Espectro de  $^1\text{H}$  RMN del compuesto *bimpi*, a 400 MHz en  $\text{DMSO-}\delta_6$ .

La molécula *bimpi* tiene 10 carbonos aunque, sólo es posible observar a 5 de ellos en RMN  $^{13}\text{C}$  experimental, dado su simetría (ésta presenta un eje  $\text{C}_2$  en el plano vertical) que ocasiona que algunos carbonos sean magnéticamente equivalentes. La asignación y el desplazamiento de las señales es el siguiente: 65.02 (C2), 113.98 (C4), 121.25 (C5), 147.24 (C3) y 170.10 ppm (C1). En la *figura 9.1.1.2.2*, se muestra el espectro de  $^{13}\text{C}$  (por simplicidad se omitieron las señales del disolvente deuterado ( $\text{DMSO-d}_6$ , septuplete en 39.71 ppm)).



**Figura 9.1.1.2.2 Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN del compuesto bimpi, a 100 MHz en DMSO- $\delta_6$ .**

El experimento HSQC correlaciona los núcleos  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ . En la *figura 9.1.1.2.3* se observa que, el singulete en 6.87 ppm corresponde a los protones H4 y H5 debido a que aparecen 2 densidades que correlacionan dicha señal con los carbonos C4 y C5, asignados previamente. Adicionalmente, el singulete asignado a H2 (en 4.66 ppm) coincide con la señal del carbono a base de oxígeno (C2).

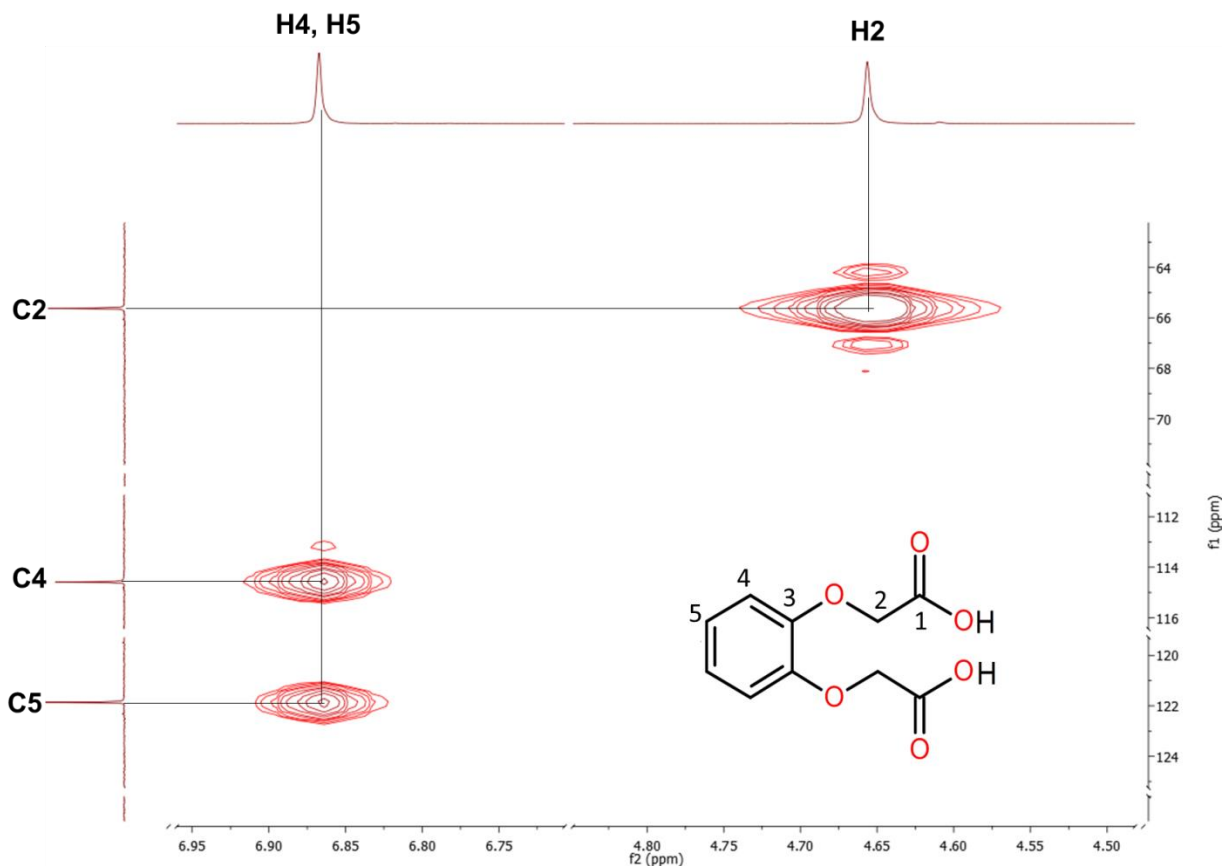


Figura 9.1.1.2.3 Espectro HSQC del compuesto *bimpi* en DMSO- $\delta_6$ .

## 9.1.2 Caracterización del ácido 2-(2-hidroxifenoxi) acético

(*adae*):

Anteriormente se mencionó que, en la síntesis del precursor *bimpi* utilizando ácido cloroacético, se obtenía mayoritariamente el compuesto *adae*. Este último se caracterizó por FTIR-ATR y RMN <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C y en 2D (HSQC).

## 9.1.2.1 Espectroscopía de infrarrojo

Las vibraciones características del ácido 2-(2-hidroxifenoxi) acético son:  $1731\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  C=O),  $2858\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  C-H  $\text{CH}_2$ ),  $3076\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  C-H aromático),  $1248\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  C-O aromático),  $738\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta$  C=C aromático). La vibración correspondiente al enlace O-H se encuentra traslapada con  $\nu$ s C-H aromático, además de ser ancha debido a la formación de puentes de hidrógeno intramoleculares.

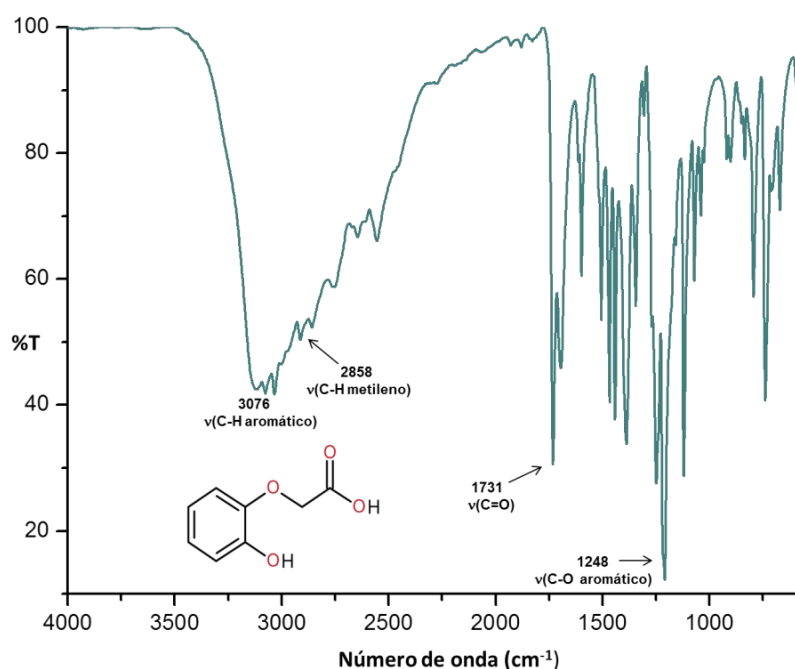


Figura 9.1.2.1.1 Espectro FTIR-ATR de ácido 2-(2-hidroxifenoxi) acético, T = 293 K.

## 9.1.2.2 Resonancia Magnética Nuclear

El compuesto *adae* se caracterizó por RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y HSQC, utilizando metanol deuterado ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ) como disolvente. El espectro de  $^1\text{H}$  muestra un singulete en 4.66 ppm el cual corresponde a los protones del grupo metileno ( $-\text{CH}_2-$ ), **H2** (ver figura 9.1.2.2.1). En 4.93 ppm hay un singulete ancho y poco intenso, proveniente del OH fenólico. No fue posible identificar la señal para el protón del ácido carboxílico debido a que al ser más ácido es más fácilmente intercambiable con  $\text{CD}_3\text{OD}$ . Entre 6.7 ppm a 7.0 ppm se observa un multiplete cuya integración es de aproximadamente 4.30 y se asoció a los protones **H4**, **H5**, **H6** y **H7** (al tratarse de un espectro de segundo orden, fue necesario utilizar RMN en 2D para su asignación). Adicionalmente, se muestran las señales del metanol deuterado en 3.30 ppm (quintuplete) y 4.70 pmm (singulete).

**Tabla 9.1.2.2.1 Señales del espectro de  $^1\text{H}$  RMN del compuesto *adae*.**

Núcleo	Señal		
	H2	Ar-OH	H4,H5,H6 y H7
Desplazamiento (ppm)	4.66	4.93	6.70-7.00
Multiplicidad	Singulete	Singulete	multiplete
Integración	2	1	4.3



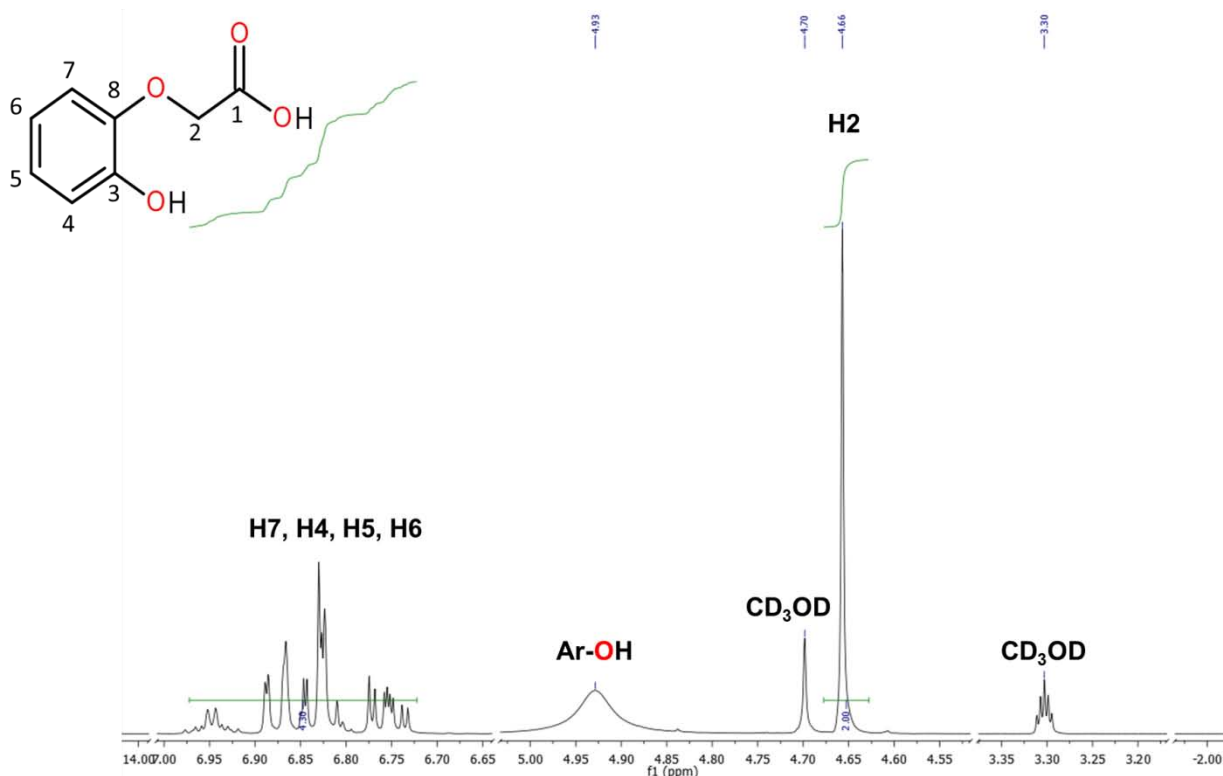
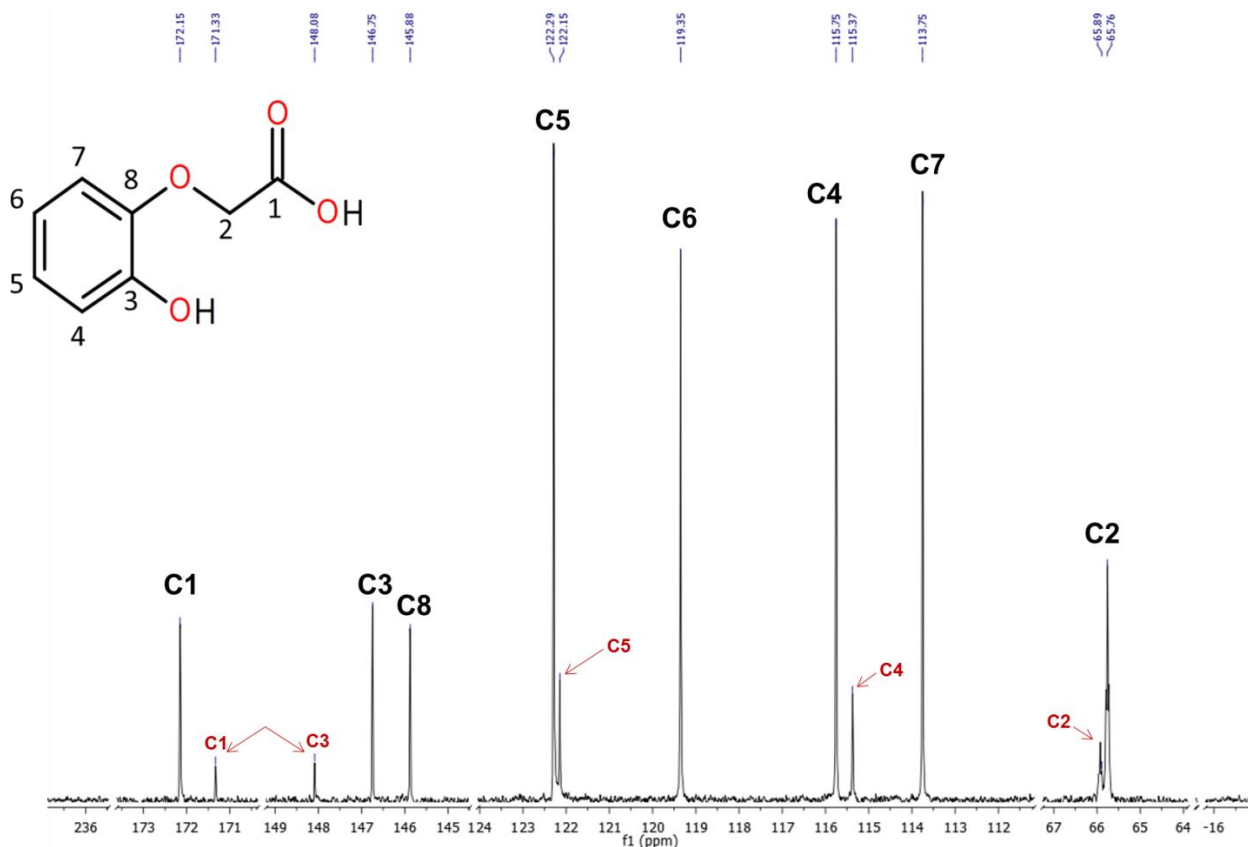


Figura 9.1.2.2.1 Espectro de  $^1\text{H}$  RMN del compuesto *adae*, a 400 MHz en  $\text{CD}_3\text{OD}$ .

El espectro de  $^{13}\text{C}$  experimental muestra las siguientes ocho señales (las cuales coinciden con las esperadas para *adae*): 65.76 (**C2**), 113.75 (**C7**), 115.75 (**C4**), 119.35 (**C6**), 122.29 (**C5**), 145.88 (**C8**), 146.75 (**C3**) y 172.15 (**C1**) ppm. Es posible observar 5 señales adicionales de baja intensidad (indicadas con flechas rojas, ver figura 9.1.2.2.2), cuyo desplazamiento químico coincide con las señales de  $^{13}\text{C}$  del compuesto *bimpi*, analizado anteriormente. Esto sugiere la presencia de una pequeña cantidad de *bimpi* en el compuesto *adae*.



**Figura 9.1.2.2 Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN para *adae* a 100 MHz en  $\text{CD}_3\text{OD}$ . Las señales indicadas con flechas rojas coinciden con los desplazamientos químicos de las señales para *bimpi*.**

El espectro HSQC muestra que, en el intervalo de 6.7 a 7.0 ppm ( $^1\text{H}$  RMN, eje horizontal), hay 4 densidades que correlacionan con los carbonos C4, C5, C6 y C7 respectivamente. Por lo tanto, se corroboró la presencia de los cuatro protones aromáticos (H4, H5, H6 y H7), donde H7 se encuentra ligeramente más desprotegido (desplazándose a valores de menor energía) mientras que H6 se encuentra más protegido. Debido a que las señales están muy traslapadas, no fue posible asignar la multiplicidad para cada protón, considerándose como un multiplete. Además, en 6.95 ppm ( $^1\text{H}$  RMN, eje horizontal), se observan 2 densidades adicionales cuya correlación coincide con el desplazamiento químico de los carbonos C4 y C5 del compuesto *bimpi*.

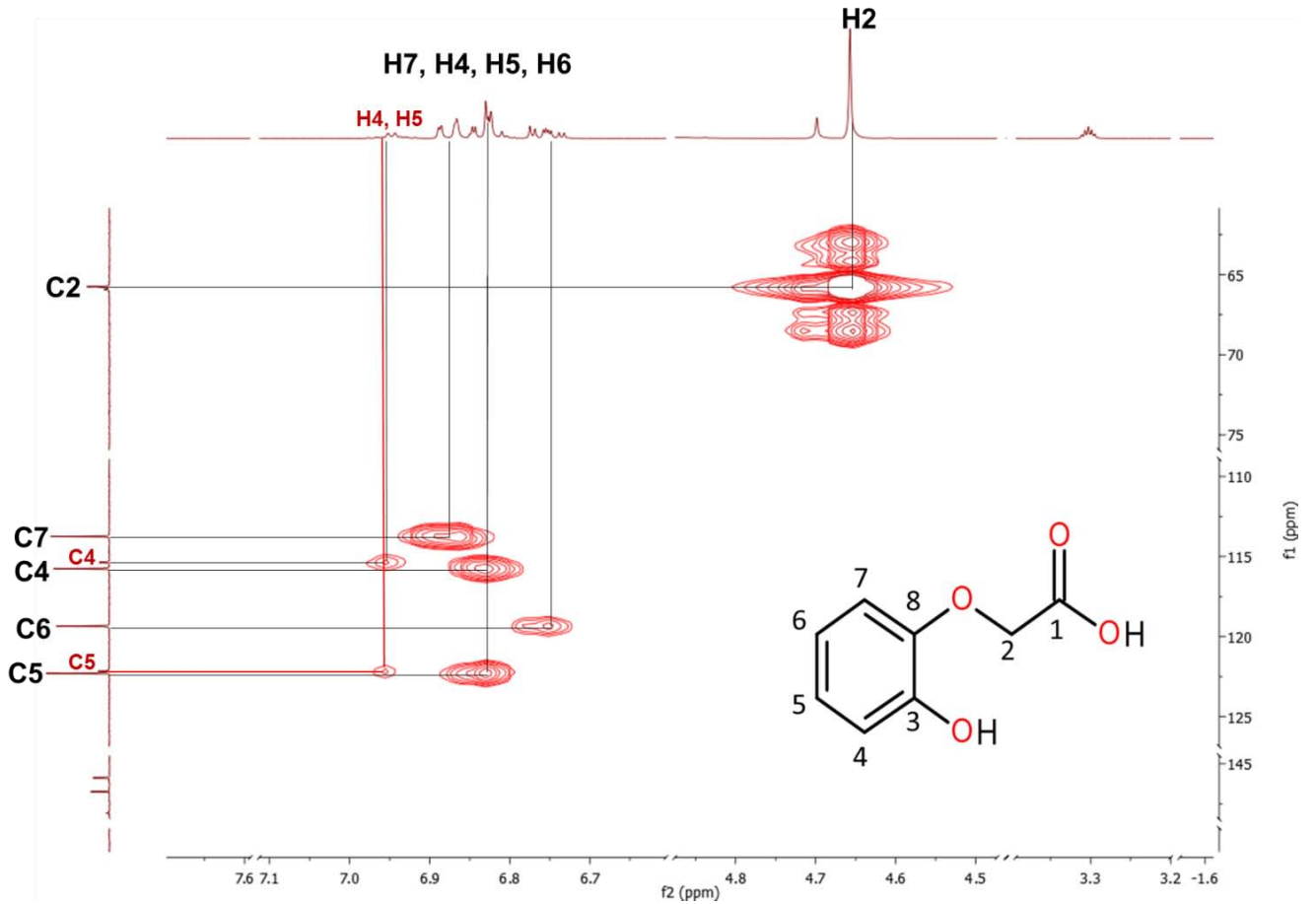


Figura 9.1.2.2.3 Espectro HSQC para *adae* en  $CD_3OD$ .

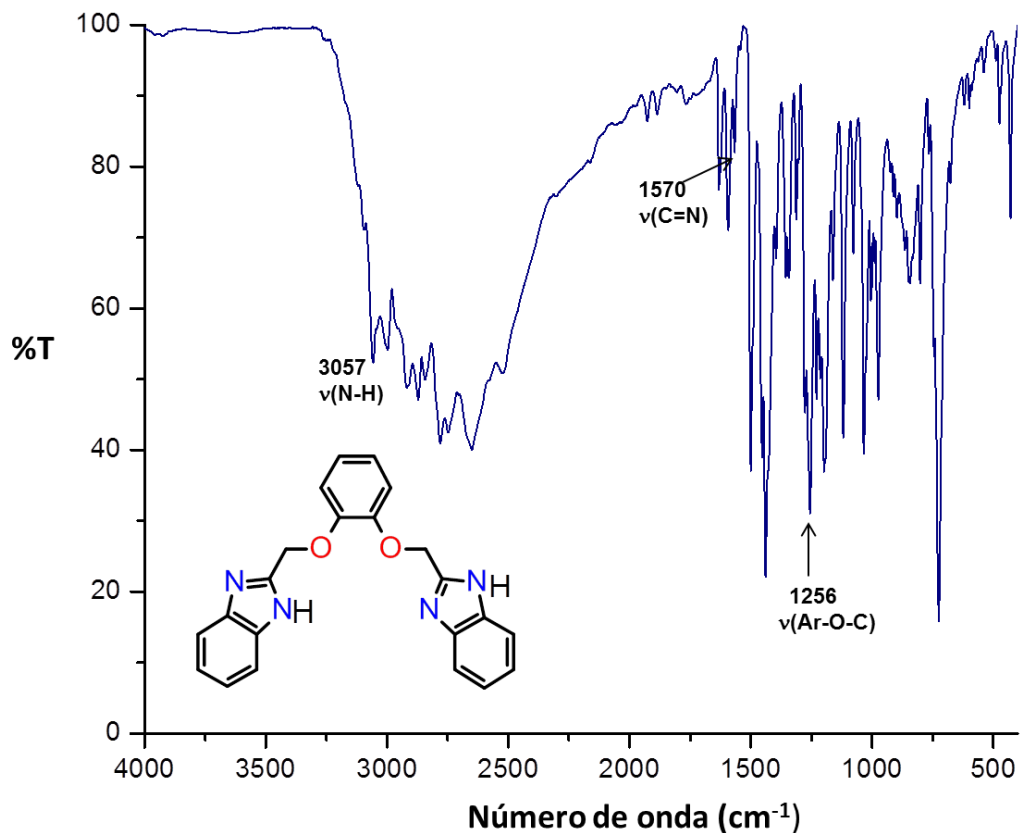
Con base en el análisis anterior se concluye que es posible obtener el compuesto diesterificado (*bimpi*), aunque en pequeñas concentraciones.

### **9.1.3 Caracterización del 1,2-bis[(1H-bencimidazol-2-1-il)metoxilen]benceno (*mbb*)**

El ligante *mbb* se caracterizó por medio de análisis elemental (mostrado previamente en el procedimiento experimental, *página 26*), RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , HSQC y COSY, FTIR-ATR, espectroscopía de absorción en la región de UV-Vis-NIR (en estado sólido y en disolución) y espectroscopía de emisión en estado sólido.

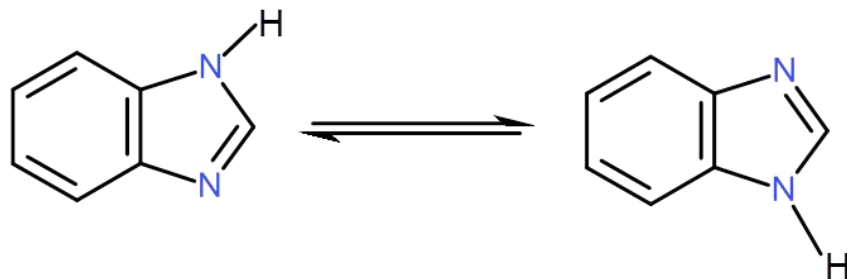
#### **9.1.3.1 Espectroscopía de infrarrojo**

En el espectro de FTIR-ATR se muestran las vibraciones características del ligante *mbb*. Algunas de las principales son:  $3057\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  N-H),  $843\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta$  N-H),  $1570\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  C=N),  $1600\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  C=C, aromático),  $724\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta$  C=C aromático),  $2997\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  C-H aromático),  $1256\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  Ar-O-C). También se observan las vibraciones del grupo metileno en  $2914\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}$  -CH<sub>2</sub>-),  $2870\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}}$  -CH<sub>2</sub>-), y  $1438\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta$  -CH<sub>2</sub>-), además de los sobretonos de una sustitución orto aromática en la región de  $1927$  a  $1768\text{ cm}^{-1}$ . A continuación se presenta el espectro de FTIR-ATR del ligante *mbb*.



**Figura 9.1.3.1.1** Espectro FT-IR de 1,2-bis[(1H-benzimidazol-2-yl)metoxilen]benzeno (*mbb*), T = 293 K.

La vibración del enlace  $\nu$  N-H se encuentra desplazada hacia menor energía debido a que existe una tautomería en el grupo benzimidazol, por lo tanto, el hidrógeno se encuentra deslocalizado entre los dos nitrógenos (ver figura 9.1.3.1.2). Al ser un intercambio rápido, le confiere estabilidad energética al enlace y, la energía necesaria para llegar a los niveles vibracionales permitidos, es menor.



**Figura 9.1.3.1.2 Equilibrio tautomérico en el grupo bencimidazol**

La frecuencia del enlace C=N, al igual que para  $\nu$  N-H, se encuentra desplazada hacia menor energía a causa del equilibrio tautomérico.

### 9.1.3.2 Resonancia Magnética Nuclear

El ligante *mbb* se caracterizó mediante RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , HSQC y COSY. El espectro de protón se simuló utilizando el programa MestReNova, y se observaron 4 señales (3 multipletes en la zona aromática: 6.85, 7.15 y 7.55 ppm y un singulete en 5.60 ppm). No se observó la señal del protón bencimidazólico N-H. El espectro de protón experimental (*ver figura 9.1.3.2.1*) muestra lo siguiente: hay un singulete en 5.36 ppm, el cual corresponde a H10 y, por lo tanto, coincide con el espectro simulado. En la zona aromática se observan 3 multipletes: uno en 7.56 ppm, cuya integración es 2 y se asocia a H4 y H7. El segundo está en 7.19 ppm y corresponde a los protones H5, H6 y H12. El tercero está en 6.91 ppm y tiene una integración de 1, siendo asignado a H13. La asignación anterior se realizó comparando con el espectro simulado, además de corroborarse mediante el uso de espectros bidimensionales (en este caso HSQC y COSY). A causa del equilibrio

tautomérico del bencimidazol, las señales para los protones aromáticos son multipletes, dando origen a un espectro de segundo orden <sup>[8]</sup>. El desplazamiento químico de H12 (el cual se encuentra a menor energía con respecto a H13) puede explicarse en términos de su cercanía al átomo de oxígeno fenólico, el cual desprotege al núcleo. Es posible observar la presencia de moléculas de etanol en el ligante (en 3.44 ppm (cuadruplete) y en 1.06 ppm (tripleto)), ya que se empleó en su purificación (ver procedimiento experimental, *página 26*).

En la *tabla 9.1.3.2.1* se presentan los desplazamientos químicos del espectro de protón experimental y se comparan con los del espectro simulado. Se observa que ambos son muy parecidos y las señales coinciden tanto en desplazamiento químico, integración y multiplicidad (la señal de H10 la que más difiere en cuanto a desplazamiento,  $\Delta\delta = 0.30$  ppm).

**Tabla 9.1.3.2.1 Desplazamientos químicos experimentales vs. Desplazamientos simulados con el programa MestReNova del espectro <sup>1</sup>H RMN para el ligante *mbb*.**

Núcleo	Señal			
	H10	H13	H5,H6 y H12	H4 y H7
<b>Desplazamiento (ppm) simulado/experimental</b>	5.60/5.30	6.85/6.91	7.15/7.19	7.55/7.56
<b>Multiplicidad</b>	Singulete	Multiplete	Multiplete	Multiplete
<b>Integración</b>	2	1	3	2

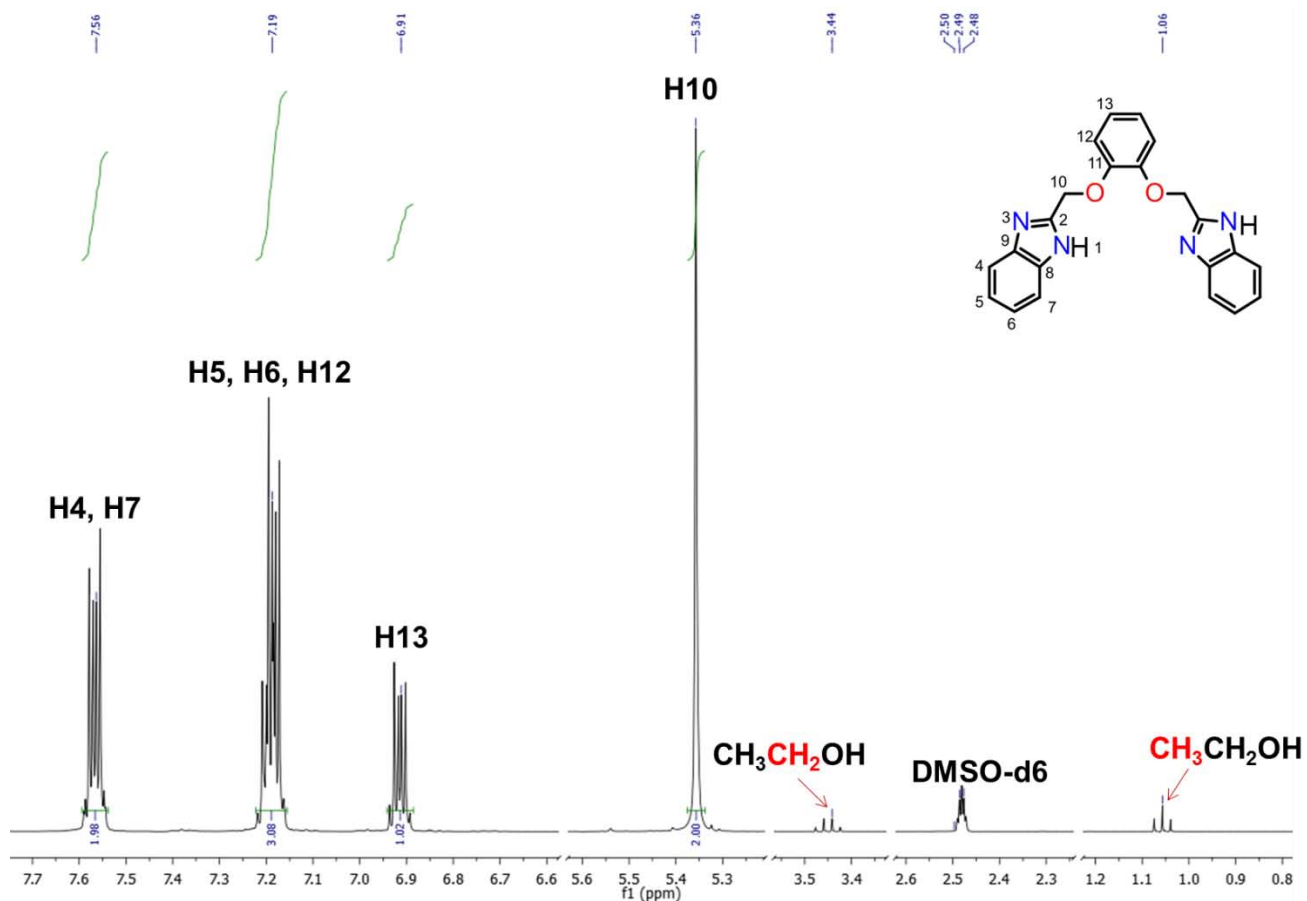


Figura 9.1.3.2.1 Espectro de  $^1\text{H}$  RMN del ligante *mbb*, a 400 MHz en  $\text{DMSO-d}_6$ .

El espectro de  $^{13}\text{C}$  experimental muestra 5 señales de las 8 esperadas para los diferentes carbonos del *mbb* (el ligante presenta un eje vertical  $\text{C}_2$  y, por lo tanto, algunos carbonos son equivalentes). Éstas son: 150.63 (**C11**), 148.41 (**C2**), 122.39 (**C5**, **C6**, **C4**, **C7** y **C13**), 115.40 (**C12**) y 65.22 (**C10**) ppm. Además, en 138.91 ppm, hay una señal de baja intensidad la cual puede deberse a los carbonos cuaternarios C8 y C9 del anillo bencimidazólico. La asignación anterior se realizó comparando con el espectro de  $^{13}\text{C}$  simulado el cual muestra que, los carbonos equivalentes C4 con C7 y C5 con C6, difieren en desplazamiento químico mientras que, en el espectro experimental, se encuentran traslapados y aparecen en 122.39 ppm, incluyendo al C13 (esto se corroboró con ayuda de HSQC y COSY). Esta



diferencia se atribuye al empleo de un disolvente diferente para el espectro simulado con respecto al experimental. El desplazamiento químico simulado para C5, C6, C4, C7 y C13 es parecido, lo que explica por qué estas señales se traslapan. Adicionalmente, es posible observar que dicha señal se desdobra (ver espectro de  $^{13}\text{C}$ , figura 9.1.3.2.2).

**Tabla 9.1.3.2.2 Desplazamientos químicos simulados con el programa MestReNova vs Desplazamientos químicos experimentales de  $^{13}\text{C}$  RMN del ligante *mbb*.**

Núcleo	Señal									
	C11	C2	C6	C5	C13	C4	C7	C12	C10	C8 y C9
Desplazamiento simulado (ppm)	149.46	148.50	124.79	121.17	121.99	117.82	117.48	116.23	61.19	138.85
Desplazamiento experimental (pmm)	150.63	148.41			122.39			115.40	65.22	138.91

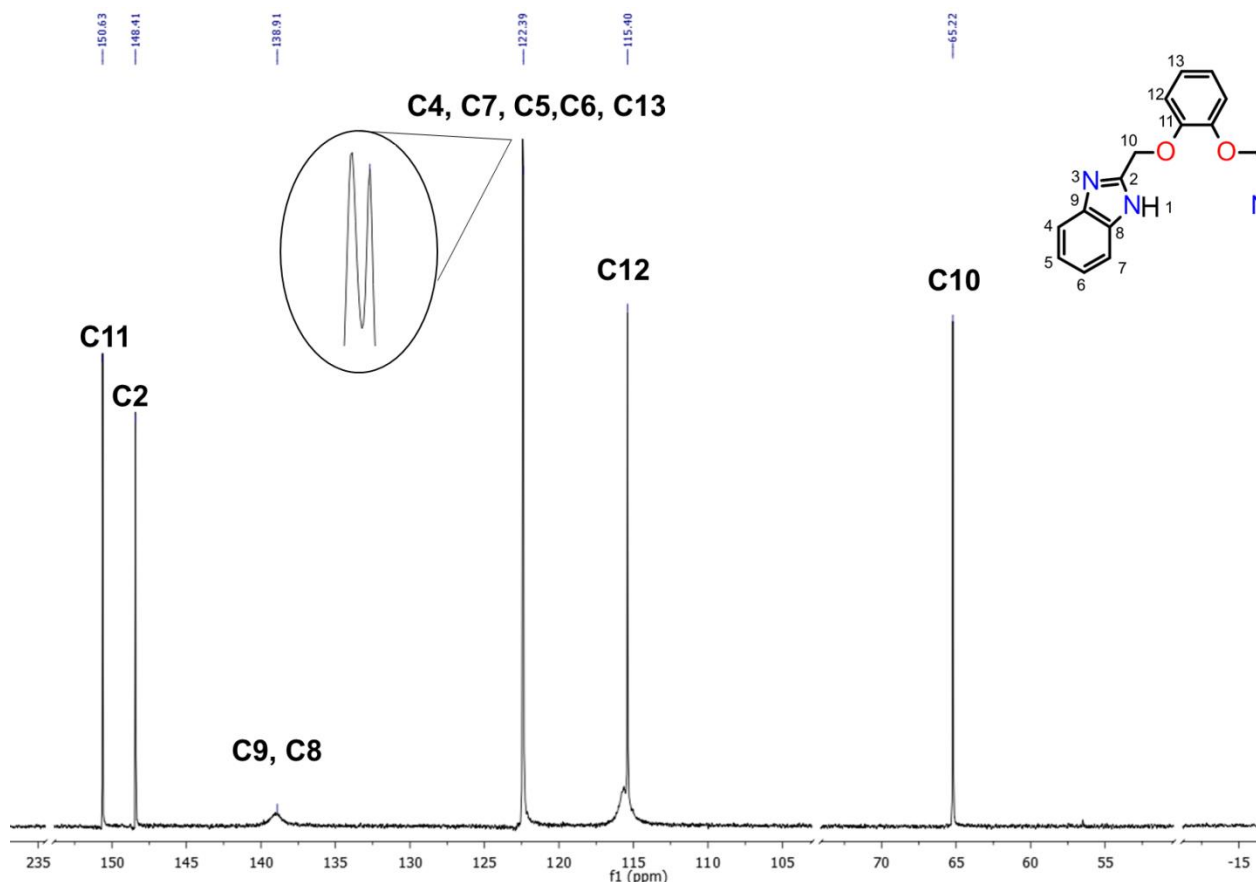


Figura 9.1.3.2.2 Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN del ligante *mbb*, a 100 MHz en DMSO- $d_6$ .

Debido a que el espectro de  $^1\text{H}$  RMN del ligante *mbb* es de segundo orden, es necesario emplear RMN bidimensional para asignar los protones y carbonos. En el espectro HSQC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  (ver figura 9.1.3.2.3) se observa que hay una correlación de H10 con la señal asignada para el carbono C10. La señal en 122.39 ppm (eje vertical,  $^{13}\text{C}$  RMN), correspondiente a los carbonos C5, C6, C4, C7 y C13, correlaciona con los 3 multipletes en la región aromática de protón, por lo tanto se corrobora que las señales para estos carbonos se traslapan. La primera densidad asocia a esta señal con los protones H4 y H7 (7.56 ppm), otra con H5 y H6 (7.19 ppm) y por último con H13 (6.91 ppm). Finalmente, se observa una correlación del

C12 con el multiplete en 7.19 ppm, lo cual sugiere que el protón H12 se encuentra en dicho desplazamiento.

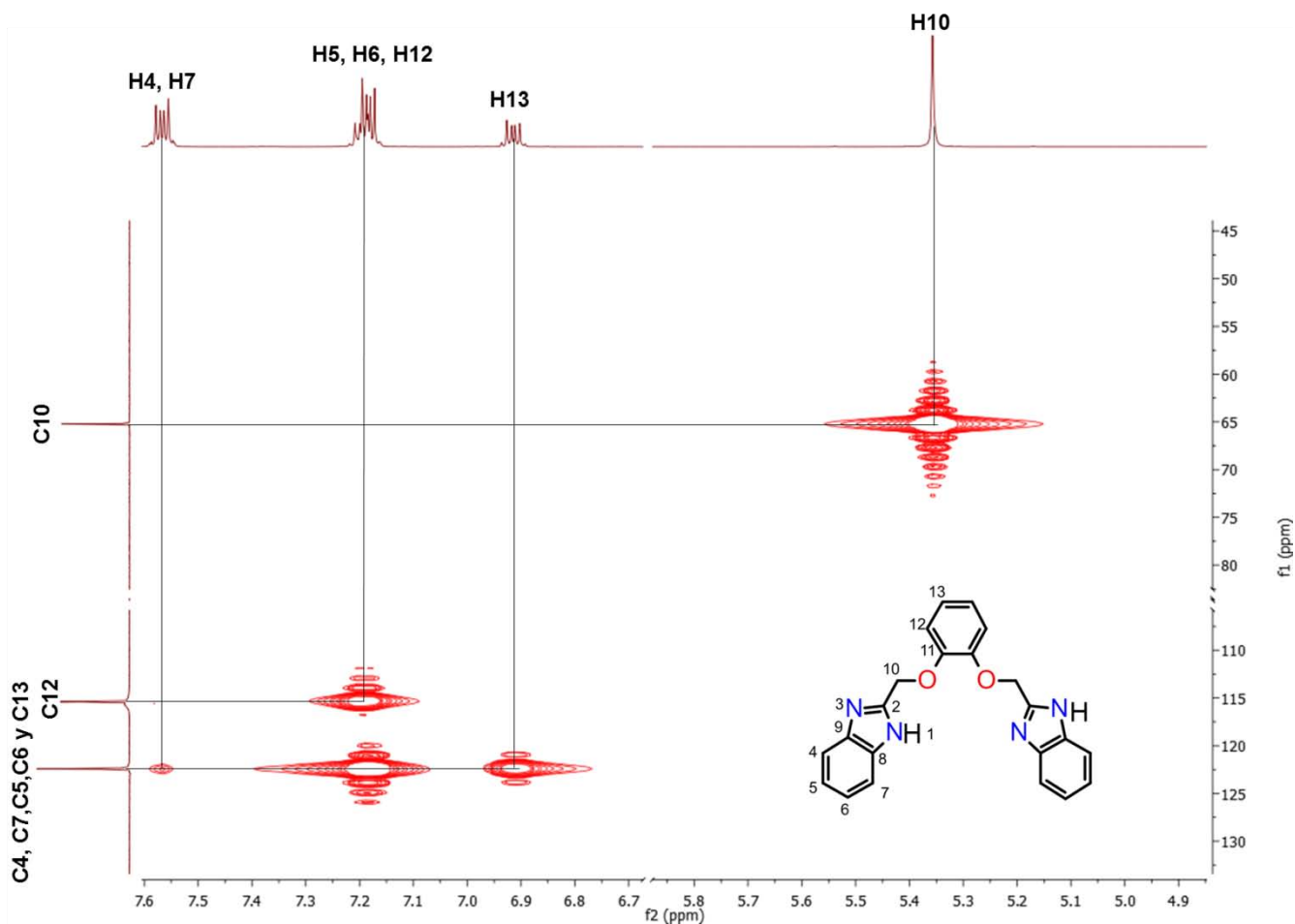


Figura 9.1.3.2.3 Espectro HSQC del ligante *mbb* en DMSO- $d_6$ .

El experimento COSY se realiza para conocer la correlación  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  a tres o cuatro enlaces de distancia. El espectro COSY del ligante (ver figura 9.1.3.2.4) muestra lo siguiente: la línea diagonal indica la correlación de los protones consigo mismos y el área de interés puede ser tanto la zona de arriba o la de abajo de la diagonal (ambas proporcionan la misma información). Se observa que hay una correlación de los protones H4 y H7 con H5 y H6 respectivamente, los cuales se encuentran a

tres enlaces de distancia. De igual manera, el protón H13 correlaciona con su protón vecino H12. Utilizando esta técnica no es posible identificar cuál señal corresponde a H12 y H13 (debido al traslape de las señales de carbono que dificulta la caracterización del ligante).

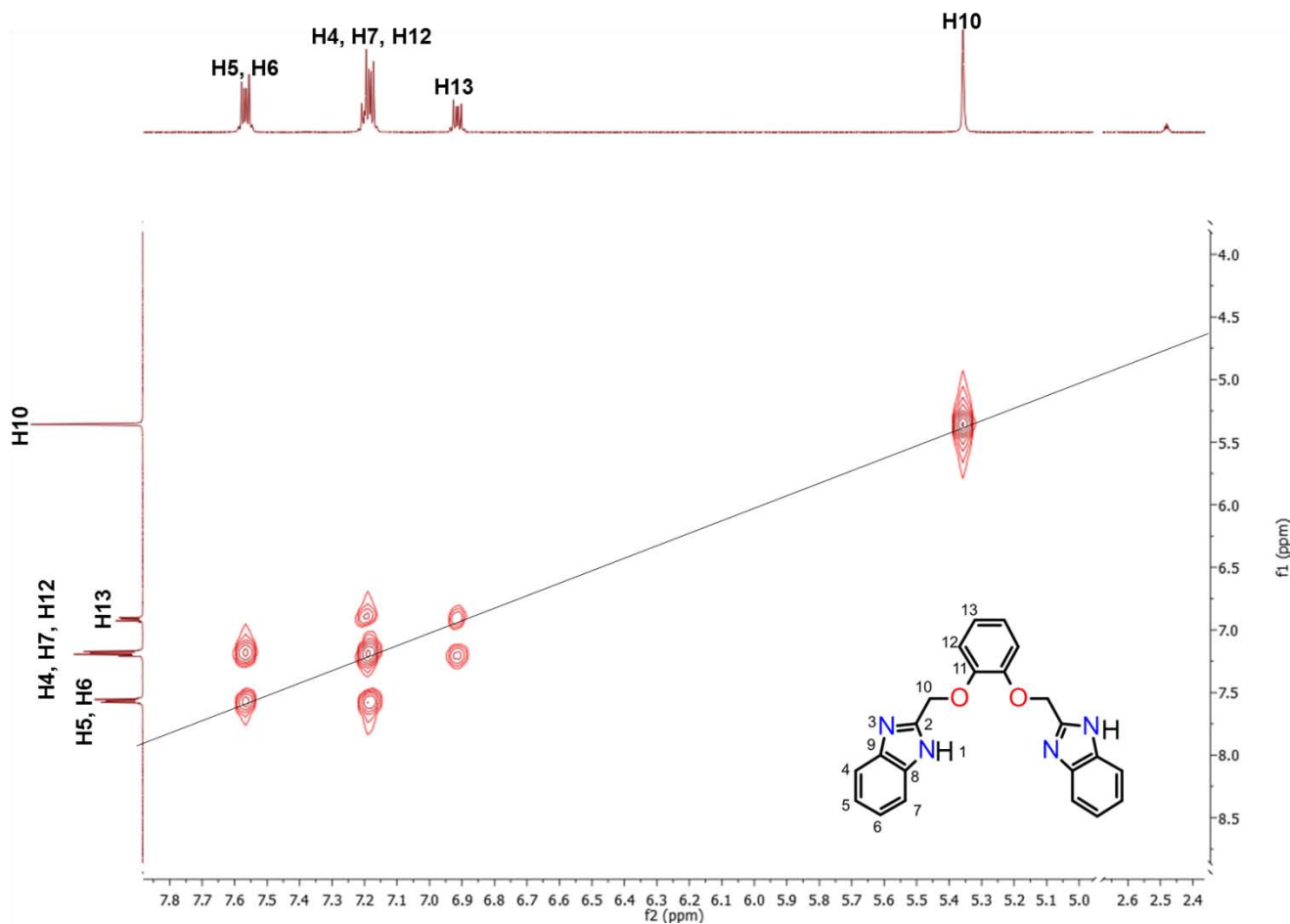


Figura 9.1.3.2.4 Espectro COSY del ligante *mbb* en DMSO-d<sub>6</sub>.

### 9.1.3.3 Espectroscopía electrónica de absorción

#### UV-Vis en disolución

La espectroscopia UV-Vis permite estudiar transiciones electrónicas. A continuación se muestra el espectro de absorción en disolución del ligante *mbb*, empleando metanol como disolvente.

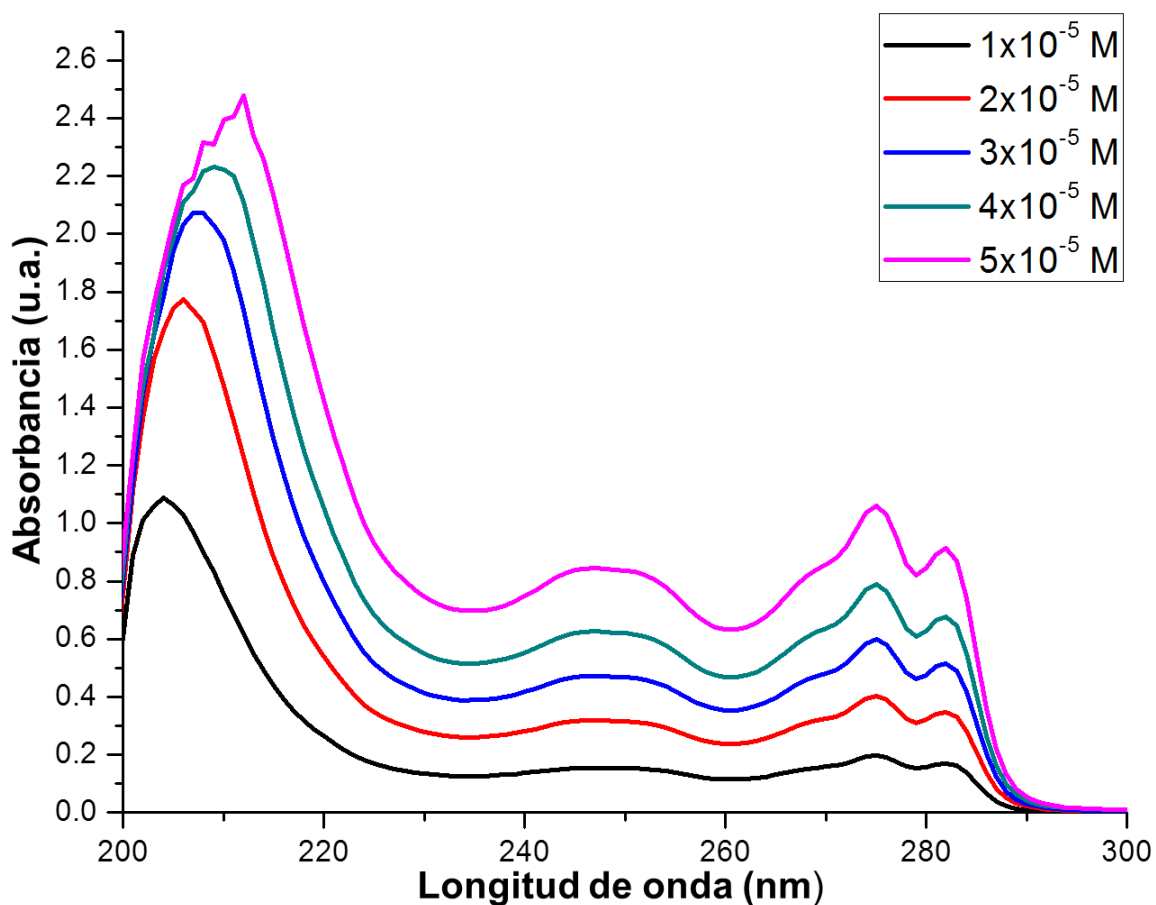


Figura 9.1.3.3.1 Espectro electrónico de absorción del ligante 1,2-bis[(1H-bencimidazol-2-1-il)metoxilen]benceno(*mbb*) en metanol T = 293 K.

En el espectro de absorción es posible asignar las siguientes transiciones electrónicas: primer máximo ( $\lambda_{\max}=207$  nm) corresponde a la transición del par libre del oxígeno al orbital  $n \rightarrow \sigma^*$  del mbb. El segundo máximo ( $\lambda_{\max}=248$  nm), a la transición del par libre del nitrógeno al orbital sigma de antienlace del mbb ( $n \rightarrow \sigma^*$ ). El primer hombro ( $\lambda_{\max}=271$  nm), del par libre del oxígeno al orbital  $\pi^*$  del anillo aromático. El tercer máximo ( $\lambda_{\max}=275$  nm) corresponde a la transición del par libre del nitrógeno al orbital  $\pi^*$  del anillo aromático y, por último, el cuarto máximo ( $\lambda_{\max}=282$  nm) es una transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  del anillo aromático<sup>[34]</sup>.

En la *tabla 9.1.3.3.1* se presentan los máximos de absorción,  $\lambda_{\max}$ , y los coeficientes de extinción molar,  $\epsilon$ , para cada transición. Los valores altos de  $\epsilon$  indican que son transiciones permitidas por la reglas de paridad (Laporte,  $\Delta L = \pm 1$ ) y de espín ( $\Delta S = 0$ ).

**Tabla 9.1.3.3.1 Coeficientes de absorptividad molar asociados a las transiciones involucradas en el ligante mbb, observadas en el espectro de absorción UV-Vis en disolución.**

Transición	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\epsilon(\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1})$
$n \rightarrow \sigma^*$ (primer máximo)	207	30000
$n \rightarrow \sigma^*$ (segundo máximo)	248	16800
$n \rightarrow \pi^*$ (primer hombro)	271	16900
$n \rightarrow \pi^*$ (tercer máximo)	275	21000
$\pi \rightarrow \pi^*$ (cuarto máximo)	282	18000

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

Se obtuvo el espectro de absorción de mbb en estado sólido por la técnica de reflectancia difusa. Se observó un máximo de absorción en  $33058\text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda_{\text{max}}=303\text{ nm}$ ), el cual corresponde a la transición del estado singlete basal al singlete excitado del cromóforo,  $^1S_0 \rightarrow ^1S_1$ .

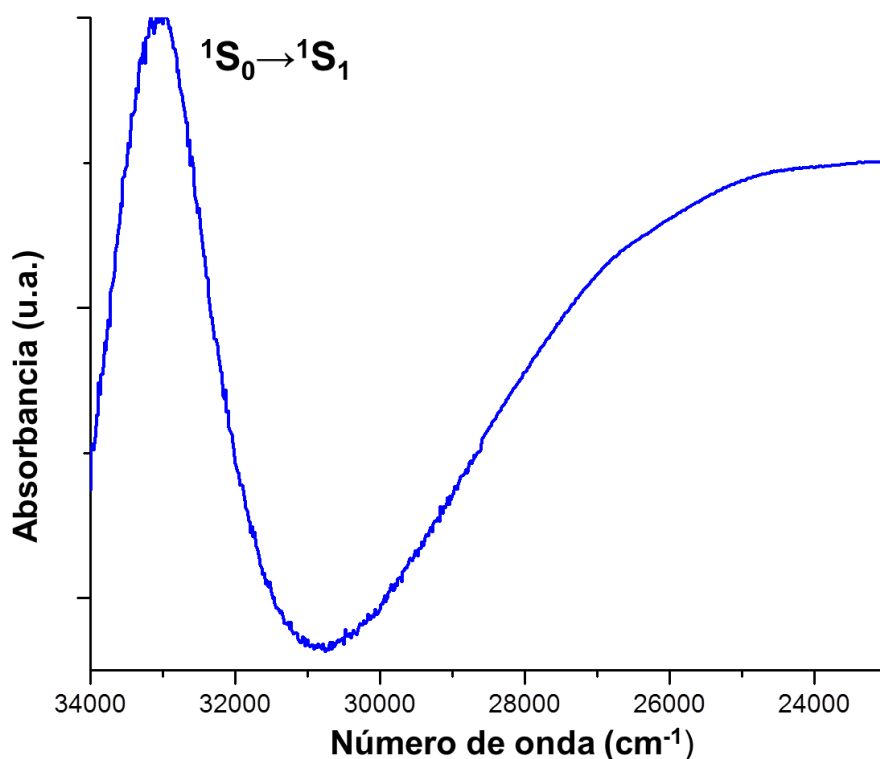


Figura 9.1.3.4.1 Espectro electrónico de absorción UV-VIS-NIR del ligante 1,2-bis[(1H-bencimidazol-2-1-il)metoxilen]benzeno(*mbb*), por reflectancia difusa T = 293 K

### 9.1.3.5 Espectroscopía de Emisión

Para obtener el espectro de emisión es necesario conocer la longitud de onda máxima de absorción ( $\lambda_{\max}$ )<sup>[7]</sup>. El espectro de emisión para el ligante *mbb* fue obtenido irradiando con  $\lambda_{\text{exc}}=303$  nm, y se puede observar la transición emisiva de la configuración singulete excitado  $^1S_1$  al singulete basal  $^1S_0$ .

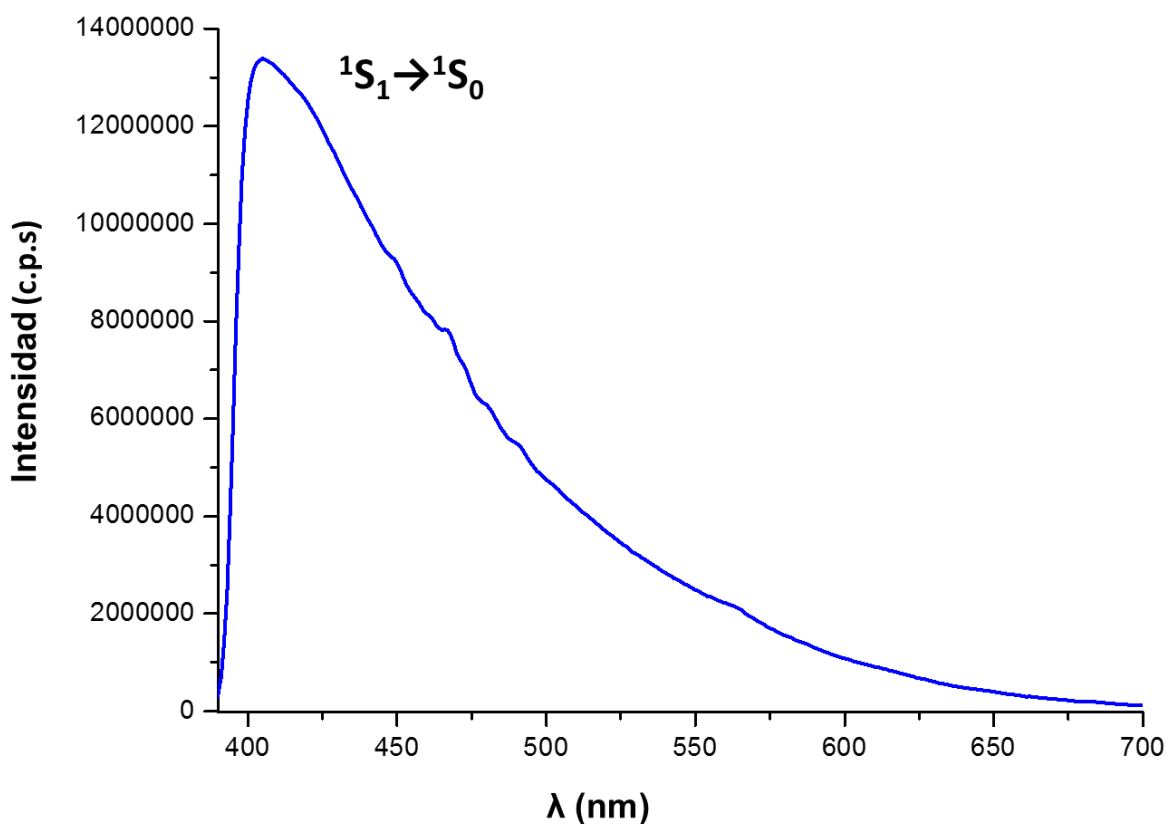


Figura 9.1.3.5.1 Espectro de emisión en estado sólido del ligante *mbb*, por reflectancia difusa a  $T=293$  K y  $\lambda_{\text{exc}}=303$  nm



## 9.2 Caracterización de los compuestos de coordinación con el ligante *mbb*.

Se sintetizaron 4 compuestos de coordinación con el ligante *mbb* y los iones lantánidos  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Dy}^{3+}$ , en relación estequiométrica 1:1, mediante el procedimiento experimental descrito anteriormente (*ver página 27*). Estos compuestos fueron caracterizados por diversas técnicas, como análisis elemental, FTIR-ATR, conductividad eléctrica, susceptibilidad magnética, espectroscopía de absorción en estado sólido (UV-VIS-NIR) y en disolución (UV-Vis) y espectroscopía de emisión por reflectancia difusa.

### 9.2.1 Espectroscopía de infrarrojo

Se obtuvieron los espectros de infrarrojo para los compuestos de coordinación mononucleares: **1**)  $[\text{Tb}(\textit{mbb})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)$ , **2**)  $[\text{Eu}(\textit{mbb})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)\cdot(\text{CH}_3\text{CN})_{0.5}$ , **3**)  $[\text{Dy}(\textit{mbb})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)\cdot(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ , **4**)  $[\text{Gd}(\textit{mbb})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)\cdot(\text{CH}_3\text{CN})_{0.5}$ . Los espectros son muy similares, por lo que sólo se discutirá el del compuesto  $[\text{Tb}(\textit{mbb})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)$ .

En el espectro de infrarrojo (*figura 9.2.1.1*) se observan las vibraciones características del ligante *mbb*, las cuales están desplazadas a menor energía (principalmente  $\nu(\text{C}=\text{N})$  y  $\nu(\text{Ar}-\text{O}-\text{C})$ ) lo que corrobora la coordinación con el ión lantánido. Además, la vibración  $\nu(\text{N}-\text{H})$  está desplazada hacia mayor energía,

debido a la pérdida del equilibrio tautomérico al coordinarse uno de los nitrógenos bencimidazólicos.

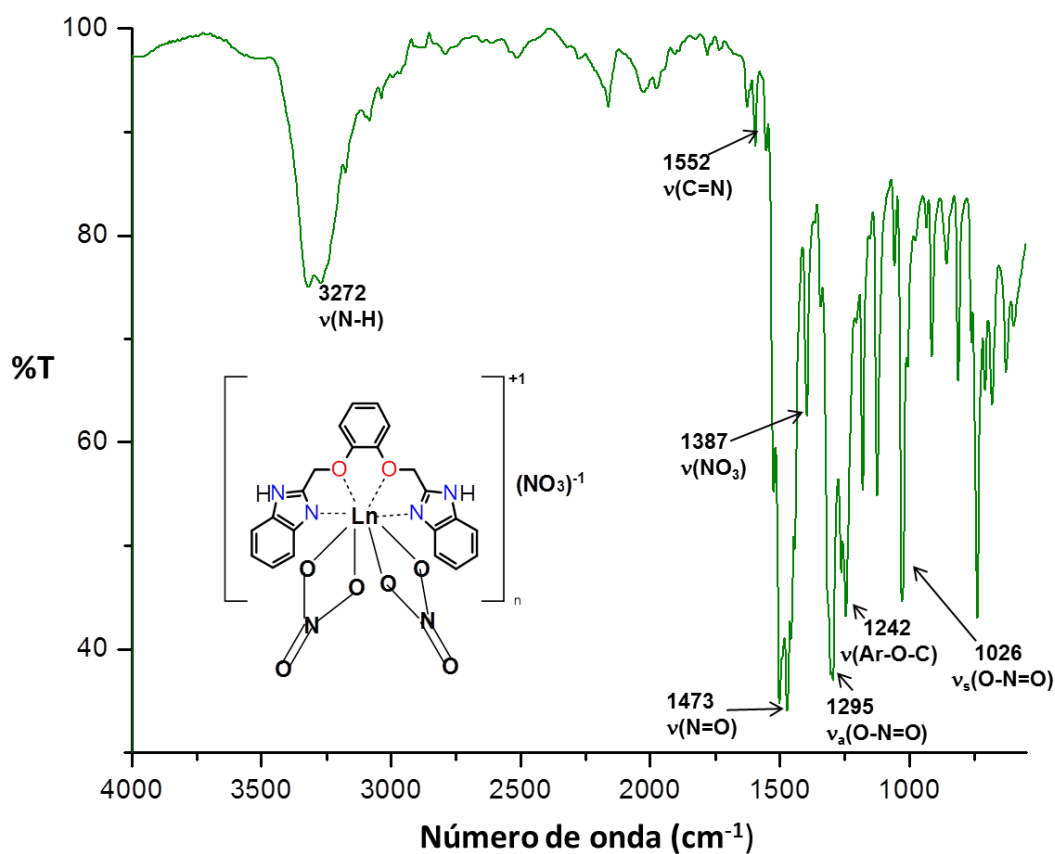


Figura 9.2.1.1 Espectro FTIR-ATR para  $[Tb(mbb)(NO_3)_2](NO_3)$ ,  $T = 293\text{ K}$ .

En la *tabla 9.2.1.1* se muestran las principales vibraciones para los compuestos de coordinación **1-4** y se comparan con las del ligante en su forma libre. En todos los casos se observa la misma tendencia que mostró el compuesto  $[Tb(mbb)(NO_3)_2](NO_3)$ , discutido previamente.

**Tabla 9.2.1.1 Bandas vibracionales para los compuestos de coordinación 1-4.**

Compuesto	Vibración (cm <sup>-1</sup> )		
	$\nu$ N-H	$\nu$ C=N	$\nu$ Ar-O-C
<b>mbb</b>	3057	1570	1256
<b>[Tb(mbb)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)</b>	3272	1552	1242
<b>[Eu(mbb)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)•(CH<sub>3</sub>CN)<sub>0.5</sub></b>	3266	1551	1240
<b>[Dy(mbb)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)•(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)</b>	3261	1556	1251
<b>[Gd(mbb)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)• (CH<sub>3</sub>CN)<sub>0.5</sub></b>	3266	1551	1240

Adicionalmente se observa la presencia de nitratos. En la literatura se informa que una manera para identificar el modo de coordinación para nitratos (monodentado o bidentado), es conociendo el valor de la diferencia entre las dos vibraciones de mayor energía <sup>[13]</sup> que, en el caso del compuesto de terbio, son 1473 ( $\nu$  N=O) y 1295 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_a$  O=N-O) cuya diferencia es de 178 cm<sup>-1</sup>, lo cual sugiere que los nitratos se encuentra coordinados de forma bidentada <sup>[14]</sup>. La vibración de menor intensidad en 1387 cm<sup>-1</sup> (*ver figura 9.2.1.1*) indica la presencia de nitratos iónicos. Con base en lo anterior, se deduce que se tienen tanto nitratos coordinados en forma bidentada así como nitratos iónicos en los compuestos de coordinación **1-4**.

**Tabla 9.2.1.2 Vibraciones características para nitratos coordinados (bidentados) y iónicos en los compuestos de coordinación 1-4.**

Compuesto	Vibración (cm <sup>-1</sup> )				ν NO <sub>3</sub> (iónico)
	ν <sub>1</sub> (N=O)	ν <sub>a</sub> O=N-O	ν <sub>s</sub> O=N-O	Δν(ν <sub>1</sub> -ν <sub>a</sub> )	
[Tb(mbb)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )	1473	1295	1026	178	1387
[Eu(mbb)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )•(CH <sub>3</sub> CN) <sub>0.5</sub>	1496	1292	1026	204	1395
[Dy(mbb)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )•(CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	1497	1279	1027	218	1397
[Gd(mbb)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )•(CH <sub>3</sub> CN) <sub>0.5</sub>	1470	1294	1024	176	1393

## 9.2.2 Conductividad eléctrica

Una forma de corroborar si los compuestos de coordinación son iónicos o neutros es mediante conductividad eléctrica. A continuación, en la *tabla 9.2.2.1*, se muestran los valores de conductancia molar  $\Lambda_M$ , determinados en metanol, para los compuestos de coordinación **1-4** a una concentración de  $1 \times 10^{-3}$  M.

**Tabla 9.2.2.1 Valores de conductancia molar experimentales ( $\Lambda_M$ ) en metanol a  $1 \times 10^{-3}$  M, de los compuestos de coordinación 1-4, T = 293 K.**

Compuesto	$\Lambda_M$ (ohm <sup>-1</sup> cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> )
[Tb(mbb)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )	94.8
[Eu(mbb)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )•(CH <sub>3</sub> CN) <sub>0.5</sub>	92.4
[Dy(mbb)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )•(CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	93.3
[Gd(mbb)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )•(CH <sub>3</sub> CN) <sub>0.5</sub>	89.3

El valor de conductancia molar experimental se comparó con el informado para los diferentes tipos de electrolitos (**1:1**, **2:1,3:1** y **4:1**) empleando metanol como disolvente y se observó que, en todos los casos, los compuestos de coordinación corresponden a un electrolito **1:1**, lo que indica que se tiene un ión nitrato fuera de la esfera de coordinación (ver *tabla 9.2.2.2*).

**Tabla 9.2.2.2 Intervalos de conductancia molar ( $\Lambda_M$ ) esperados para 2, 3,4 y 5 iones electrolíticos ( $\sim 10^{-3}$  M) en algunos disolventes comunes a 25°C.**

Disolvente	Constante dieléctrica	Tipo de electrolito			
		1:1	2:1	3:1	4:1
Agua	78.4	118-131	235-273	408-435	~560
Nitrometano	35.9	75-95	150-180	220-260	290-330
Nitrobenceno	34.8	20-30	50-60	70-82	90-100
Acetona	20.7	100-140	160-200		
Acetonitrilo	36.2	120-160	220-300	340-420	
DMF	36.7	65-90	130-170	200-240	
Metanol	32.6	80-115	160-220		
Etanol	24.3	35-45	70-90		

**Referencia: Tabla tomada de Robert J. Angelici "Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry", segunda edición, página 213.**

Adicionalmente se realizaron mediciones en DMF y se encontró que los compuestos **1- 4** son electrolitos **2:1**, dado que este disolvente desplaza un ión nitrato coordinado.

**Tabla 9.2.2.3 Valores de conductancia molar experimentales ( $\Lambda_M$ ) en DMF a  $1 \times 10^{-3}$  M para los compuestos de coordinación 1-4, T = 293 K.**

Compuesto	$\Lambda_M$ (ohm <sup>-1</sup> cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> )
[Tb(mbb)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )	145.0
[Eu(mbb)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )•(CH <sub>3</sub> CN) <sub>0.5</sub>	142.5
[Dy(mbb)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )•(CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	147.9
[Gd(mbb)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )• (CH <sub>3</sub> CN) <sub>0.5</sub>	145.3

## 9.2.3 Susceptibilidad magnética

Se determinó el valor del momento magnético efectivo ( $\mu_{\text{eff}}$ ) utilizando el método de Gouy. Se observa que los valores experimentales son cercanos a los informados en la literatura para los iones Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup> y Gd<sup>3+</sup> (ver tabla 9.2.3.1) a excepción del compuesto de disprosio.

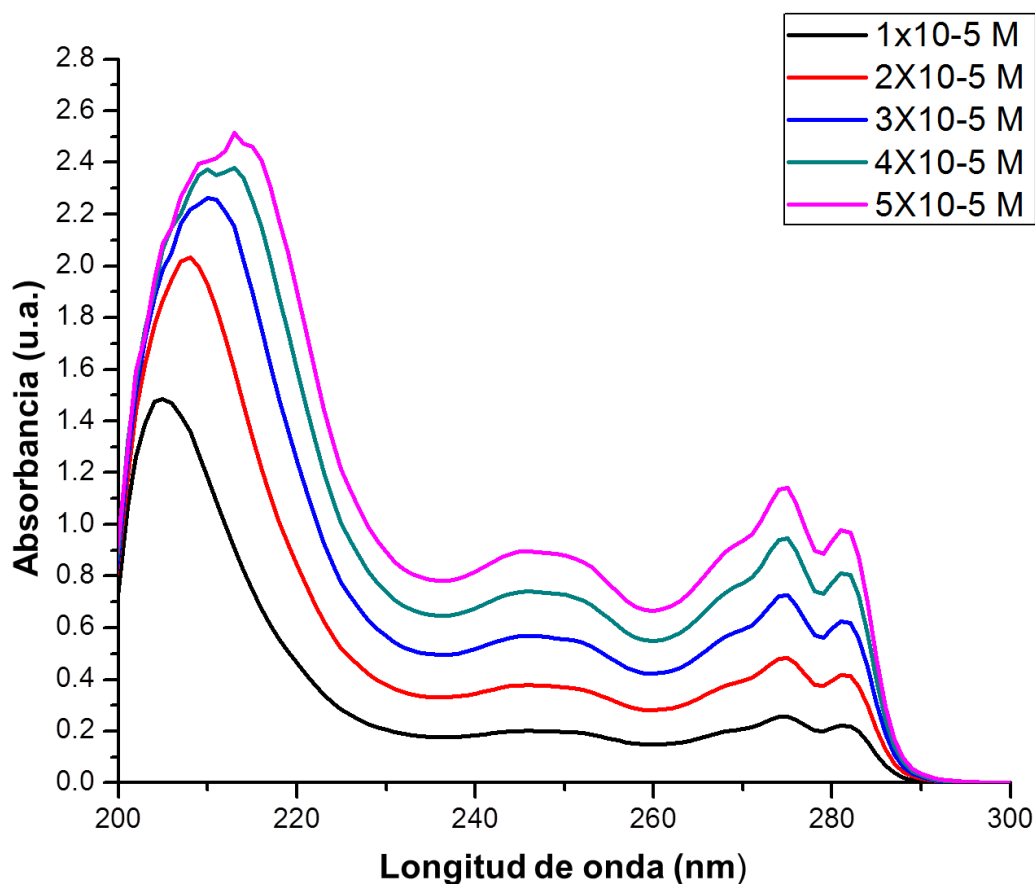
**Tabla 9.2.3.1 Momento magnético efectivo experimental comparado con el valor informado en la literatura para los iones lantánidos Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup> y Gd<sup>3+</sup>.**

Compuesto	Momento magnético efectivo experimental (M.B)	Momento magnético efectivo encontrado en la literatura (M.B)
[Tb(mbb)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )	9.9	9.5
[Eu(mbb)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )•(CH <sub>3</sub> CN) <sub>0.5</sub>	3.1	3.5
[Dy(mbb)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )•(CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	11.4	10.4
[Gd(mbb)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )• (CH <sub>3</sub> CN) <sub>0.5</sub>	7.5	8.0

**Referencia: José A. Chamizo Guerrero, "susceptibilidad magnética" (1976) UNAM, México D.F.**

## 9.2.4 Espectroscopía electrónica de absorción UV-Vis en disolución

Los espectros de absorción en disolución para los compuestos **1-4** se obtuvieron en metanol anhidro. Se prepararon 5 disoluciones de concentraciones  $1 \times 10^{-5}$  a  $5 \times 10^{-5}$  M y se obtuvo el coeficiente de extinción molar para las transiciones electrónicas observadas. Al comparar el espectro de absorción del ligante **mbb** (ver figura 9.1.3.3.1, página 50) con el espectro del compuesto de disprosio (ver figura 9.2.4.1) se observa que ambos son muy similares y hay un ligero desplazamiento en las transiciones, debido a la coordinación con el centro metálico. Solamente se presenta el espectro de absorción para el compuesto  $[\text{Dy}(\text{mbb})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3) \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ , ya que los demás son muy similares.



**Figura 9.2.4.1 Espectro electrónico de absorción en metanol de  $[\text{Dy}(\text{mbb})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)\cdot(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ ,  $T = 293 \text{ K}$ .**

El primer máximo ( $\lambda_{\text{max}}=209 \text{ nm}$ ) corresponde a la transición del par libre del oxígeno al orbital  $\sigma^*$  del ligante **mbb** ( $n \rightarrow \sigma^*$ ). El segundo máximo ( $\lambda_{\text{max}}=247 \text{ nm}$ ) se asocia a la transición del par libre del nitrógeno al orbital  $\sigma^*$  del ligante ( $n \rightarrow \sigma^*$ ). El primer hombro ( $\lambda_{\text{max}}=270 \text{ nm}$ ) a la transición del par libre del oxígeno al orbital  $\pi^*$  del anillo aromático. El tercer máximo ( $\lambda_{\text{max}}=275 \text{ nm}$ ) corresponde al par libre del nitrógeno al orbital  $\pi^*$  del anillo aromático y por último el cuarto máximo ( $\lambda_{\text{max}}=282 \text{ nm}$ ) es una transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  del anillo aromático<sup>[34]</sup>.



En la *tabla 9.2.4.1* se muestran las longitudes de onda para cada máximo de absorción, así como su coeficiente de extinción molar.

**Tabla 9.2.4.1 Coeficientes de absorptividad molar para las transiciones electrónicas observadas en el compuesto  $[\text{Dy}(\text{mbb})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3) \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ ,**

Transición	$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$	$\epsilon(\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1})$
$n \rightarrow \sigma^*$ (primer máximo)	209	24000
$n \rightarrow \sigma^*$ (segundo máximo)	247	17600
$n \rightarrow \pi^*$ (primer hombro)	270	16900
$n \rightarrow \pi^*$ (tercer máximo)	275	22400
$\pi \rightarrow \pi^*$ (cuarto máximo)	282	19200

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

Los espectros de absorción en estado sólido para los compuestos de europio, terbio y gadolinio, solamente mostraron la transición debida a la absorción del ligante pero, en el compuesto de disprosio, es posible observar transiciones intraconfiguracionales  $f \rightarrow f$  que van del estado basal a los estados excitados no emisivos del ión disprosio (*ver diagrama de Diecke, figura 3.2.1, página 10*).

### 9.2.5.1 Espectro electrónico de absorción de

#### 1) $[\text{Tb}(\text{mbb})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)$

El espectro de absorción se obtuvo a 293 K y en estado sólido. Se observa un máximo en  $27397 \text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda_{\text{max}}=365 \text{ nm}$ ), que corresponde a la transición de la configuración singlete basal al singlete excitado ( $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{S}_1$ ) del ligante.

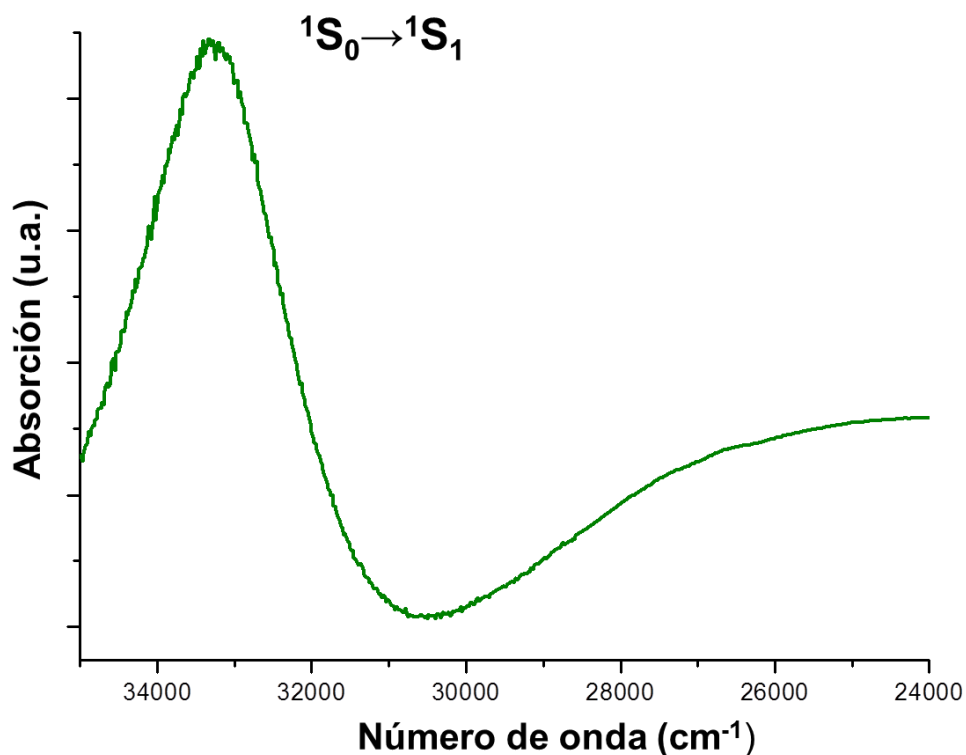


Figura 9.2.5.1.1 Espectro electrónico de absorción UV-VIS-NIR por reflectancia difusa de  $[\text{Tb}(\text{mbb})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)$  T = 293 K.

## 9.2.5.2 Espectro electrónico de absorción de

### 2) $[\text{Eu}(\text{mbb})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3) \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_{0.5}$

El espectro de absorción para el compuesto de europio se obtuvo en estado sólido a una temperatura de 293 K. Se observa un máximo en  $27397 \text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda=365 \text{ nm}$ ), el cual corresponde a la transición  $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{S}_1$  debida a la absorción del ligante.

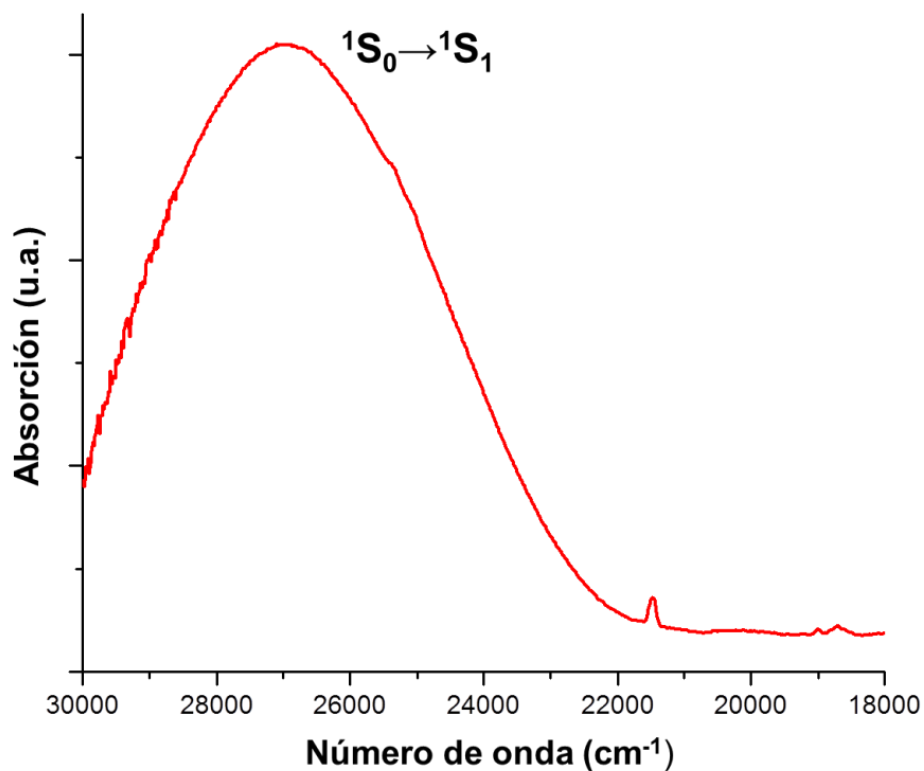


Figura 9.2.5.2.1 Espectro electrónico de absorción UV-VIS-NIR por reflectancia difusa para  $[\text{Eu}(\text{mbb})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3) \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_{0.5}$  T = 293 K.

### 9.2.5.3 Espectro de absorción de

#### 3) $[\text{Dy}(\text{mbb})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3) \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$

A diferencia de europio y terbio, en el espectro del compuesto de disprosio es posible observar transiciones intraconfiguracionales  $f \rightarrow f$ , las cuales van del estado basal  ${}^6\text{H}_{15/2}$  a los estados excitados no emisivos del ión  $\text{Dy}^{3+}$ . Algunas transiciones implican la suma de dos estados excitados, ya que estos están muy próximos en energía (ver diagrama de Diecke figura 3.2.1, página 10).

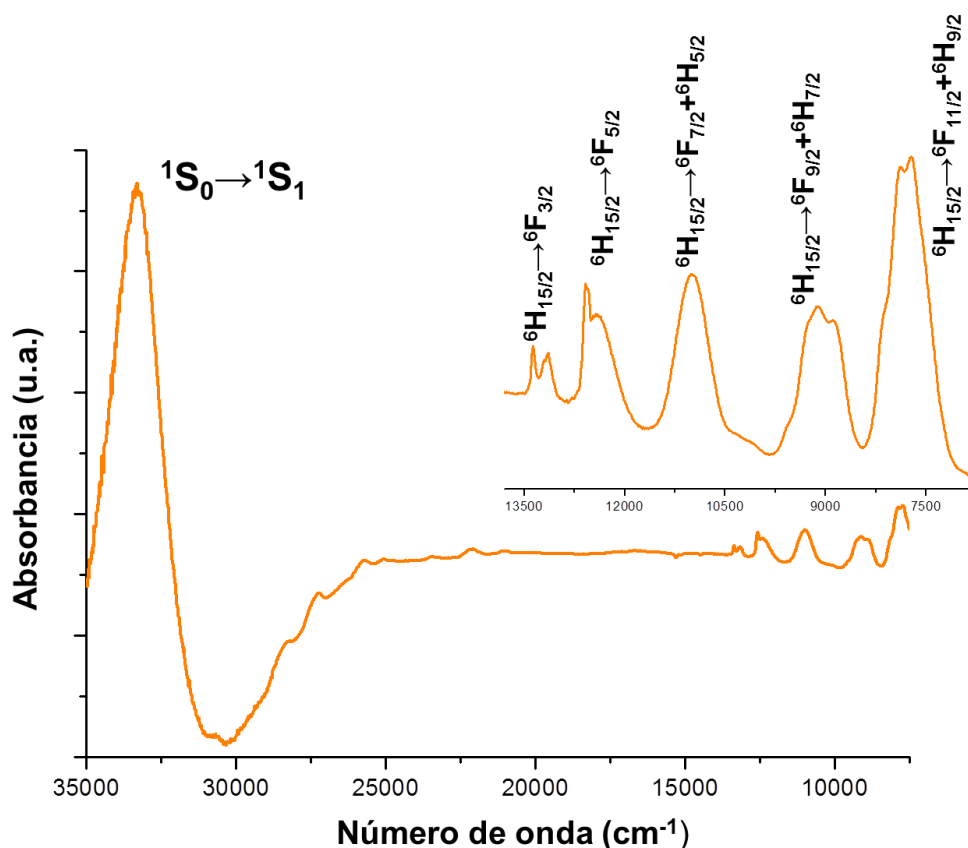


Figura 9.2.5.3.1 Espectro electrónico de absorción UV-VIS-NIR por reflectancia difusa de  $[\text{Dy}(\text{mbb})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3) \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ ,  $T = 293 \text{ K}$ .

En la tabla 9.2.5.3.1 se resumen las transiciones observadas en el espectro de absorción así como su longitud de onda asociada.

**Tabla 9.2.5.3.1 Transiciones electrónicas y términos espectroscópicos de [Dy(mbb)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)•(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH).**

Transiciones	Longitud de onda (nm)	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )
<sup>6</sup> H <sub>15/2</sub> → <sup>6</sup> F <sub>3/2</sub>	753	13278
<sup>6</sup> H <sub>15/2</sub> → <sup>6</sup> F <sub>5/2</sub>	801	12484
<sup>6</sup> H <sub>15/2</sub> → <sup>6</sup> F <sub>7/2</sub> + <sup>6</sup> H <sub>5/2</sub>	909	11004
<sup>6</sup> H <sub>15/2</sub> → <sup>6</sup> F <sub>9/2</sub> + <sup>6</sup> H <sub>7/2</sub>	1097	9119
<sup>6</sup> H <sub>15/2</sub> → <sup>6</sup> F <sub>11/2</sub> + <sup>6</sup> H <sub>9/2</sub>	1295	7721

### 9.2.5.4 Espectro de absorción de

#### 4) [Gd(mbb)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)•(CH<sub>3</sub>CN)<sub>0.5</sub>

El espectro de absorción se obtuvo en estado sólido a temperatura 293 K. De igual manera que en los compuestos de europio y terbio, sólo es posible observar la transición debida a la absorción del ligante (<sup>1</sup>S<sub>0</sub>→<sup>1</sup>S<sub>1</sub>). En el caso del ión Gd<sup>3+</sup>, su primer estado excitado está a muy alta energía (32 000 cm<sup>-1</sup> aproximadamente) por lo tanto, para promover la transición de un electrón es necesario irradiar con un valor mayor de energía.

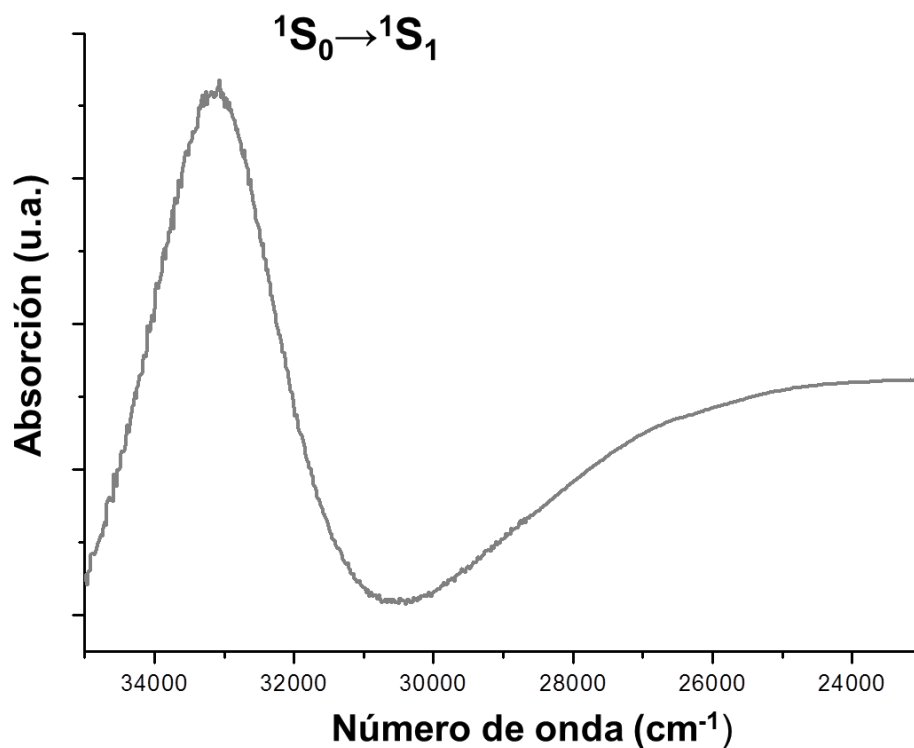


Figura 9.2.5.4.1 Espectro electrónico de absorción UV-VIS-NIR por reflectancia difusa de  $[\text{Gd}(\text{mbb})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3) \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_{0.5}$ ,  $T = 293 \text{ K}$ .

## 9.2.6 Espectroscopía de emisión en estado sólido

La espectroscopía de emisión es de gran importancia, ya que muestra si un compuesto es luminiscente (mediante el estudio de las transiciones electrónicas emisoras), además de saber si hay una transferencia de energía. Para obtener los espectros de emisión es necesario conocer la longitud de onda máxima de excitación, la cual fue proporcionada en los espectros de absorción UV-Vis-NIR en estado sólido.

### 9.2.6.1 Espectro electrónico de emisión de 1) $[\text{Tb}(\text{mbb})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)$ .

El espectro de emisión del compuesto de terbio se obtuvo a 293 K y con  $\lambda_{\text{exc}}=365$  nm.

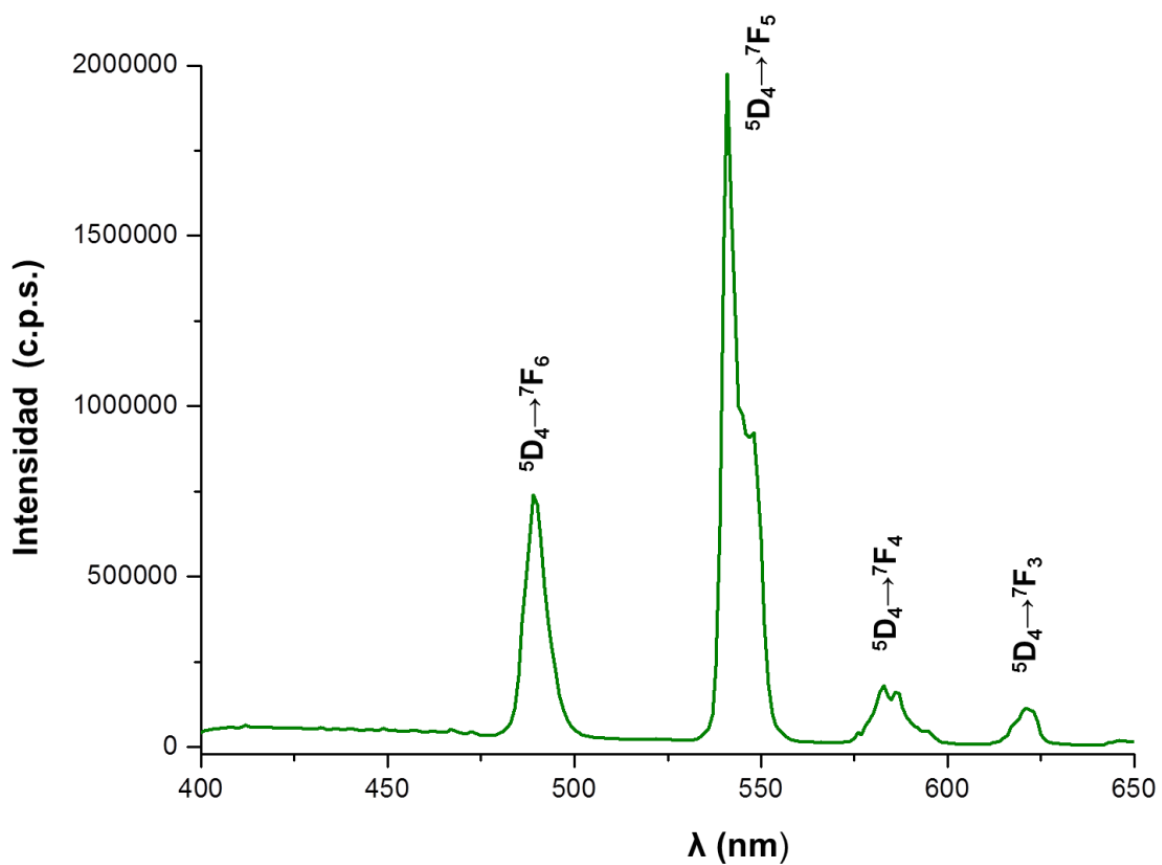


Figura 9.2.6.1.1 Espectro de emisión en estado sólido de  $[\text{Tb}(\text{mbb})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)$ ,  $T = 293$  K,  $\lambda_{\text{exc}}=365$  nm.

Se muestran las transiciones emisivas características del ión terbio las cuales van del estado excitado emisor  $^5D_4$  a los estados excitados  $^7F_6$  a  $^7F_3$ . No se observa la emisión del ligante, lo que indica que se está llevando a cabo una transferencia de energía óptima entre el estado excitado del ligante *mbb* y el estado excitado emisor del ión terbio, por lo tanto, el ligante funciona como antena o sensibilizador de la luminiscencia para terbio. [16]

**Tabla 9.2.6.1.1 Transiciones electrónicas observadas y términos espectroscópicos de  $[Tb(mbb)(NO_3)_2](NO_3)$ .**

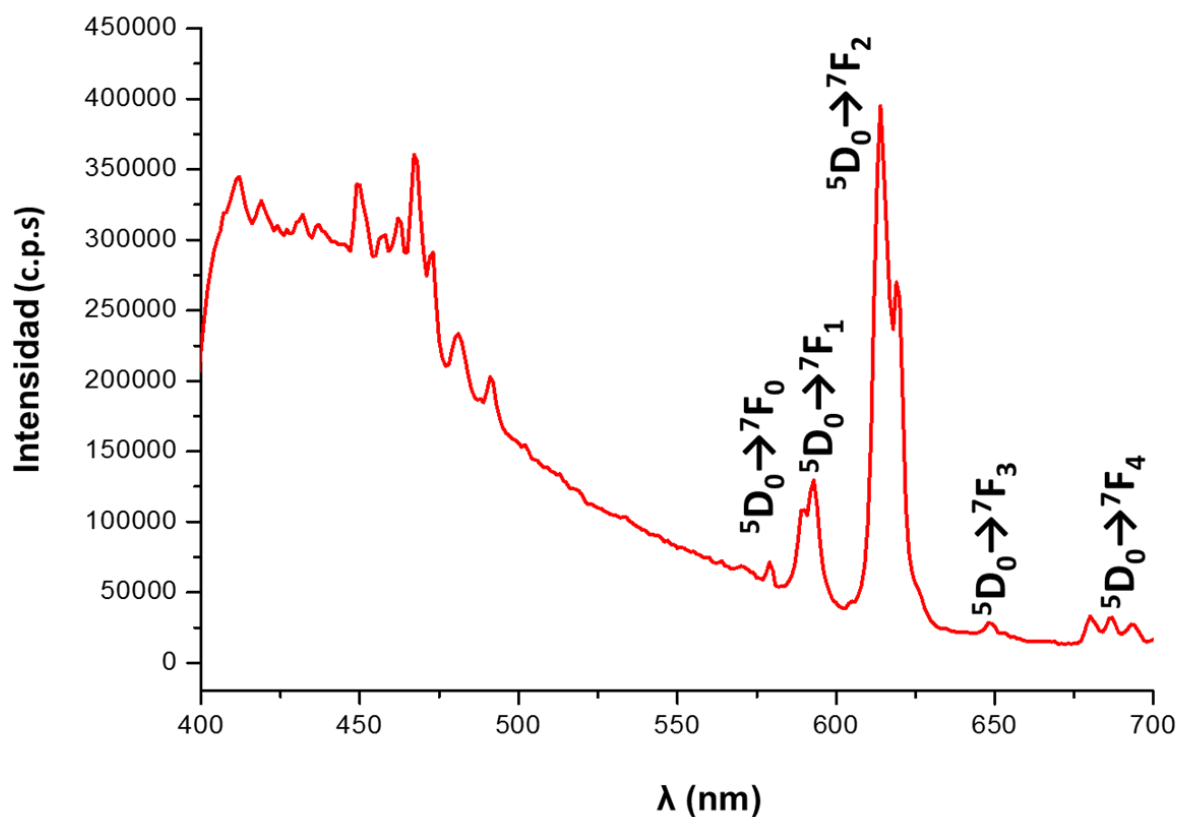
Transiciones	Longitud de onda (nm)	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )
$^5D_4 \longrightarrow ^7F_6$	489	20450
$^5D_4 \longrightarrow ^7F_5$	541	18484
$^5D_4 \longrightarrow ^7F_4$	584	17123
$^5D_4 \longrightarrow ^7F_3$	621	16103



## 9.2.6.2 Espectro electrónico de emisión de

### 2) $[\text{Eu}(\text{mbb})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3) \bullet 0.5(\text{CH}_3\text{CN})$

El espectro de emisión se obtuvo a temperatura de 293 K y una  $\lambda_{\text{exc}}=365$  nm.



**Figura 9.2.6.2.1** Espectro de emisión en estado sólido de  $[\text{Eu}(\text{mbb})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3) \bullet 0.5(\text{CH}_3\text{CN})$   $T = 293$  K,  $\lambda_{\text{exc}}=365$  nm.

Se observan las transiciones emisivas características para el ión  $\text{Eu}^{3+}$ , las cuales van del primer estado excitado emisivo  $^5\text{D}_0$  a los cinco estados de  $^7\text{F}_0$  al  $^7\text{F}_4$ . El ión  $\text{Eu}^{3+}$  ha sido uno de los más estudiados, debido a sus excelentes propiedades luminiscentes y por lo tanto, se tiene un amplio conocimiento sobre sus

transiciones hipersensitivas y cómo están relacionadas con el ambiente químico y la geometría del centro metálico. El espectro de emisión para  $[\text{Eu}(\text{mbb})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3) \bullet 0.5(\text{CH}_3\text{CN})$  muestra que la transición  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  no está desdoblada, lo que indica que sólo hay un ión  $\text{Eu}^{3+}$  en la estructura, por lo tanto, es mononuclear (esta transición, al no desdoblarse por efectos del ambiente químico, proporciona información sobre la cantidad de iones europio en el compuesto).<sup>[2]</sup> Adicionalmente, al estar presente la transición  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  (responsable del color rojo) sugiere que el compuesto es no-centrosimétrico.<sup>[16]</sup>

Es posible observar la emisión del ligante en aproximadamente 400 nm, por lo tanto, la transferencia de energía al centro metálico, no es óptima.

**Tabla 9.2.6.2.1 Transiciones electrónicas y términos espectroscópicos de  $[\text{Eu}(\text{mbb})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3) \bullet (\text{CH}_3\text{CN})_{0.5}$**

Transiciones	Longitud de onda (nm)	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$	579	17271
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$	593	16863
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$	614	16286
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$	648	15432
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$	686	14577

### 9.2.6.3 Espectro electrónico de emisión de 3) [Dy(mbb)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)•(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)

El espectro de emisión se obtuvo a 293 K con  $\lambda_{exc}=365$  nm. En éste se muestran las transiciones emisivas del ión Dy<sup>3+</sup>, además de apagarse la emisión característica del ligante, lo cual sugiere que hay un acoplamiento óptimo entre el nivel excitado del *mbb* y el nivel emisor del ión Dy<sup>3+</sup> llevándose a cabo una transferencia de energía óptima.

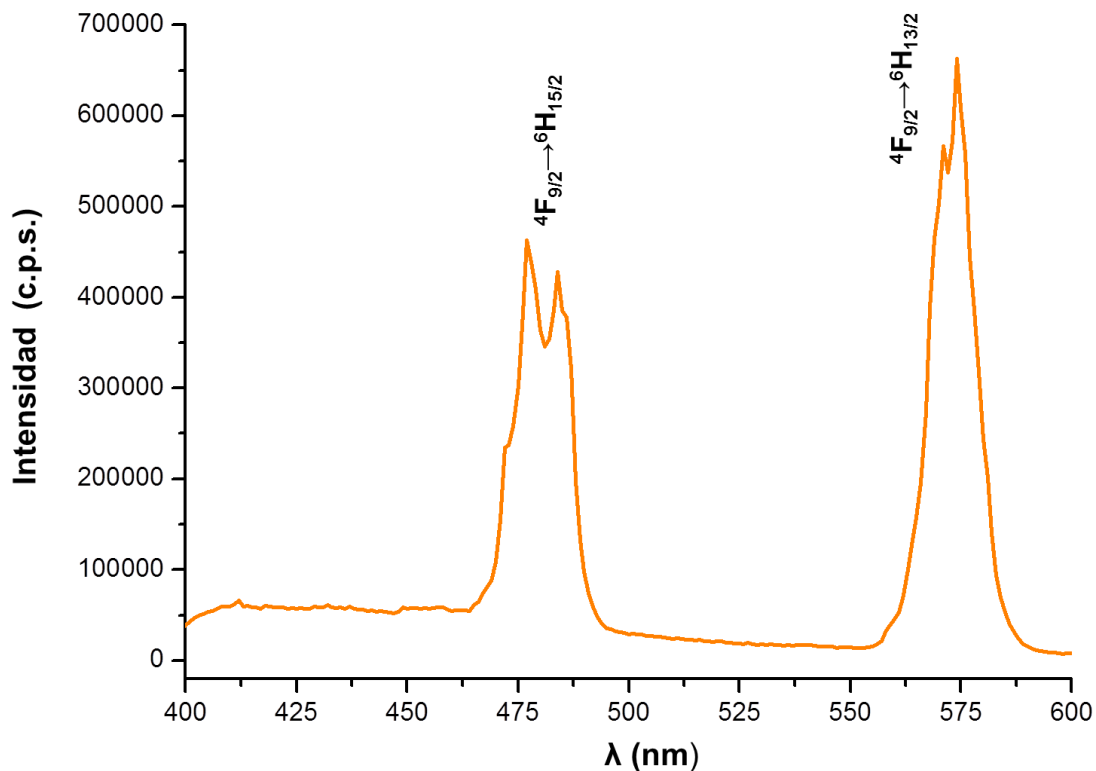


Figura 9.2.6.3.1 Espectro de emisión en estado sólido de [Dy(mbb)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)•(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) T = 293 K, λ<sub>exc</sub> = 365 nm.

Las transiciones se encuentran desdobladas, debido al fuerte acoplamiento espín-órbita de los iones lantánidos. <sup>[17]</sup> En la *tabla 9.2.6.3.1* se resumen las transiciones emisivas observadas para el ión Dy<sup>3+</sup>.

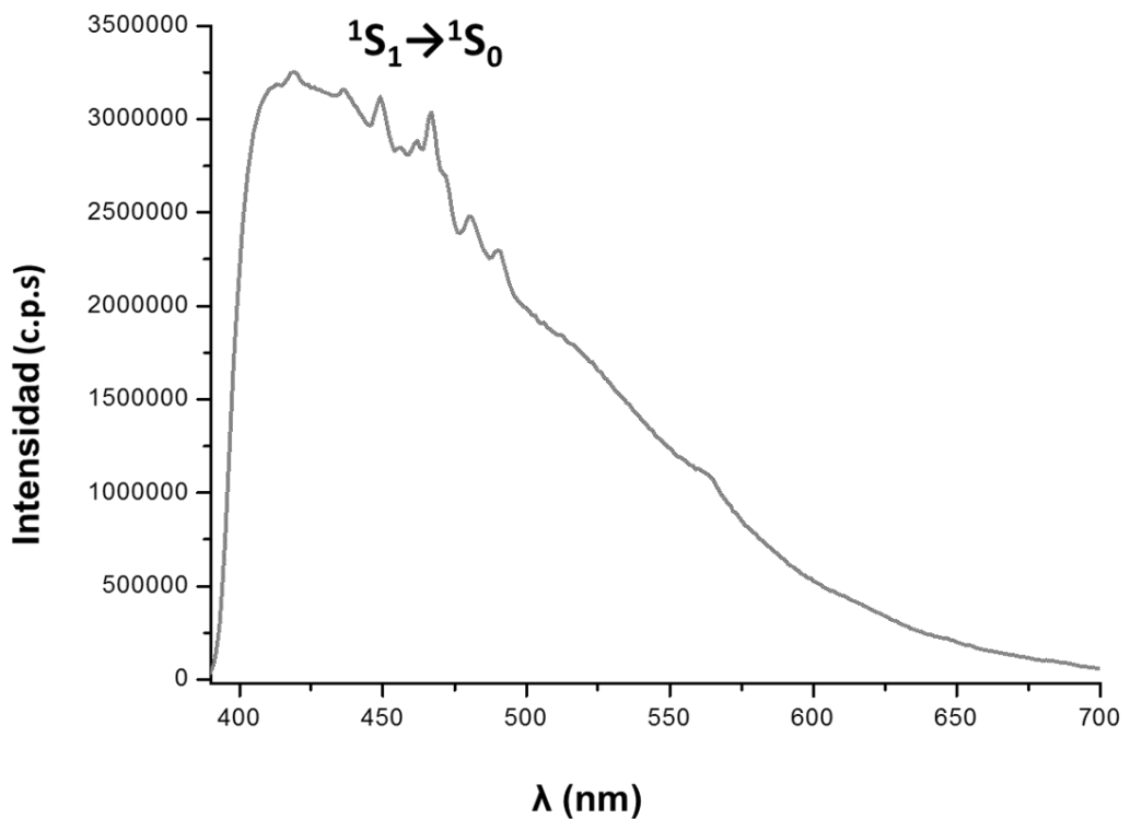
**Tabla 9.2.6.3.1 Transiciones electrónicas y términos espectroscópicos de [Dy(mbb)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)•(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)**

Transiciones	Longitud de onda (nm)	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )
${}^4F_{9/2} \longrightarrow {}^6H_{15/2}$	484	20661
${}^4F_{9/2} \longrightarrow {}^6H_{13/2}$	574	17422

#### 9.2.6.4 Espectro electrónico de emisión de

##### 4) [Gd(mbb)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)•(CH<sub>3</sub>CN)<sub>0.5</sub>

Se obtuvo el espectro de emisión en estado sólido a temperatura de 293 K y con  $\lambda_{exc}=335$  nm. En el compuesto de gadolinio, sólo es posible observar la emisión característica del ligante ( ${}^1S_1 \rightarrow {}^1S_0$ ), ya que su estado excitado emisivo es de muy alta energía.



**Figura 9.2.6.4.1 Espectro de emisión en estado sólido de  $[\text{Gd}(\text{mbb})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3) \cdot 0.5(\text{CH}_3\text{CN})$  T = 293 K,  $\lambda_{\text{exc}}=335$  nm.**

Todos los compuestos de coordinación son polvos blancos y presentan una emisión intensa característica de cada ión lantánido al ser irradiados con luz UV, a excepción del compuesto de gadolinio ( $[\text{Gd}(\text{mbb})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3) \cdot 0.5(\text{CH}_3\text{CN})$ ).

## 9.2.7 Propuesta estructural

Con base en los resultados obtenidos y en el análisis de las diferentes técnicas de caracterización, se propone que los compuestos sintetizados con los iones  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  y  $\text{Dy}^{3+}$  y el ligante ***mbb***, tienen un número de coordinación de 8, en donde el ligante se coordina de manera tetradentada y, dentro de la esfera de coordinación se encuentran dos iones nitrato coordinados de forma bidentada, además de un contraión nitrato, lo cual se corroboró mediante mediciones de conductividad eléctrica. Las posibles geometrías que pueden estabilizar son: dodecaédrica o antiprisma cuadrado <sup>[18]</sup>. En el espectro de emisión para el ión  $\text{Eu}^{3+}$  se observa la transición  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ , lo cual sugiere una baja simetría alrededor del centro metálico. A continuación se muestra una simulación de la estructura propuesta realizada con el programa GaussianView, para los compuestos de coordinación donde, por simplicidad, se omitió el contraión nitrato así como las moléculas de acetonitrilo de cristalización.

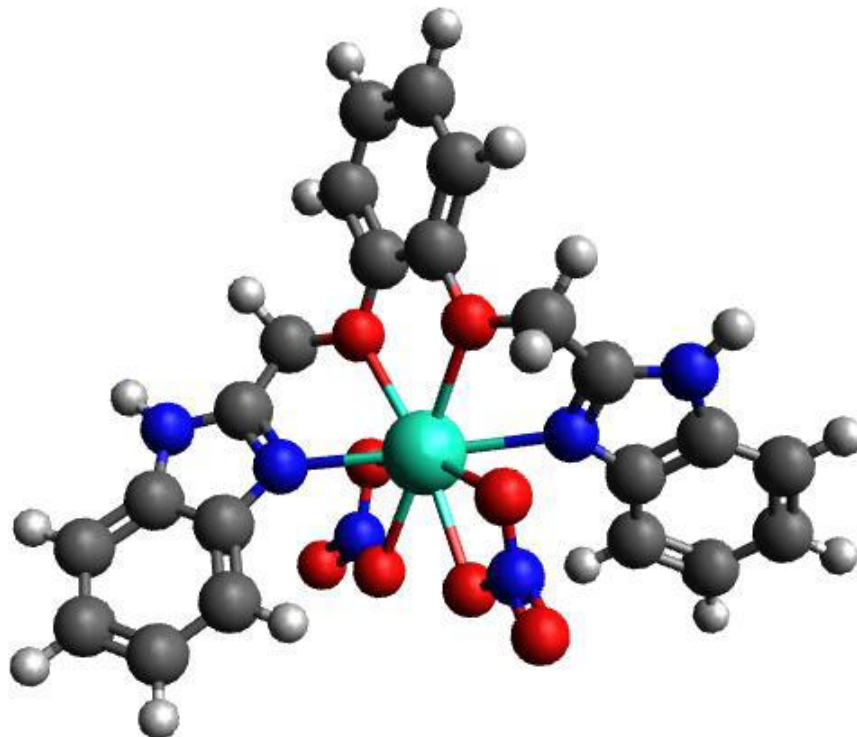


Figura 9.2.7.1 Propuesta estructural para los compuestos de coordinación del tipo  $[\text{Ln}(\text{mbb})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3) \cdot 0.5(\text{CH}_3\text{CN})$  simulada mediante el programa GaussianView.

## 10.- Conclusiones:

- 1) El uso de etilcloroacetato en lugar de ácido cloroacético permitió la síntesis del compuesto *bimpi*, con altos rendimientos (90%).
- 2) Se propone un número de coordinación de 8 para todos los compuestos (**1-4**), además de presentar la misma esfera de coordinación.

- 3) El ligante mbb funcionó como antena óptima para los iones  $Tb^{3+}$  y  $Dy^{3+}$ .
  
- 4) El compuesto de coordinación  $[Eu(mbb)(NO_3)_2](NO_3) \cdot 0.5(CH_3CN)$  resultó ser luminiscente al ser irradiado con luz UV, aunque la transferencia de energía no es óptima (debido a que se observó la emisión de la antena)
  
- 5) Se propone que los compuestos son no-centrosimétricos, con base en el análisis del espectro de emisión para el compuesto de europio.



## 11.-Referencias

- 1) Diccionario de la Real Academia Española (DRAE) - 22<sup>a</sup> Edición - **2001**.
- 2) S. Cotton, (2006), "*Lanthanide and actinide Chemistry*", Editorial Board, Rutland, UK, pp (2-22).
- 3) Johanna V. T soukka, J. Methods and Applications in Fluorescence, (**2014**), 2, 28 pp.
- 4) Jianzhe Wang, C.Han, Guohua Xie, Ying Wei, Qin Xue, Pengfei Yan, Hui Xu, Chemistry European Journal (**2014**), 20, pp.11137-11148.
- 5) Jing Wu, H. Li, Qiu-Lei Xu, Yu-Cheng Zhu, Yun-Mei Tao, Huan-Rong Li, You-Xuan Zheng, Jing-Lin Zuo, Xao-Zeng You, Inorganica Chimica Acta (**2010**), 363, pp. 2394-2400.
- 6) Janglin Chen, Wayne Cranton, Mark Fihn, *Handbook of Visual Display Technology*, editorial Springer, pp 1019-1028.
- 7) Daniela O. Román, "Estudio de propiedades luminiscentes de compuestos de coordinación lantánidos y ligantes bencimidazólicos" (**2011**), UNAM, México D.F.
- 8) William Clegg, J.C.Lockhart, F. H. Musa, J. Chem. Soc. Dalton Trans (**1986**) pp. 47-53.
- 9) Otto A. G., A. Rashid and Kelly B., *J. of Heterocyclic Chemistry*, (**1980**) Vol. 18, pp 297-302.
- 10) Zhen-Zhong Yang, Zhi-Hong Xu, Guo-Liang Dai, Hua-Ding Liang, Song-Lin Z., *Journal of Coordination Chemistry*, (**2010**), Vol. 63, pp.1097–1106
- 11) Francis A. Carey, "Química Orgánica", (**2013**), sexta edición, Editorial McGraw Hill, pp 682-684.
- 12) A. Carrington, A.D. Mc Laughlin, "introduction to Magnetic Resonance (**1976**)", Editorial Academic Press, San Diego.
- 13) A.B.P. Lever, E. Mantovani, B.S. Ramaswamy, *Canadian J. of Chem.*, (**1971**), 49, pp. 1957-1964.
- 14) K. Nakamoto "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination compounds" (**1986**), Wiley-Interscience Publication.

- 15) Robert J. Angelici “*Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry*”, segunda edición, pp. 213.
- 16) M. Sobieray, Jens G., Jens Gode, C. Seidel, Marieke Poss, Claus Feldman, Uwe Ruschewitz, *Dalton Trans.*, (2015), 44, pp. 6249
- 17) C. Klixbüll Jørgensen, *Acta Chemica Scandinavica* 11, (1957) pp. 981-989.
- 18) Shuangxi Wang, Qinhui Lua, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, (1994), pp 2523.
- 19) José A. Chamizo Guerrero, “susceptibilidad magnética” (1976), UNAM, México D.F.
- 20) W. O. Lin, A. P. Altoé, *Monatshefte für Chemie*, (1982), 113, pp. 101-109.
- 21) M.A. Phillips, *J. Chem. Soc.*, (1928), pp. 2393.
- 22) P.N. Preston, *Chem. Rev.*, (1974), pp. 74, 279.
- 23) Jesús D. Hernández, “Luminiscencia de compuestos de coordinación trinucleares con iones lantánido (III) y Zn (II)”, (2015), UNAM, México D.F.
- 24) Per Söderlind, P. Turchi, V. Lordi, *J. of Physics: Condens. Matter* (2014) 26, pp 416001.
- 25) M. Ramos Silva, P. Martin Ramos, J.T. Coutinho, L.C.J. Pereira, J. Martin-Gil, *Dalton Trans.*, (2014) 43, pp 6752.
- 26) Anne-S. C., Steve Comby, Bo Song, Caroline D.B.V., Jean-Claude G. B., *Chem. Eur. J.*, (2008), 14, pp. 1726-1739.
- 27) Yu Liu, Mei Pan, Qing-Yuan, Lei Fu, Kang Li, Shi Chao Wei, Cheng-Yong Su, *American Chem. Soc.* (2012), 24, pp. 1954-1960.
- 28) Lining Sun, Yannan Qiu, Tao Liu, Jing Feng, Wei Deng, Liyi Shi, *Luminescence*, (2015), 30, pp. 1071-1076.
- 29) Lu Zhai, Wen-Wei Zhang, Xiao-Ming Ren, Jing-Lin Zuo, *Dalton Trans.*, (2015), 44, pp 5746.
- 30) M. Congiu, Mohamed A., O. Moudam, Serena Ciorba, Patricia R. Richardson, Laurent Maron, Anita C. Jones, Brice S. Richards, Neil Robertson, *Dalton Trans.*, (2013), 42, pp. 13537.
- 31) Denis Frath, Arnaud Poirel, Gilles Ulrich, Antoinette De Nicola, Raymond Ziesel, *Chem. Commun*, (2013), 49, pp. 4908.

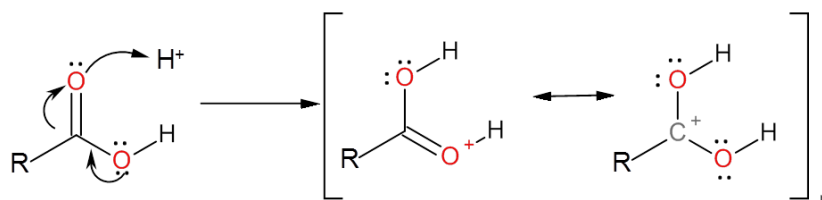
- 32) Bing Yan, Wei-Jing Wang, Yi-Shan Song, *J. Fluoresc.*, (2006), 16, pp. 495-500.
- 33) G.F. de Sá, da Silva Jr., *Coordination Chem. Reviews*, (2000), 196, pp.165-195.
- 34) D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch, *Principios de análisis instrumental*, 6ta edición, Cengage Learning, México, 2008

## 12.- Anexos

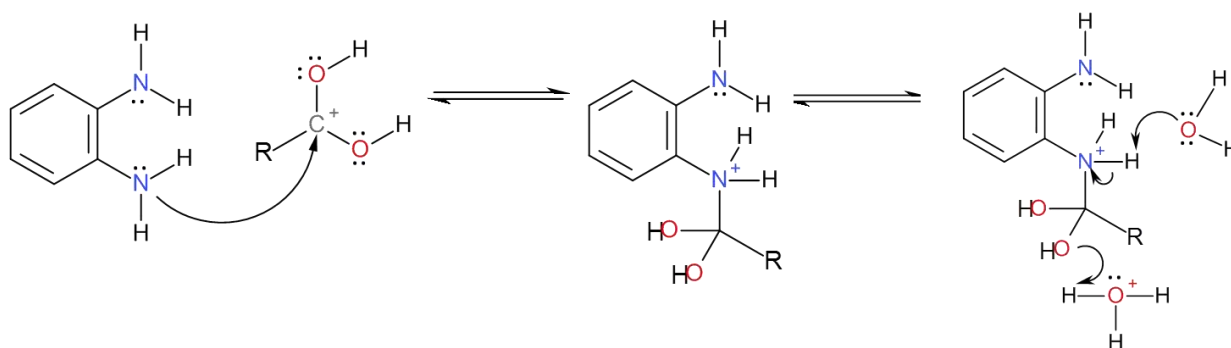
### 12.1 Mecanismo de reacción general para la síntesis de bencimidazoles.

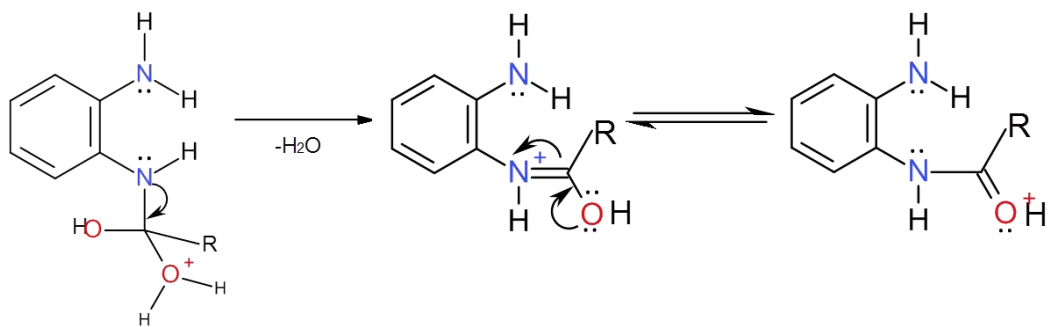
En la formación de bencimidazoles, empleando o-fenilendiamina, ácido fosfórico y ácido carboxílico, se establece el siguiente equilibrio: Se forma un carbocatión estabilizado por resonancia debido a la protonación del oxígeno carboxílico.

1)

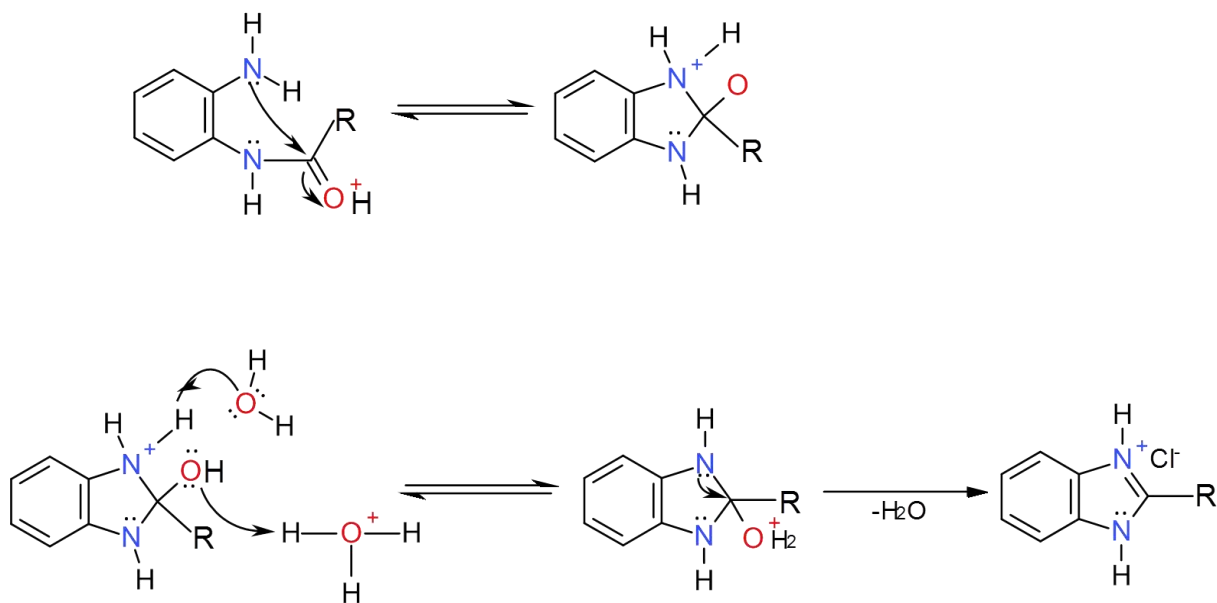


Posteriormente, se lleva a cabo un ataque nucleofílico del átomo de nitrógeno de la o-fenilendiamina al carbocatión formado previamente.

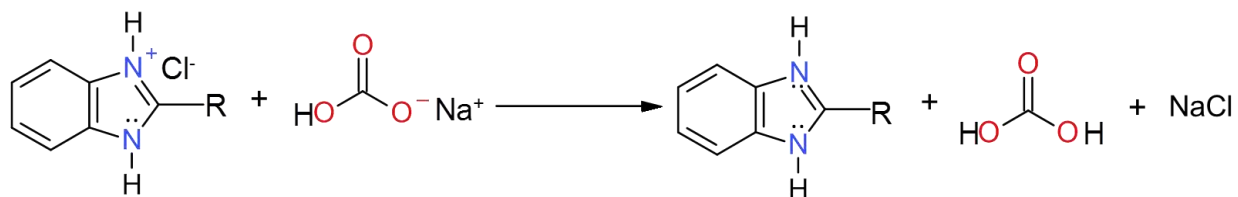




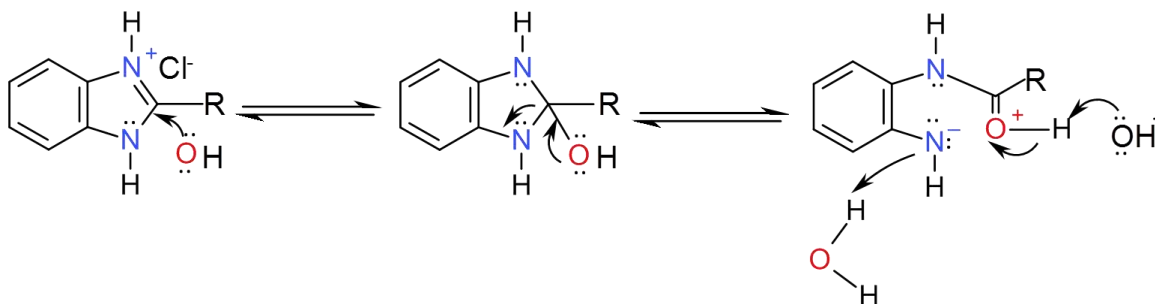
Después, mediante un ataque nucleofílico intramolecular entre el segundo átomo de nitrógeno de la o-fenilendiamina y el carbono carboxílico de la amida se forma el heterociclo. El bencimidazol final se encuentra en forma de sal.



Para obtener el bencimidazol en su forma neutra, es necesario añadir una base, por ejemplo bicarbonato de sodio:



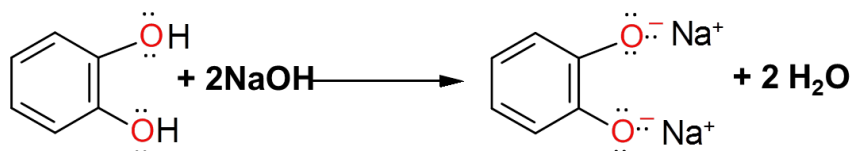
No se recomienda el uso de bases fuertes (como hidróxido de sodio) ya que pueden revertir la reacción, por medio de un ataque nucleofílico del grupo  $\text{OH}^-$ .



## 12.2 Mecanismo de reacción: Síntesis de Williamson (formación de éteres)

La formación de un éter involucra un mecanismo  $\text{S}_{\text{N}}2$  en donde, un nucleófilo (anión alcóxido) se une a un carbono deficiente en electrones (derivado de algún halogenuro de alquilo). Esta adición se da simultáneamente con la ruptura del enlace halógeno-carbono ( $\text{C-X}$ ) generando un estado de transición pentacoordinado. Si el electrófilo es quiral, el producto final presenta inversión de configuración con respecto al reactivo.

En la síntesis del ácido 1,2-difenoxiacético, el catecol actúa como un nucleófilo al ser desprotonado por una base (en este caso hidróxido de sodio).



Posteriormente, se enlaza al carbono unido al cloro del etilcloroacetato formando un estado de transición  $S_N2$  y, finalmente, al romperse por completo el enlace C-Cl, se obtiene el éter.

