



---

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**T E S I S**

**“Síntesis de compuestos de coordinación luminiscentes  
con elementos de la serie lantánida usando el ligante  
hidroxi(tiofen-2-il)metilen-1-indanona”**

**QUÍMICA**

**PRESENTA**

**SUSANA TORRES MARTÍNEZ**

**Directora de tesis**

**Dra. Verónica García Montalvo**

**Instituto de Química, UNAM**



**Ciudad Universitaria, CD. MX.**

**2017**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE: Profesor: Cecilio Álvarez y Toledano**

**VOCAL: Profesor: Laura María Gasque Silva**

**SECRETARIO: Profesor: Verónica García Montalvo**

**1er. SUPLENTE: Profesor: Silvia Elena Castillo Blum**

**2º SUPLENTE: Profesor: Armando Cortés Lozada**

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**Laboratorio 2-8. Departamento de Química Inorgánica.**

**Instituto de Química, UNAM.**

---

**Dra. Verónica García Montalvo**

**ASESOR DEL TEMA**

---

**M. en C. Luis Gutiérrez Arzaluz**

**SUPERVISOR TÉCNICO**

---

**Susana Torres Martínez**

**SUSTENTANTE**

## Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por los fondos otorgados a través del Proyecto 167462 “Estudio comparativo de compuestos metálicos a partir de ligantes calcogenados propuestos como precursores de materiales y modelos en química básica”.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por abrirme las puertas al conocimiento.

A la Facultad de Química por brindarme todas las facilidades para desarrollar mis estudios de licenciatura.

Al Instituto de Química de la UNAM, por impulsar la divulgación y el avance de la Química al proporcionar todos los medios necesarios para el desarrollo de éste y cada uno de los proyectos llevados a cabo.

A los técnicos del Instituto de Química de la UNAM:

Q.F.B. María del Rocío Patiño Maya (IR)

Ing. Q. Luis Velasco Ibarra (EM-FAB<sup>+</sup>)

M. en C. Lucía del Carmen Márquez, Quím. Eréndira García Ríos y M. en C. Lucero Mayra Ríos Ruiz (EM- ESI)

Quím. María de la Paz Orta Pérez (análisis elemental)

M. en I. Maricruz López López (Disolventes y Residuos)

Ing. Gladys Edith Cortés Romero y José David Vázquez Cuevas (computo)

Dr. Rubén Luis Gaviño Ramírez y M. en C. Héctor Ríos Olivares (RMN)

M. en C. Alejandra Núñez Pineda (TGA) del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM

Al Ing. Francisco Rodríguez Melgarejo y a los Drs. Omar Jiménez Sandoval y Sergio Jiménez Sandoval (Raman y fotoluminiscencia en estado sólido) del Cinvestav-Unidad Querétaro

Al Dr. Miguel Muñoz Hernández (Difracción de Rayos-X) del Centro de Investigaciones Químicas de la UAEM

*A mi familia*

## Resumen

En este trabajo se presenta la síntesis y la caracterización de dos series de complejos de lantánidos con el ligante hidroxitiufen-2-ilmetilen-1-indanona (LH):  $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{LnL}_3\text{F} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Yb}$ ;  $\text{F}=1, 10$ -fenantrolina).

La coordinación de los ligantes L y F en cada una de las series sintetizadas se comprobó por espectroscopia RMN de  $^1\text{H}$ , IR, Raman y espectrometría de masas. Así como por los resultados de los análisis termogravimétrico, que permitieron determinar que todos los compuestos de coordinación de la serie  $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  tienen dos moléculas de agua coordinadas.

Se obtuvieron cristales del complejo  $\text{EuL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (3), que fueron analizados por difracción de rayos X de monocristal. Este complejo presenta una geometría de antiprisma cuadrado distorsionado y una estructura dimérica, en la que los iones  $\text{Eu(III)}$  están enlazados a través de puentes de  $\text{H}_2\text{O}$ . Considerando que la geometría de los compuestos de coordinación de los iones lantánidos es determinada por factores estéricos, toda la serie podría presentar el mismo comportamiento estructural.

Los estudios de luminiscencia en solución y estado sólido de las dos series de complejos, a excepción de  $\text{LaL}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (1),  $\text{YbL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (5) y  $\text{LaL}_3\text{F} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (6), demuestran que los compuestos de coordinación formados exhiben emisiones características de cada uno de los iones lantánidos. Los rendimientos cuánticos de emisión son mayores para los complejos de la serie  $\text{LnL}_3\text{F} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , mientras que los tiempos de vida son mayores para los complejos de  $\text{Nd}^{3+}$  (7),  $\text{Eu}^{3+}$  (8) e  $\text{Yb}^{3+}$  (10) comparados con compuestos reportados similares. El ligante LH es una antena eficiente para sensibilizar iones lantánidos y la incorporación de F mejora sus propiedades luminiscentes.

Tanto en estado sólido como en disolución, los complejos con  $\text{Nd}^{3+}$  (2 y 7) presentan las transiciones comúnmente observadas para  $\text{Nd}^{3+}$ . Además, cerca de 800 nm exhiben una tercera emisión, asignada a la transición electrónica  $^4\text{F}_{3/2}, ^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ . Ésta es raramente observada y reportada en compuestos de coordinación de este ion, por lo que daría oportunidad a que los complejos 2 y 7 tengan una aplicación interesante y poco estudiada para compuestos de coordinación con  $\text{Nd}^{3+}$ .

## Índice de abreviaturas

Ln	Lantánidos
LH	Ligante hidroxí(tiofen-2-il)metilen-1-indanona en su forma libre
L <sup>-</sup>	Anión hidroxí(tiofen-2-il)metilen-1-indanona
F	1,10-fenantrolina
A	Absorbancia a la longitud de onda de excitación
$\mathcal{F}$	Área bajo la curva de la señal de emisión
$\Phi_e$	Rendimiento cuántico de emisión
$\tau$	Tiempo de vida de luminiscencia
$\epsilon$	Coefficiente de absortividad molar
ms	milisegundos
u.a.	Unidades arbitrarias
AE	Análisis elemental
EM-ESI	Espectroscopia de masas. Ionización por electrospray
FAB	Bombardeo de átomos rápidos (por sus siglas en inglés)
IR	Infrarrojo
NIR	Infrarrojo cercano
$\nu$	Frecuencia de elongación en espectroscopia IR
$\delta(\varphi)$	Frecuencia de flexión en el plano del anillo quelato en IR
$\Pi(\varphi)$	Frecuencia de flexión fuera del plano del anillo quelato en IR
*	Acoplamiento de modos vibracionales
RMN	Resonancia magnética nuclear
$\delta$	Desplazamiento químico en resonancia magnética nuclear
J	Constante de acoplamiento en RMN
s	Singulete en resonancia magnética nuclear
d	Doblete en resonancia magnética nuclear
dd	Doble de dobles en resonancia magnética nuclear
m	Multiplete en resonancia magnética nuclear
TMS	Tetrametilsilano (Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> )
CDCl <sub>3</sub>	Cloroformo deuterado



DMSO	Dimetilsulfóxido
MeOH	Metanol
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Diclorometano
<i>S</i>	Momento angular de espín
<i>L</i>	Momento angular orbital
<i>J</i>	Momento angular total
$\mu_B$	Magnetón de Bohr
$\mu_{eff}$	Momento magnético
p.f.	Punto de fusión
desc.	Descomposición

# Índice

Capítulo 1. Introducción	1
<b>1.1. Introducción</b>	1
<b>1.2. Objetivos</b>	2
<b>1.2.1. Objetivo general</b>	2
<b>1.2.2. Objetivos específicos</b>	2
<b>1.3 Hipótesis</b>	3
Capítulo 2. Antecedentes	4
<b>2.1. Introducción general a los lantánidos</b>	4
<b>2.2.1. Química de los lantánidos</b>	5
<b>2.2.2. Espectroscopia de los lantánidos</b>	8
<b>2.2.3. Aplicaciones y materiales basados en compuestos de coordinación lantánidos</b>	21
Capítulo 3. Metodología	28
<b>3.1. Información general</b>	28
<b>3.2. Determinación de las estructuras de Rayos X</b>	29
<b>3.3. Síntesis del ligante hidroxí(tiofen-2-il)metilen-1-indanona (LH)</b>	30
<b>3.4. Síntesis de las dos series de compuestos</b>	31
Capítulo 4. Discusión de resultados	35
<b>4.1. Aspectos generales</b>	35
<b>4.2. Espectrometría de masas</b>	36
<b>4.3. Análisis termogravimétrico (TGA)</b>	38
<b>4.4. Momentos magnéticos</b>	41
<b>4.5. Espectroscopia vibracional de Infrarrojo y Raman</b>	43
<b>4.6. Resonancia Magnética Nuclear (RMN)</b>	48
<b>4.7. Difracción de Rayos X de monocristal</b>	52
<b>4.8. Fotoluminiscencia en estado sólido</b>	58
<b>4.9. Espectroscopia electrónica de absorción UV-visible</b>	60
<b>4.10. Estudios de emisión estática</b>	64
<b>4.11. Estudios de emisión dinámica</b>	75
Capítulo 5. Conclusiones	79
Referencias	81

Anexos .....	87
<b>A1. Espectrometría de masas .....</b>	<b>87</b>
<b>A2. Espectroscopia vibracional de infrarrojo .....</b>	<b>94</b>
<b>A4. Análisis termogavimétrico (TGA) .....</b>	<b>95</b>
<b>A4. Resonancia Magnética Nuclear (RMN) .....</b>	<b>98</b>

# Capítulo 1. Introducción

## 1.1. Introducción

*“Lanthanons - these elements perplex us in our researches, baffle us in our speculations, and haunt us in our very dreams. They stretch like an unknown sea before us; mocking, mystifying and murmuring strange revelations and possibilities.”* Sir William Crookes, frente a la Real Sociedad en febrero de 1887. <sup>[1]</sup>

Los lantánidos son metales que pertenecen al bloque *f* de la tabla periódica, que presentan números de coordinación entre 3-12 y estabilizan principalmente el estado de oxidación 3+<sup>[1]</sup>. La química de coordinación de los lantánidos ha cobrado un importante auge durante los últimos 30 años, reflejado en el aumento del número investigaciones y publicaciones sobre las propiedades ópticas, electrónicas y magnéticas que estos elementos presentan<sup>[1-25]</sup>. A la par de este hecho, en diversas áreas como las industrias de las telecomunicaciones, electrónica, farmacéutica y de diagnóstico médico ha surgido un gran interés en la implementación de sistemas que contengan elementos de la serie lantánida. Debido a las particulares propiedades que estos poseen, son usados como agentes de contraste en resonancia magnética<sup>[2,6]</sup>, fósforos emisores en diodos y láser<sup>[3,4]</sup>, catalizadores en síntesis orgánica<sup>[5,6]</sup>, materiales magnéticos<sup>[7, 8]</sup>, entre otros.

Los iones Ln<sup>3+</sup> son ácidos duros de Lewis y por lo tanto tienen afinidad a bases duras de Lewis como oxígeno, nitrógeno y flúor, así que existen numerosos reportes de complejos de coordinación con ligantes β-dicetonas<sup>[12-15]</sup>. Recientemente se reportaron compuestos de Fe(III) con 2-benciliden-1-indanona derivados<sup>[21]</sup>, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>(O)R, que fueron depositados en películas, mostrando potencial como semiconductores. Nosotros pensamos que este tipo de β-dicetonatos puede probarse con los lantánidos para formar compuestos de coordinación luminiscentes.

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de dos series de compuestos de coordinación de Ln(III) con el ligante hidroxí(tiofen-2-il)metilen-1-indanona (L), Figura 1: LnL<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O(1-5) y LnL<sub>3</sub>F·nH<sub>2</sub>O (6-10) (Ln= La, Nd, Eu, Tb, Yb; F=1,10-fenantrolina). Además del estudio comparativo de las propiedades luminiscentes que ambas series de

complejos exhiben, con el fin de evaluar al ligante LH como antena y sensibilizador de iones Ln(III).

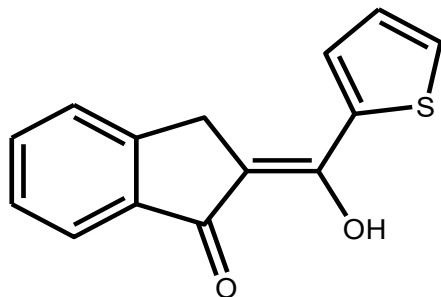


Figura 1. Ligante hidroximetileno(2-tiofenil)-1-indanona (LH).

## 1.2. Objetivos

### 1.2.1. Objetivo general

Llevar a cabo la síntesis y caracterización de dos series de compuestos de coordinación de Ln(III) con el ligante hidroximetileno(2-tiofenil)-1-indanona (L):  $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{LnL}_3\text{F} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (Ln=La, Nd, Eu, Tb, Yb; F=1,10-fenantrolina). Hacer un estudio comparativo de las propiedades luminiscentes de ambas series de complejos para evaluar al ligante como antena.

### 1.2.2. Objetivos específicos

- Sintetizar y caracterizar el ligante hidroximetileno(2-tiofenil)-1-indanona (LH) y dos series de compuestos de coordinación,  $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{LnL}_3\text{F} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , (Ln = La, Nd, Eu, Tb, Yb; F=1,10-fenantrolina).
- Realizar el estudio de la luminiscencia de los complejos sintetizados para evaluar al ligante LH como antena.
- Usar 1,10-fenantrolina como ligante auxiliar con el fin de bloquear sitios de coordinación y promover las propiedades luminiscentes de los complejos de lantánidos.

### 1.3 Hipótesis

El uso del ligante hidroxiti(2-fenil)metil-1-indanona (LH) y el ligante auxiliar 1,10-fenantrolina (F), permitirá formar dos series de compuestos de coordinación,  $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{LnL}_3\text{F} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , con los iones lantánidos  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ . Complejos que a excepción de  $\text{LaL}_3$  y  $\text{LaL}_3\text{F}$ , presentarán propiedades luminiscentes de posible utilidad dentro de uno de los campos de aplicación comunes para cada ión lantánido.

## Capítulo 2.

### Antecedentes

#### 2.1. Introducción general a los lantánidos

En la tabla periódica, la serie lantánida consta de un grupo de 15 elementos, del Lantano al Lutecio (Figura 2), metales que pertenecen al bloque f, que comienza al llenar el orbital atómico f. La serie lantánida usualmente se extiende con los elementos Sc e Y, ya que estos poseen propiedades químicas similares a los lantánidos. Este grupo de elementos son también conocidos como *tierras raras*. Sin embargo, este nombre no está relacionado con el hecho de que sean poco abundantes en la naturaleza, si no a que su separación es muy difícil.<sup>[1]</sup>

La imagen muestra una tabla periódica de elementos con los lantánidos (elementos 57 a 71) resaltados en un recuadro naranja. El recuadro también incluye los elementos 58 (Ce) y 72 (Lu) que se encuentran fuera del bloque principal de lantánidos. Los lantánidos son: La (57), Ce (58), Pr (59), Nd (60), Pm (61), Sm (62), Eu (63), Gd (64), Tb (65), Dy (66), Ho (67), Er (68), Tm (69), Yb (70) y Lu (71).

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57-71 Lantánidos	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89-103 Actínidos	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Uup	116 Lv	117 Uus	118 Uuo

(La: Lantano; Ce: Cerio; Pr: Praseodimio; Nd: Neodimio; Pm: Prometio; Sm: Samario; Eu: Europio; Gd: Gadolinio; Tb: Terbio; Dy: Disproso; Ho: Holmio; Er: Erblio; Tm: Tulio; Yb: Iterbio; Lu: Lutecio)

Figura 2. Ubicación de los lantánidos en la tabla periódica.<sup>[22]</sup>

Los lantánidos tienen importantes aplicaciones en distintos campos; su química, estudio y aplicación ha tenido recientemente un auge importante en diferentes áreas. Aun así, el mayor campo de interés entorno a los lantánidos hoy en día es el uso de sus iones trivalentes, ya que estos exhiben interesantes propiedades como magnetismo y fotoluminiscencia, siendo esta última la clave en su uso en distintos sistemas y aplicaciones.

Las emisiones de los iones lantánidos son características por su nitidez y gran pureza cromática, observadas en bandas muy angostas, siendo estas las razones más importantes del estudio e implementación de sistemas que contengan Ln(III). Bajo irradiación ultravioleta los iones lantánidos muestran emisiones en las regiones del visible y el infrarrojo cercano. Por ejemplo.  $\text{Sm}^{3+}$  tiene una emisión de luz naranja,  $\text{Eu}^{3+}$  roja,  $\text{Tb}^{3+}$  verde y  $\text{Tm}^{3+}$  azul.<sup>[22]</sup> Mientras que  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  y  $\text{Yb}^{3+}$  son los iones con emisiones en el infrarrojo cercano más utilizados. Así, cada ión tiene una emisión característica con aplicaciones distintas, Figura 3.

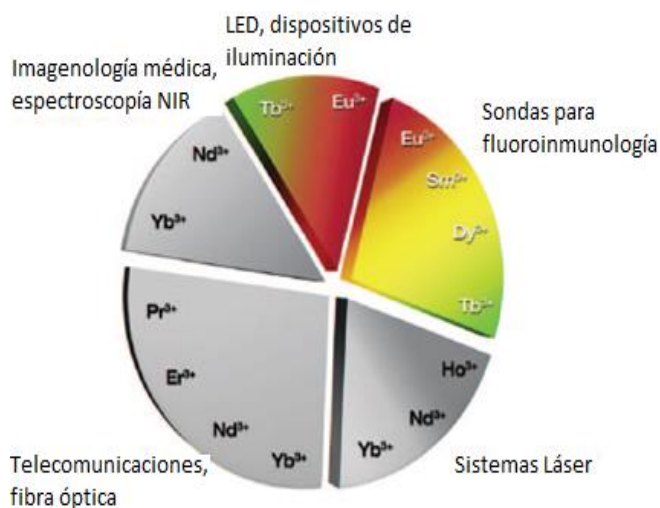


Figura 3. Tipo de emisión y aplicación de los iones  $\text{Ln}^{3+}$ .<sup>[1]</sup>

Los aspectos sobre la luminiscencia de los lantánidos serán detallados en la sección 2.2.2.

### 2.2.1. Química de los lantánidos

Los quince elementos, del Lantano al Lutecio, presentan configuraciones electrónicas que van desde  $[\text{Xe}]4f^05d^16s^2$  para La a  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^16s^2$  para Lu. Los catorce electrones son agregados a los orbitales 4f con algunas irregularidades en el caso de la configuración atómica.<sup>[1]</sup> Estos electrones están apantallados por electrones de orbitales de menor energía, sin embargo son electrones internos como se puede ver en la Figura 4.



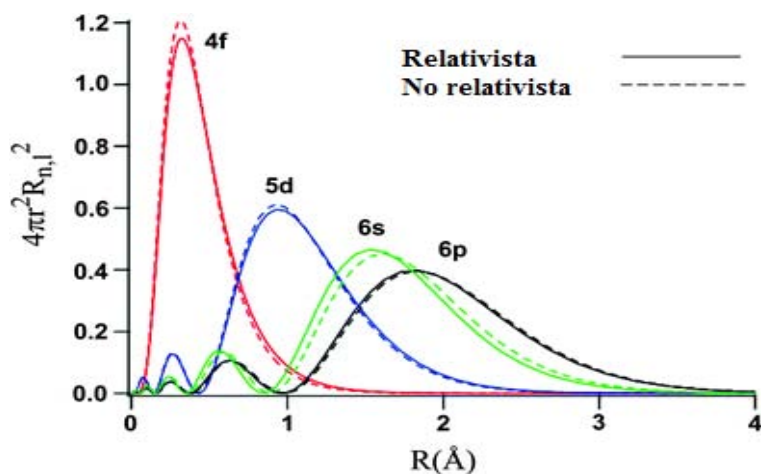


Figura 4. Parte radial de las funciones de onda para los orbitales del  $\text{Sm}^{3+}$ .<sup>[26]</sup>

Esto es responsable de la constancia en las propiedades fisicoquímicas de los lantánidos, como su estado de oxidación, el valor de sus potenciales redox y radio iónico<sup>[25]</sup>, dando como resultado una química muy similar y haciendo a su vez que su separación se muy complicada. Los lantánidos son metales que pueden presentar estados de oxidación (II), (III) y (IV), estabilizando principalmente el estado de oxidación 3+, como resultado de un balance entre la energía de ionización, la energía reticular y la energía de solvatación.<sup>[1]</sup> Las interacciones de los iones lantánidos son principalmente de naturaleza electrostática, por lo cual la geometría de los complejos  $\text{Ln}^{3+}$  es determinada principalmente por factores estéricos<sup>[27]</sup>. Así, los complejos lantánidos con un mismo ligante suelen presentar la misma geometría molecular.<sup>[1]</sup>

El radio iónico de los elementos en la serie lantánida decrece de  $Z=57$  (La) a  $71$ (Lu), aunque no de forma tan significativa como en otros grupos de la tabla periódica,  $\text{La}^{3+}(1.032 \text{ Å})$  a  $\text{Lu}^{3+}(0.861\text{Å})$ , Figura 5. Este fenómeno se denomina contracción lantánida y tiene efectos químicos muy importantes. Esta contracción es el resultado del deficiente apantallamiento del núcleo por los electrones 4f, lo que provoca que la carga efectiva del núcleo contraiga y estabilice los orbitales 5s 5p y 6s <sup>[1]</sup>, parte de esta contracción es también atribuida a efectos relativistas, ya que al aumentar la carga en el núcleo los electrones más internos se ven obligados a aumentar su velocidad para evitar colapsar con él núcleo, contrayendo a los orbitales y provocando una expansión de los orbitales 4f. Así, el efecto neto de la contracción lantánida es la contracción de los

orbitales penetrantes y la expansión de los orbitales externos, que originando un paulatino decremento del radio iónico al avanzar en la serie.

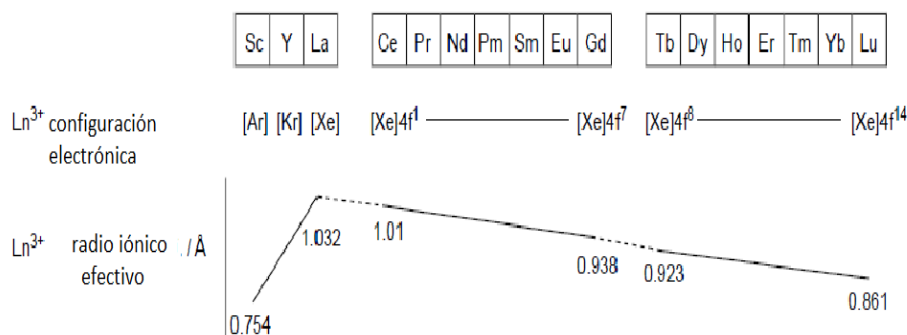


Figura 5. Variación del radio iónico en la serie lantánida.<sup>[5]</sup>

Dado su pequeño tamaño, los iones  $\text{Ln}^{3+}$  tienen una densidad de carga superficial positiva alta, comportándose como ácidos duros de Lewis, por lo que tienen gran afinidad a coordinarse fuertemente a ligantes con sitios donantes altamente electronegativos, es decir, a ligantes que tengan en su estructura átomos que se comporten como bases duras de Lewis según la teoría de ácidos y bases duros y blandos de Pearson, como flúor, oxígeno y nitrógeno. Moléculas de agua y iones hidroxilo son particularmente ligantes fuertes de  $\text{Ln}^{3+}$ , por esto, en solución acuosa únicamente ligantes con grupos donadores que contengan oxígenos negativamente cargados (como carboxilatos, sulfonatos, fosfonatos, fosfinatos, entre otros) pueden coordinarse efectivamente al ión lantánido, generando complejos termodinámicamente estables, resistentes a la hidrólisis.<sup>[22]</sup>

Los iones lantánidos presentan números de coordinación entre 3 y 12, dependiendo de la demanda estérica del ligante, con 8 y 9 como los más frecuentemente observados. Cuando el número de átomos donantes en el ligante es muy pequeño o su densidad electrónica es demasiado baja, los iones lantánidos completan su esfera de coordinación con moléculas de disolvente, Figura 6, lo que en muchas ocasiones causa una desactivación de la luminiscencia de los iones lantánidos (efecto detallado en la sección 2.2.2.1.C).

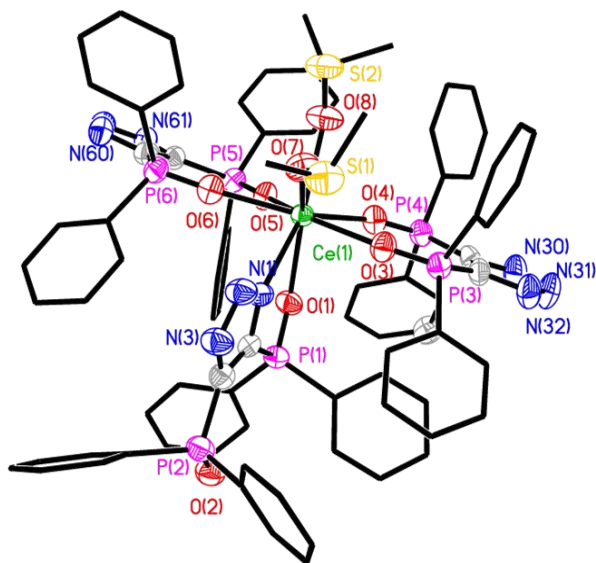


Figura 6. Estructura del compuesto de coordinación  $CeL_3(DMSO)_2$ , L= 4,5-bis(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazol.<sup>[28]</sup>

### 2.2.2. Espectroscopia de los lantánidos

En 1906, Becquerel observó estrechas líneas de absorción mientras realizaba mediciones en iones lantánidos.<sup>[29]</sup> La nitidez de estas líneas no pudo explicarse hasta 1930, cuando Bethe, Kramers y el mismo Becquerel sugirieron que estas se debían a las transiciones  $4f^n-4f^n$ .<sup>[30-32]</sup>

Ya que estos electrones no participan en el enlace formado entre los iones y los ligantes los espectros de los iones lantánidos muestran líneas de emisión similares a los espectros de iones y átomos libres, Figura 7. Los lantánidos exhiben absorciones y emisiones características, pueden emitir en distintos rangos del espectro electromagnético, según sea el caso del ion Ln. Los iones lantánidos que emiten en la región del visible son  $Eu^{3+}$  (rojo),  $Tb^{3+}$  (verde)  $Sm^{3+}$  (naranja),  $Tm^{3+}$  (azul) y  $Dy^{3+}$ ; mientras que los iones que emiten en el infrarrojo cercano son  $Nd^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  y  $Er^{3+}$ . Su luminiscencia es caracterizada por estrechas líneas de emisión y largos tiempos de vida (del orden de milisegundos).

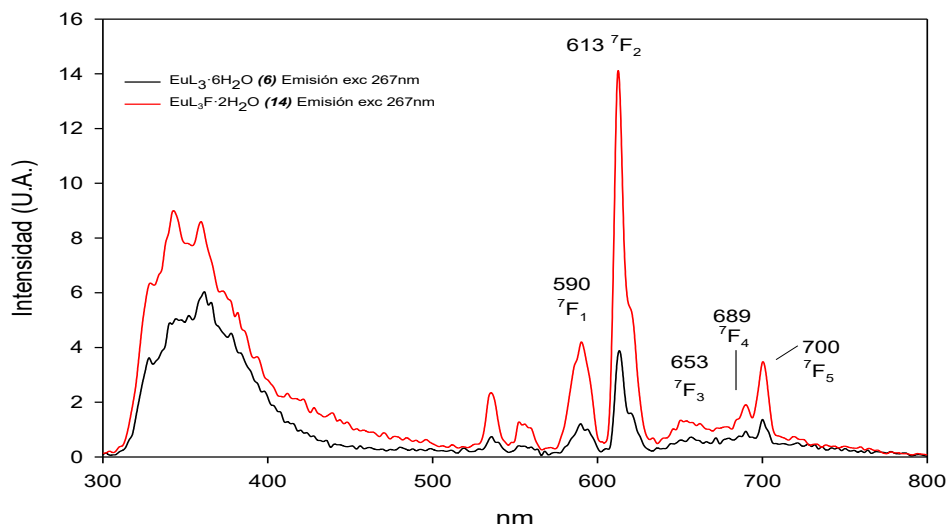


Figura 7. Espectros de emisión de compuestos de coordinación con  $\text{Eu}^{3+}$ .<sup>[28]</sup>

En el caso de los iones libres  $\text{Ln}(\text{III})$ , sólo las transiciones de tipo dipolo magnético están permitidas. Su intensidad es prácticamente independiente de la matriz circundante y es fácil de calcular. Sin embargo, la absorción y emisión de los iones son resultado primordialmente de las transiciones de tipo dipolo eléctrico. Las transiciones electrónicas  $4f^n-4f^n$  están prohibidas por paridad según la *regla de selección de Laporte*<sup>1</sup>. Una manera de hacer que las transiciones electrónicas sean permitidas por esta regla, es perturbando el sistema a través de la coordinación de ligantes orgánicos a estos centros metálicos. Así, la simetría del complejo es distorsionada para que el efecto del campo cristalino sea cada vez mayor. Las transiciones de dipolo eléctrico en iones lantánidos son inducidas por el campo ligante y su intensidad es extremadamente sensible al entorno de coordinación. Un ejemplo de esto es la transición hipersensible  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ , línea de emisión de  $\text{Eu}^{3+}$ .

<sup>1</sup> *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 aquellas 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.<sup>[33]</sup>

La absorción de los iones lantánidos es débil debido a que las transiciones son prohibidas, provocando que la foto-excitación directa de los iones lantánidos sea difícil. Una alternativa para superar este inconveniente es mediante el uso de la alta absorción de cromóforos orgánicos y su posterior transferencia de energía al metal, *efecto antena* (sección 2.2.2.1.B). De tal forma que la luminiscencia de los iones lantánidos puede ser modulada mediante el diseño de ligandos con propiedades fotofísicas adecuadas.

### **2.2.2.1. Propiedades y términos importantes**

#### **2.2.2.1.A. Niveles de energía en los iones lantánidos**

El hecho de que los iones lantánidos 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 a estos iones sus particulares características espectroscópicas.

La separación entre niveles energéticos depende de:

- La interacción electrostática
- El acoplamiento espín-órbita
- El campo cristalino

Estas interacciones y la división de los niveles energéticos en los lantánidos se aclaran en la Figura 8, tomando como ejemplo el ion  $\text{Eu}^{3+}$ .

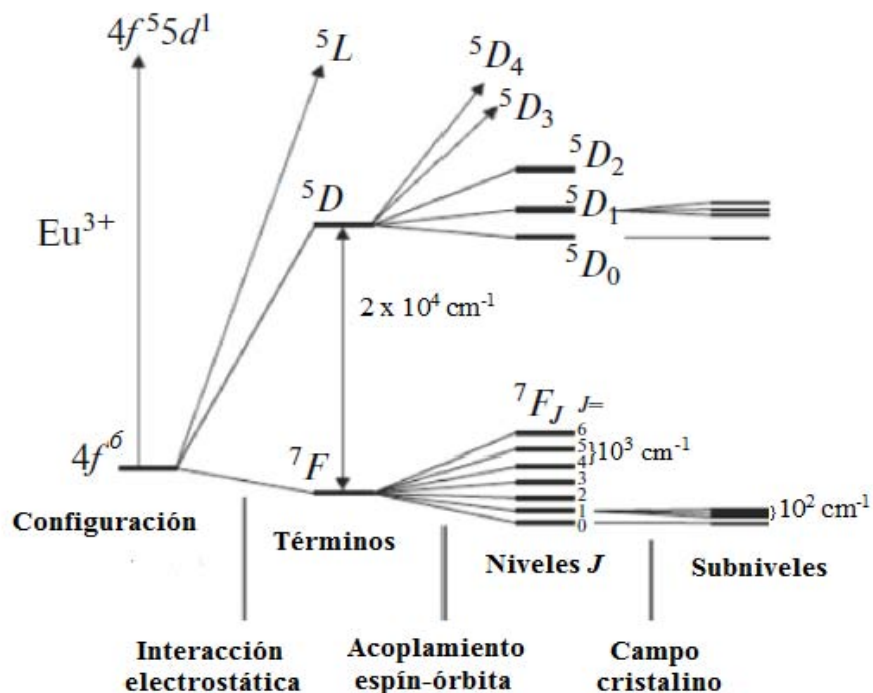


Figura 8. Niveles energéticos de  $\text{Eu}^{3+}$ , con seis electrones en los orbitales  $4f$ .<sup>[77]</sup>

La interacción coulombica, que representa las repulsiones electrón-electrón dentro de los orbitales  $4f$ , es el factor más importante de las interacciones electrónicas  $4f$  con una separación del orden de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ . Cada uno de estos términos a su vez se divide en varios *niveles  $J$*  debido al acoplamiento espín-órbita<sup>2</sup>, que es relativamente grande ( $10^3 \text{ cm}^{-1}$ ) en los iones lantánidos debido a los núcleos tan pesados que tienen. Alcanzando los *niveles de iones libres* que son descritos por el término  $(2S+1)L_J$ ; donde  $2S+1$  representa la multiplicidad total del espín,  $L$  es el momento angular orbital total y  $J$  el momento angular total de los electrones  $f$ .<sup>[4]</sup>

Cuando está presente un entorno de coordinación, tal como un cristal o un ligando orgánico, los niveles  $J$  individuales se dividen nuevamente debido al campo de la matriz, que generalmente se refieren como el campo cristalino. Estos desdoblamientos son generalmente pequeños ( $10^2 \text{ cm}^{-1}$ ) y, dependiendo de la resolución espectral de la medición, aparecerán como una estructura fina en bandas individuales. A menudo,

<sup>2</sup> El acoplamiento espín-órbita se refiere a la interacción del momento magnético de espín ( $S$ ) con el campo magnético originado por el momento angular total ( $L$ ) de un electrón.

esta estructura fina es ignorada, aunque puede utilizarse para reunir información sobre la simetría del entorno de coordinación.<sup>[34]</sup>

Como se mencionó anteriormente, los niveles energéticos involucrados en las propiedades magnéticas y espectroscópicas de los lantánidos son los llamados *niveles J*, resultantes del acoplamiento espín-órbita. Bajo el esquema del acoplamiento *Russell-Saunders* (la interacción electrostática es más intensa que la magnética), *J* está dado por:

$$J = L + S \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde:

$L = \sum m_l$  Momento angular orbital total.

$S = \sum m_s$  Momento angular de espín.

*J* Momento angular total y puede tener los valores  $(L+S), (L+S)-1, \dots, (L-S)$ .

Con el objetivo de entender mejor de dónde provienen los valores de *J* en los iones lantánidos, se determinarán los niveles *J* para el ion Eu (III).

- Configuración electrónica de  $\text{Eu}^{3+}$ :  $4f^6$
- $l = n - 1 = 4 - 1$ , por lo tanto *l* es 3
- Los posibles valores de  $m_l$  son: -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3
- El valor de *S* es  $S = m_s = \frac{1}{2}(6) = 3$
- El valor de *L* es  $L = m_l = 3 + 2 + 1 + 0 - 1 - 2 = 3$
- Así que los valores de *J* son:
  - $J_1 = (L+S) = 6$
  - $J_2 = (L+S) - 1 = 5$
  - $J_3 = (L+S) - 2 = 4$
  - $J_4 = (L+S) - 3 = 3$
  - $J_5 = (L+S) - 4 = 2$
  - $J_6 = (L+S) - 5 = 1$
  - $J_7 = (L-S) = 0$
- El estado basal corresponde al nivel *J* de menor valor. Por lo tanto el estado basal es  $J_7 = (L-S) = 0$ .

Con los datos anteriores es posible dar nombre a los niveles  $J$ . La nomenclatura obedece las siguientes reglas:

1. La letra indica el número cuántico de momento angular orbital ( $L$ ).

$L$	0	1	2	3	4	5	6	7
Símbolo	S	P	D	F	G	H	I	K

2. El superíndice izquierdo indica la multiplicidad ( $2S+1$ ).
3. El subíndice derecho es el valor de  $J$ .

Por lo que los niveles  $J$  reciben los siguientes nombres:

- $J_1 = {}^7F_6$
- $J_2 = {}^7F_5$
- $J_3 = {}^7F_4$
- $J_4 = {}^7F_3$
- $J_5 = {}^7F_2$
- $J_6 = {}^7F_1$
- $J_7 = {}^7F_0$  Estado basal

Que concuerdan con los niveles  $J$  mostrados para el ion Eu (III) en la Figura 8.

La Figura 9 esquematiza los diferentes estados energéticos de los iones lantánidos.



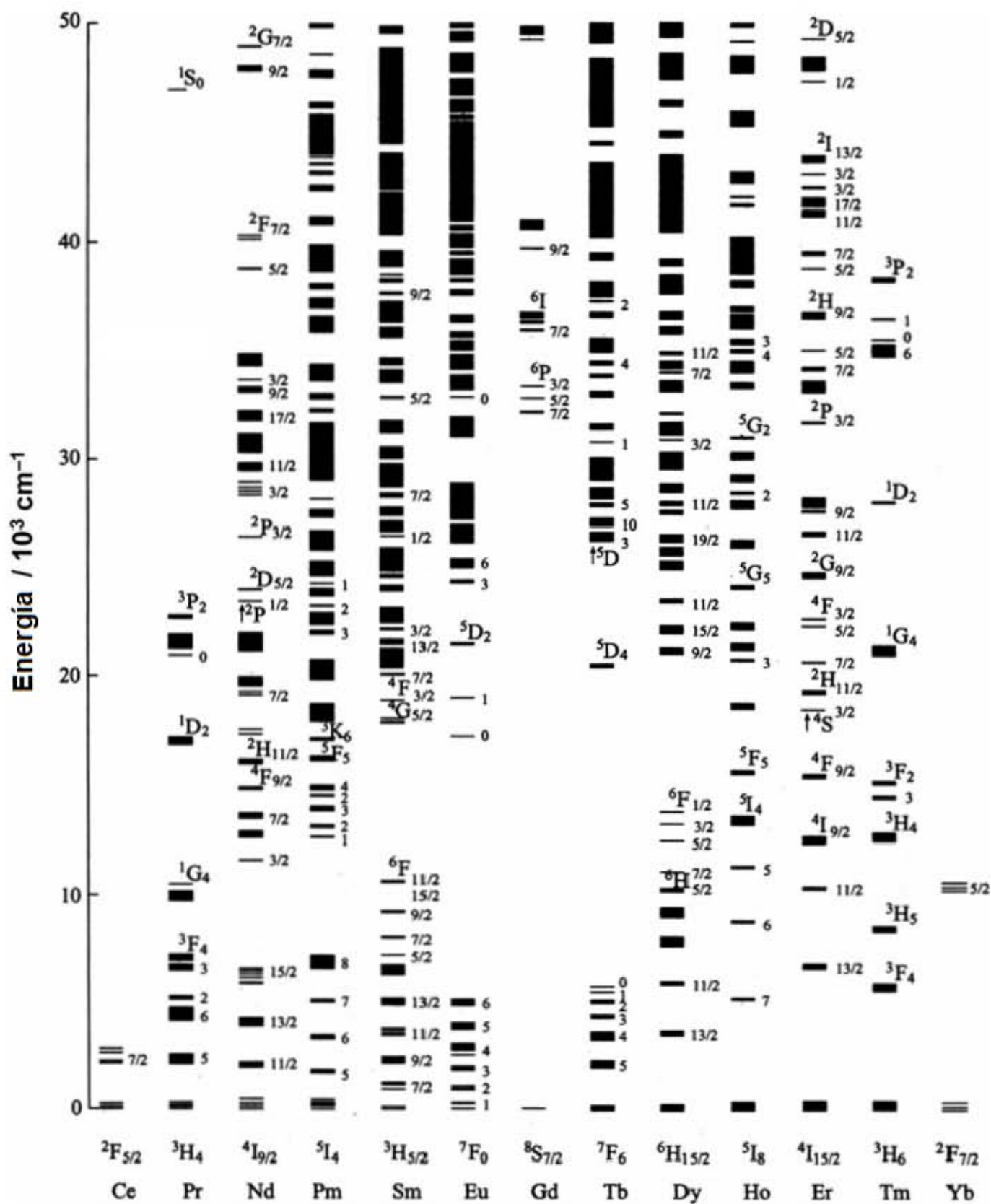


Figura 9. Estados energéticos de los iones  $\text{Ln}^{3+}$ . [35, 41]

### 2.2.2.1.B. Efecto antena y emisión radiativa

Los  $\text{Ln}^{3+}$  son centros que no absorben eficientemente luz (los coeficientes de extinción molar de estos cationes trivalentes están en el rango de  $\epsilon \approx 1\text{-}10 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[36]</sup>, lo que hace que su foto-excitación directa sea difícil. Una forma de hacer los procesos de absorción y luminiscencia más eficientes, consiste en el uso de cromóforos orgánicos como ligantes (para la mayoría de los cromóforos orgánicos en la región de UV,  $\epsilon \approx 10^4\text{-}10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[37]</sup>, los cuales son denominados *antenas*, ya que su función es absorber la luz y transferir la energía de excitación al metal para que éste la emita. Es justo este proceso de absorción, transferencia de energía y emisión al que se le llama *efecto antena*, Figura 10.

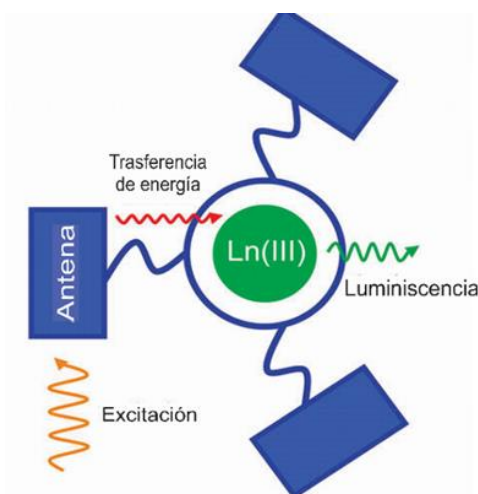


Figura 10. Esquema del *efecto antena* en iones  $\text{Ln}^{3+}$ .<sup>[38]</sup>

Los iones  $\text{Ln(III)}$  son ácidos duros de Lewis, por lo que tienen gran afinidad por bases duras de Lewis como el oxígeno, nitrógeno y flúor. Los ligandos usados como antenas (también llamados sensibilizadores) suelen tener sistemas  $\pi$  altamente conjugados, que ayuden en la absorción de la luz, y contienen en su estructura uno o varios de estos átomos duros, por los cuales se coordina al ion lantánido.

Una buena antena, o sensibilizador, debe de cumplir los siguientes requerimientos, de acuerdo con Døssing<sup>[10]</sup>:

- Excelente capacidad de absorción.
- La transferencia de energía desde los estados excitados del ligante al metal debe ser rápida y eficiente.

- Los osciladores de tipo X-H (X= C, N, O) deben ser excluidos de la primera esfera de coordinación del metal.
- El complejo tiene que ser termodinámicamente estable y cinéticamente inerte.

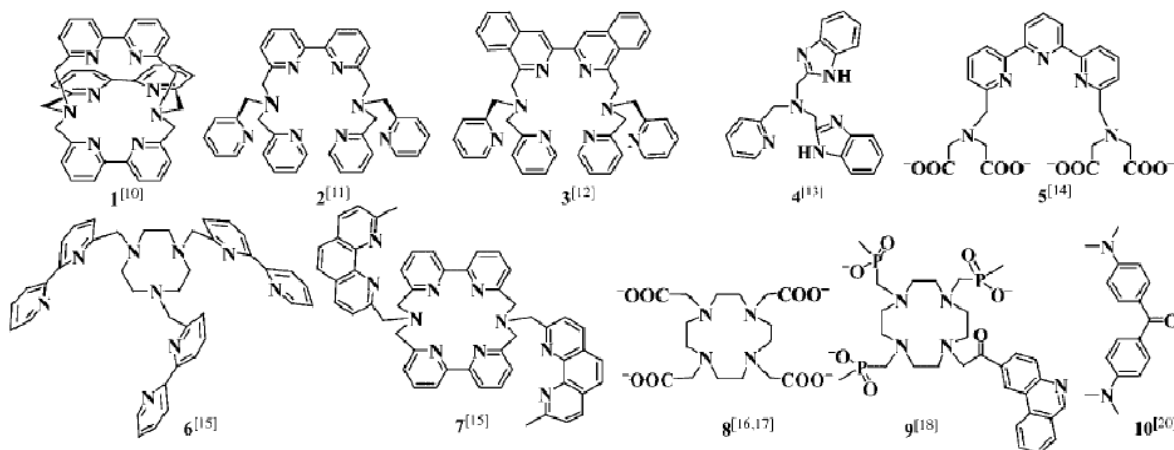


Figura 11. Ejemplos de antenas para complejos de iones Ln(III).<sup>[10]</sup>

La transferencia de energía del cromóforo al metal se lleva a cabo mediante dos mecanismos <sup>[10]</sup>:

- El primero es el mecanismo de Förster. Un mecanismo de tipo dipolo-dipolo que opera a través del espacio con una dependencia de la distancia entre el ligante y metal de  $r^{-6}$  y muestra una fuerte dependencia en la superposición espectral entre el espectro de emisión del cromóforo y el espectro de absorción del metal. La regla de selección para este mecanismo es  $\Delta J=2, 4, 6$ .
- El mecanismo de Dexter, donde la transferencia de energía depende de la simetría de los orbitales con respecto al cambio de coordenadas espaciales y espín, mediada por orbitales con  $\Delta J= 0$  ó  $1$  (excluido  $0 \leftrightarrow 0$ ). Este tipo de mecanismo se da a corto alcance y requiere del traslape de orbitales (dependencia de distancia  $e^{-r}$ ).

Recordando que la interacción entre los iones Ln(III) y los ligantes es primordialmente de tipo iónico, el mecanismo de Förster es el mecanismo de transferencia de energía más importante en estos iones.

Generalmente se propone que al excitar a la antena irradiándola con luz en el rango del UV, ésta absorbe la energía transfiriéndola de su estado fundamental ( $S_0$ ) a un singlete excitado ( $^1S_1^*$ ), después esta energía es transferida de forma no radiativa del singlete excitado ( $^1S_1^*$ ) a un estado triplete excitado ( $^3T_1^*$ ) del mismo ligante (mediante un proceso de cruce entre sistemas, ISC, por sus siglas en inglés), posteriormente el ligante transfiere la energía de excitación a un estado excitado del lantánido [ $(Ln^{3+})^*$ ] y ésta es emitida desde aquí al estado fundamental del  $Ln^{3+}$ .<sup>[10, 18]</sup> Este proceso está representado en el siguiente diagrama de Jablonski, Figura 12.

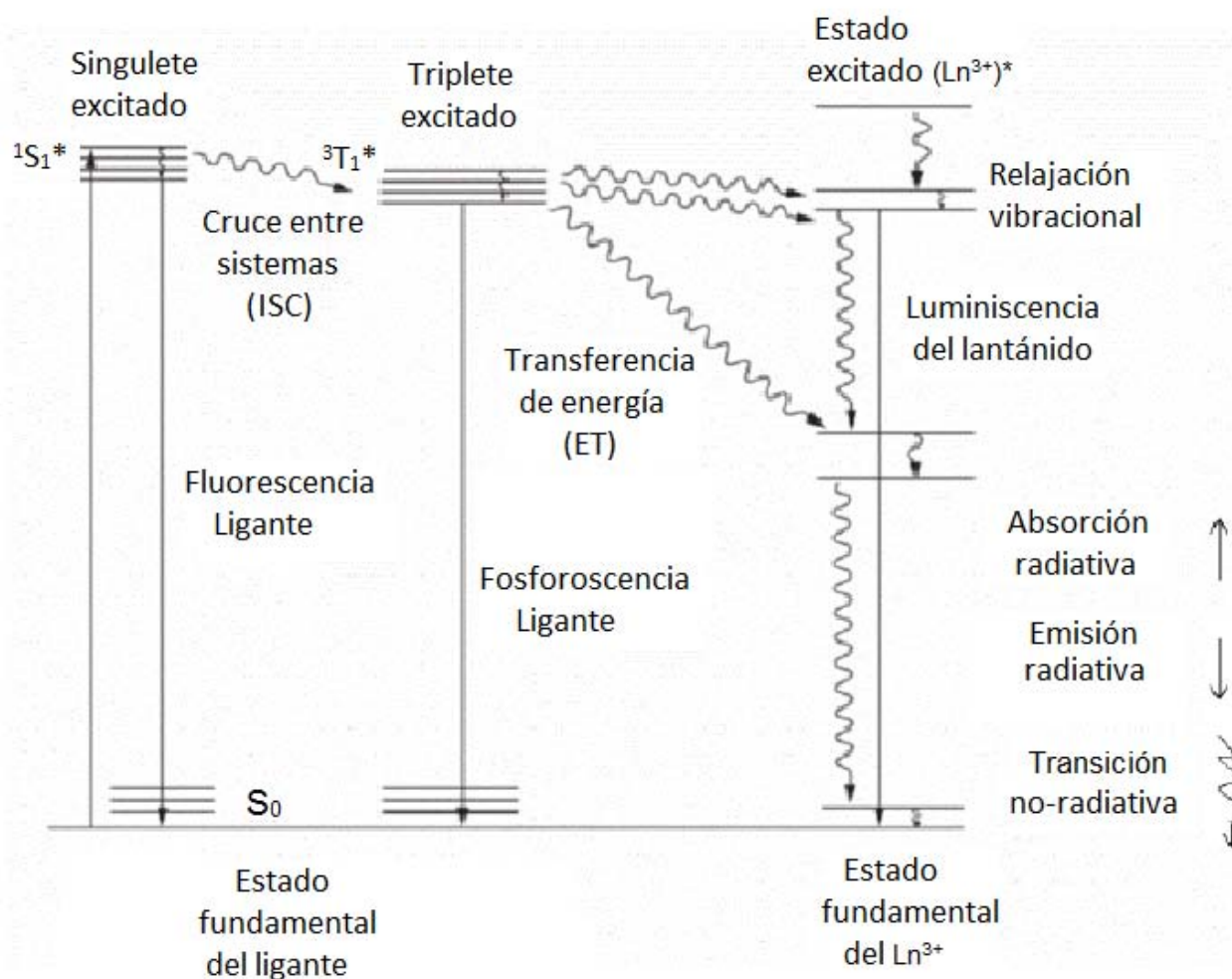


Figura 12. Diagrama de Jablonski, representación del proceso fotoquímico en complejos  $Ln(III)$ .

Con el fin de comprobar este mecanismo de transferencia de energía propuesto, Latva *et al* [39] han estudiado la relación entre la brecha de energía del estado triplete excitado ( $^3T_1^*$ ) del ligante y el estado(s) aceptor del Ln, correlacionándola con los rendimientos cuánticos de emisión<sup>3</sup> de complejos de  $Eu^{3+}$  y  $Tb^{3+}$  usando numerosas antenas (con energías de  $^3T_1^*$  en el rango de 18 600-27 000  $cm^{-1}$ ).

En el caso de los complejos con  $Tb^{3+}$  reportan una clara relación entre el rendimiento cuántico de emisión y la energía del estado  $^3T_1^*$ . Ellos encontraron que si la diferencia de energía entre el estado triplete excitado ( $^3T_1^*$ ) y el  $^5D_4$  del Tb(III) es mayor que 1850  $cm^{-1}$ , los valores de rendimiento cuántico de emisión ( $\Phi_e$ ) están en el rango de 0.12 a 0.58. Pero si la diferencia de energía entre estos dos estados es menor a 1850  $cm^{-1}$ , los  $\Phi_e$  caen drásticamente a valores menores de 0.01. Una de las propuestas para explicar estos resultados es que ya que la diferencia de energía entre los dos estados es mínima, 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  $^3T_1^*$  y el  $^5D_0$  del Eu(III). Concluyendo que el ion  $Eu^{3+}$  puede aceptar energía en niveles más altos de  $^5D_J$  y no sólo en el nivel  $^5D_0$ .

---

<sup>3</sup> Rendimiento cuántico de emisión o fluorescencia ( $\Phi_e$ ): Es un parámetro de evaluación de la eficiencia del proceso de emisión. El rendimiento cuántico es definido como una relación del número de fotones emitidos y el número de fotones absorbidos por unidad de tiempo.<sup>[12]</sup>

$$\Phi_e = \frac{\text{número de fotones emitidos}}{\text{número de fotones absorbidos}} \quad (2)$$

Experimentalmente el rendimiento cuántico es determinado usando un estándar como referencia según la ecuación (3), este estándar debe de tener a su vez un rendimiento cuántico grande, además de absorber y emitir en un rango cercano a donde lo hace la molécula a medir.

$$\Phi_{e(X)} = \left(\frac{A_S}{A_X}\right) \left(\frac{\mathcal{F}_X}{\mathcal{F}_S}\right) \left(\frac{n_X}{n_S}\right)^2 \Phi_{e(S)} \quad (3)$$

A es la absorbancia a la longitud de onda de excitación,  $\mathcal{F}$  es el área bajo la curva de la señal de emisión (expresado en número de fotones) y  $n$  es el índice de refracción de los disolventes usados. Los subíndices S y X denotan el estándar y la molécula a medir respectivamente.  $\Phi_{e(S)}$  es el rendimiento cuántico del estándar.<sup>[40]</sup>

### 2.2.2.1.C. Decaimiento no-radiativo

Los estados excitados de los iones lantánidos no decaen únicamente por procesos radiativos ya que en el sistema pueden existir otros caminos por los cuales la energía de excitación puede ser disipada. Si existe un estado energético próximo al estado excitado de  $\text{Ln}^{3+}$  con una diferencia de energía relativamente pequeña, la luminiscencia del ion lantánido estará en fuerte competencia con el decaimiento no radiativo del estado excitado.

La energía de excitación puede ser disipada por las vibraciones de la matriz por un proceso conocido como relajación multifonónica<sup>[42]</sup>. Debido al acoplamiento dipolo-dipolo de los niveles de energía de los  $\text{Ln}(\text{III})$  con osciladores de alta energía, como O-H, N-H y en menor medida C-H, provocando que la luminiscencia del centro metálico sea apagada (fenómeno denominado en inglés como *quenching*), Figura 13.

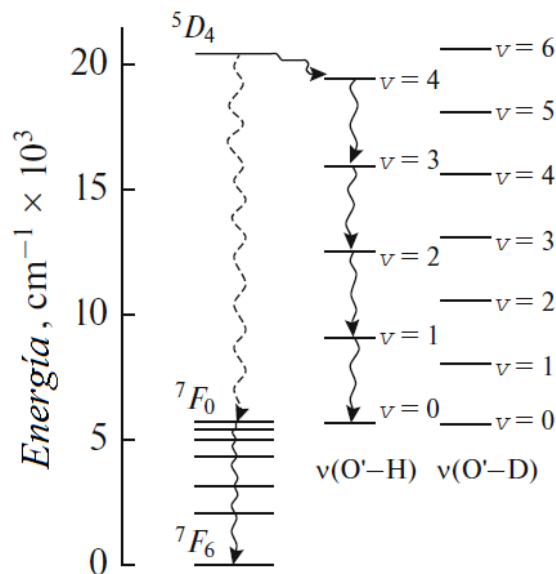


Figura 13. Rutas alternativas de relajación del estado excitado del ion  $\text{Tb}(\text{III})$  vía excitación vibracional de los grupos (1) O-H y (2) O-D. <sup>[77]</sup>

En general, la energía de algunas de las transiciones radiativas de los iones  $\text{Ln}^{3+}$  son más o menos del orden de aquellas vibraciones de enlaces C-H ( $\sim 3050 \text{ cm}^{-1}$ ) y O-H ( $\sim 3450 \text{ cm}^{-1}$ ) siendo eficientes amortiguadores de la luminiscencia de los lantánidos. Esto provoca que el agua, disolventes orgánicos comunes e inclusive el mismo cromóforo provoquen una desactivación de la luminiscencia en estos iones.<sup>[44]</sup> Por esta razón, se suele saturar la esfera de coordinación de los  $\text{Ln}(\text{III})$  con sistemas orgánicos

que impidan la coordinación de moléculas de disolvente. En ocasiones, suele hacerse uso de disolventes deuterados para realizar los estudios de luminiscencia de los complejos lantánidos<sup>[18]</sup>, ya que 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 en los procesos de transferencia f-f que dan lugar a la luminiscencia en los lantánidos.

La desactivación de los estados luminiscentes de los iones Ln(III) no sólo es causada por relajación vibracional. En solución, ocurren colisiones entre los complejos ocasionando diferentes procesos de transferencia de energía, entre ellos uno de los más comunes en los compuestos de coordinación con lantánidos es el denominado *cross relaxation*. En este proceso, la energía de excitación localizada en un ion es parcialmente transferida a otro ion vecino ocasionando que ambos iones queden en niveles energéticos bajos que caen rápidamente al estado basal, Figura 14. En algunos casos este fenómeno también puede ser aprovechado en el diseño de ciertos sistemas, como lo ilustra la Figura 14, por ejemplo Moulton *et al*<sup>[45]</sup> reportan el uso de este proceso de transferencia de energía en una fibra dopada con  $\text{Tm}^{3+}$ .

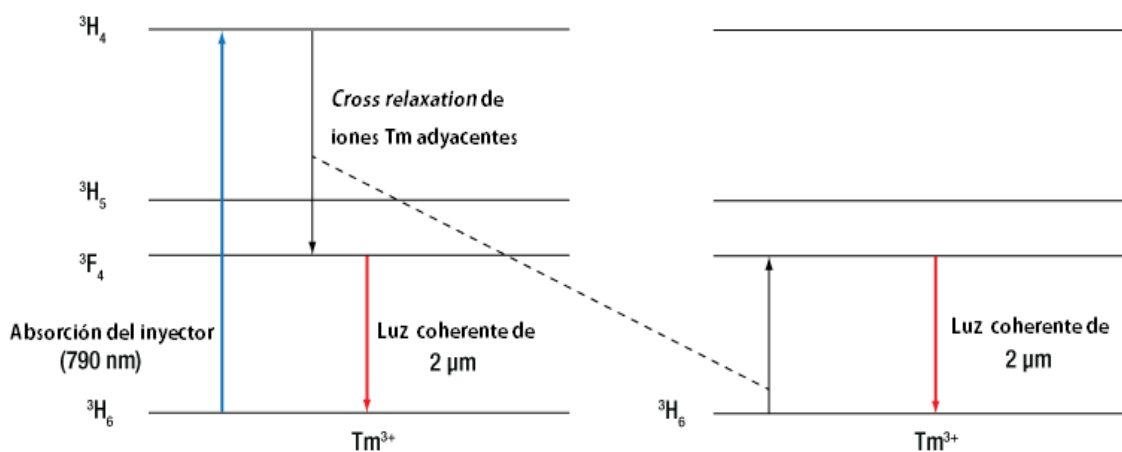


Figura 14. Diagrama de transición no radiativa (*Cross relaxation*) para el caso de  $\text{Tm}^{3+}$ .<sup>[45]</sup>

### 2.2.3. Aplicaciones y materiales basados en compuestos de coordinación lantánidos

Durante las últimas cuatro décadas, el campo de la química de coordinación con lantánidos ha sido investigado exhaustivamente. La implementación de estos iones, tanto en compuestos de coordinación como en el dopaje de materiales, ha permitido la mejora de muchas tecnologías y sistemas ya existentes. A continuación se detalla su uso en algunos de los principales campos de aplicación.

#### Reactivos de desplazamiento en RMN

Los complejos lantánidos paramagnéticos  $\beta$ -dicetónicos,  $\text{Ln}(\text{R}^1\text{COCHCOR}^2)_3$ , producen un desplazamiento en los espectros de RMN de moléculas y comúnmente se refieren a ellos como *reactivos de desplazamiento* (LSRs por sus siglas en inglés). El uso de estos complejos en RMN ha simplificado la resolución de espectros de moléculas orgánicas sin la necesidad del uso de espectrómetros de alta frecuencia al remover las degeneraciones y superposiciones en las señales, Figura 15 a). Otro de los usos de los complejos lantánidos en RMN es para distinguir el exceso enantiomérico en una mezcla racémica, para esto se requiere de complejos quirales como el ilustrado en la Figura 15 b).<sup>[47]</sup>

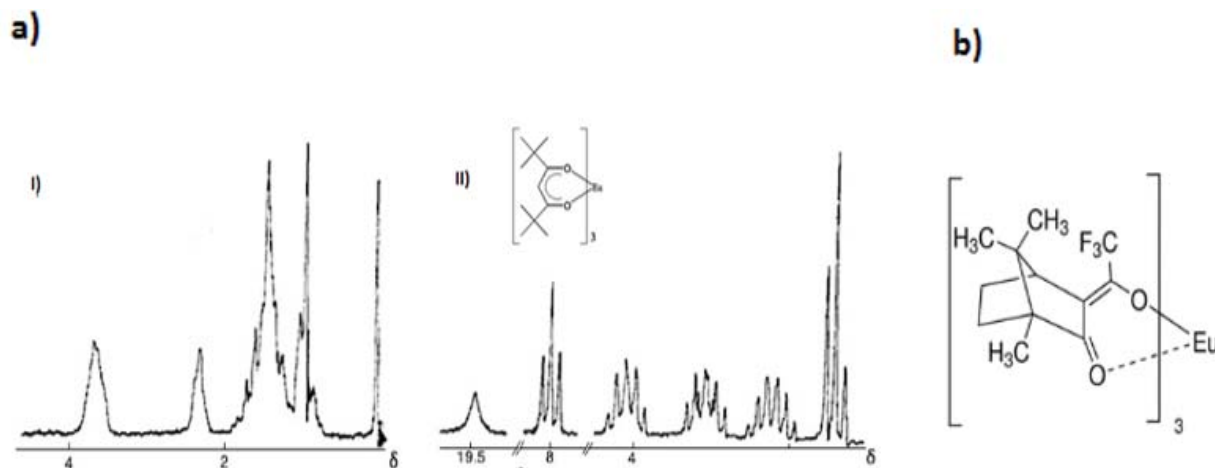


Figura 15. a) RMN  $^1\text{H}$  de n-pentanol: I) sin reactivo de desplazamiento y II) en presencia del reactivo de desplazamiento  $\text{Eu}(\text{tmhd})_3$ .<sup>[48]</sup> b) Reactivo quiral de desplazamiento  $\text{Eu}(\text{tfc})_3$ .<sup>[47]</sup>



## Sensores luminiscentes

Una de las aplicaciones con mayor potencial de los complejos con iones lantánidos es su uso como sensores biológicos. En general, la función de respuesta de estos sensores se da a partir de reacciones ya sean de tipo coordinación, óxido-reducción o ácido-base, Figura 16. Así, los compuestos pueden ser usados como pruebas en presencia particular de cationes o aniones, oxígeno, etc., lo cual representa un gran potencial de aplicación biológico, clínico y ambiental.

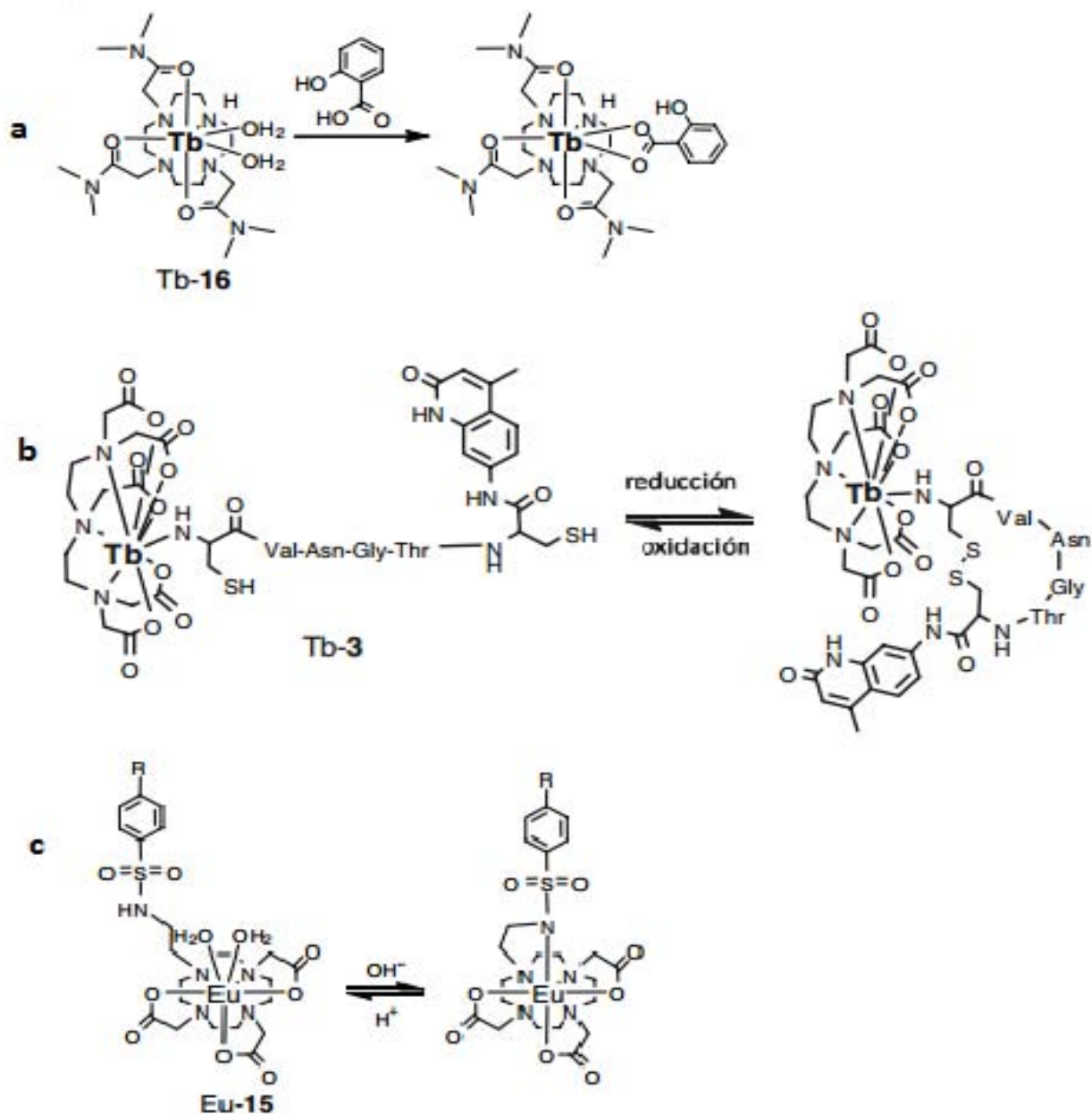


Figura 16. Ejemplos de sensores con iones lantánidos cuya respuesta está en función de equilibrios de tipo: a) complejación, b) óxido-reducción y c) ácido-base. [46]

### *Billetes de euro y algunos pasaportes*

Los complejos de Europio formados con  $\beta$ -dicetonas, Figura 17, o algún ligante similar, es posiblemente el uso más común e inclusive cotidiano de los complejos lantánidos. Al ser incorporados a polímeros o materiales sirven como marca de seguridad de algunos pasaportes y billetes de euros, ya que estos exhiben luminiscencia roja, además de emisiones verdes y azules (para complejos y materiales dopados con  $\text{Eu}^{2+}$ ), bajo radiación UV<sup>[47]</sup>.

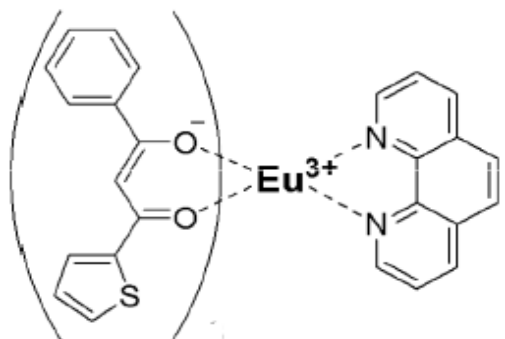


Figura 17. Ejemplo de complejo  $\beta$ -dicetónico con  $\text{Eu}^{3+}$ .<sup>[66]</sup>

### *Agentes de contraste en imágenes por resonancia magnética nuclear (NMRI) y en terapia fotodinámica*

La resonancia MRI se basa en la detección de señales de RMN de los átomos de H en las moléculas de agua (la cual compone cerca de 60% del cuerpo humano) y la distinción entre moléculas de agua en los tejidos sanos y los enfermos (ya que las moléculas de agua en tejidos cancerosos suelen presentar tiempos de relajación más largos). La intensidad de la señal depende de los tiempos de relajación de los protones, así, mientras mayor sea el contraste mejor será la diferenciación entre los tejidos sanos y los dañados, siendo este el punto en donde los agentes de contraste paramagnéticos son usados.<sup>[47]</sup>

El uso de complejos de Gadolinio (III) para asistir diagnósticos médicos es un área muy importante y en expansión. Ejemplos de estos complejos son el llamado *Magnevist*<sup>®</sup> y por otra parte el *Dotarem*<sup>®</sup>, Figura 18, agentes de contraste en resonancia magnética comercializados por BAYER y Guerbet respectivamente; que gracias a sus propiedades paramagnéticas, disminuyen los tiempos de relajación de protones presentes en ciertos

tejidos y órganos, facilitando el diagnóstico de afecciones del corazón, cerebro y tejidos de la columna vertebral [47].

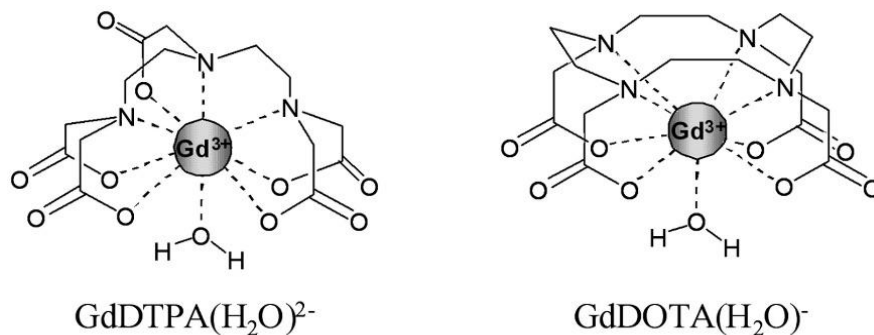


Figura 18. Izquierda *Magnevist*<sup>®</sup> y derecha *Dotarem*<sup>®</sup>.<sup>[4]</sup>

Los complejos de lantánidos también se han probado como agentes para terapia fotodinámica, un método mínimamente invasivo para el tratamiento de cáncer. En esta terapia, una droga, que se localiza preferentemente en las células que crecen rápidamente es activada por la exposición de la luz en presencia de oxígeno y genera especies citotóxicas muy reactivas que destruirán selectivamente a la célula. Las texafirinas, compuestos derivados de las porfirinas y solubles en agua, son capaces de formar compuestos con grandes cationes metálicos incluyendo los lantánidos. Además absorben y se activan con luz de longitudes de onda mayores a 700 nm, lo que permite una mayor penetración de la luz en el tejido, facilitando su uso. Ejemplos de complejos con texaferinas se ilustran en la Figura 19, Gd-tex: XCYTRIN<sup>®</sup> y Lu-tex: LUTRIN<sup>®</sup>, usados para tratar tumores cerebrales y cáncer de mama, respectivamente.<sup>[49]</sup>

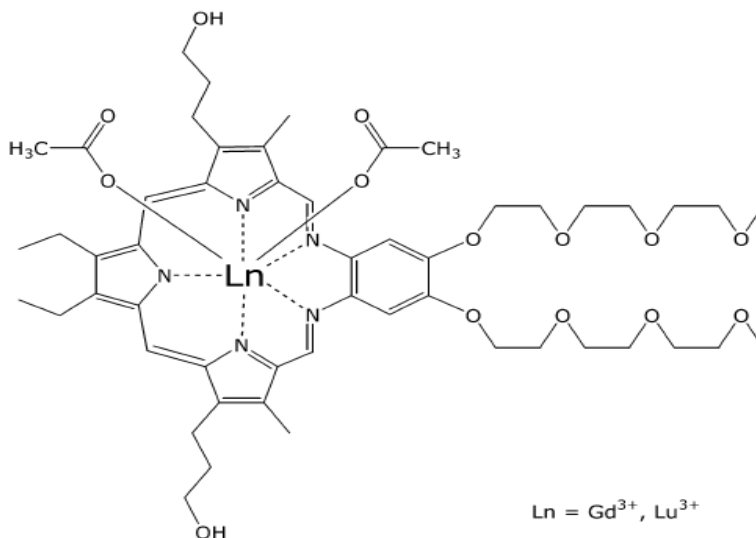


Figura 19. Estructura de complejos texafin Gd y Lu (XCYTRIN<sup>®</sup> y LUTRIN<sup>®</sup>).<sup>[49]</sup>

Así, *un mismo compuesto* puede ser usado como quimiosensibilizador para terapia fotodinámica, pero también como agente de contraste en resonancia para el seguimiento del tratamiento mediante MRI.

#### *“Entrando en el NIR”*

Hay dos principales aplicaciones por las cuales son buscadas las sondas NIR: inmunoensayos y diagnóstico de tumores (imágenes celulares), ambas basadas en luminiscencia. El incentivo para el diseño de sondas NIR-emisoras en lugar de los emisores visibles, es el hecho de que las primeras puede ser excitadas más fácilmente por luz en el rango del visible, en lugar de luz UV que puede dañar las moléculas biológicas, además de que los tejidos biológicos son ópticamente transparente en el rango de 0.7~1 $\mu\text{m}$ .<sup>[50]</sup> Es este sentido, el diseño de compuestos que emitan en la región del infrarrojo cercano ha tenido un creciente auge en las últimas décadas. Dado que no muchos sistemas son capaces de lograr emisiones en esta región del espectro, la síntesis e implementación de complejos con iones lantánidos como Nd(III), Yb(III) y Er(III) se ha vuelto un tópico fundamental en infinidad de grupos de investigación alrededor de todo el mundo.

#### *Materiales para telecomunicaciones, láseres y fósforos.*

En vista de la inminente crisis energética mundial, ha surgido gran interés en campos de la ciencia que buscan disminuir el uso energético y mejorar la eficiencia de los sistemas ópticos y de comunicación actuales, como ejemplo se puede considerar el desarrollo de fibras ópticas para telecomunicaciones y el uso de diodos emisores para economizar luz. El campo de las telecomunicaciones y la óptica son de los más importantes en cuanto a la implementación de complejos y materiales con lantánidos se refiere.

##### *Amplificadores y guías de ondas en telecomunicaciones y sistemas láseres.*

En sistemas para telecomunicaciones, la luz se encarga de llevar información entre varios usuarios mediante sistemas ópticos. Estos enlaces consisten de fibras ópticas de mono-modo que tienen la capacidad de proporcionar gran ancho de banda y comunicación a larga distancia. La manipulación de las señales ópticas requiere de una tecnología llamada óptica integrada, dentro de ella un elemento básico es la guía óptica de onda plana, que se encarga básicamente de guiar el flujo de energía

electromagnética en una dirección paralela a su eje. Si la capa de guía de una fibra óptica se dopa con un elemento activo, la ganancia óptica se traduce en un bombeo de luz adecuado.

Este interés en el dopaje ha dado lugar a un gran número de proyectos destinados a sintetizar polímeros que contiene complejos de lantánidos altamente luminiscentes, en su mayoría  $\beta$ -dicetonatos, que muestran grandes ganancias ópticas.<sup>[50]</sup>

Específicamente, los iones de mayor importancia en este campo son: Yb (III), Nd(III) y Er (III), ya que estos emiten señales en el NIR, además de Tm(III) y Ho(III), con longitudes de onda estándar en telecomunicaciones (1300 y 1500 nm). De hecho, se planea que la nueva generación de fibra óptica usada en las telecomunicaciones del NIR esté dopada con complejos de Nd(III).<sup>[43]</sup>

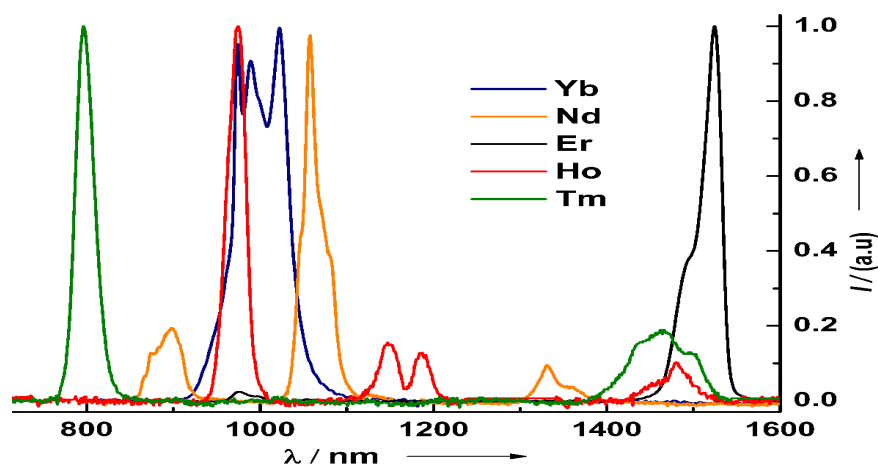


Figura 20. Emisión de Yb(III), Nd(III), Er(III), Ho(III) y Tm(III).<sup>[51]</sup>

### *Sistemas láser.*

Varios iones lantánidos pueden ser usados en láseres. El más popular es el láser Nd:YAG, el cual consta de una matriz de óxidos de itrio y aluminio dopada con iones Nd(III) formando la especie Nd:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>. Como láser, su función es incrementar la luz emitida por emisión estimulada de fotones desde el estado excitado de los iones Nd<sup>3+</sup>. Específicamente en este láser, con una potencia adecuada del material y la potencia de bombeo, existe una inversión de la población de los estados excitados del ion Nd(III), de tal forma que existan más átomos en el nivel <sup>4</sup>F<sub>3/2</sub> que los que están en el nivel inferior <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>. Si un fotón con la energía adecuada colisiona con un ion Nd<sup>3+</sup> que se encuentra en el nivel <sup>4</sup>F<sub>3/2</sub>, al decaer al estado <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>, se produce la emisión

estimulada de otro fotón con la misma energía. Dado el arreglo en la óptica, estos fotones son reflejados provocando el choque con otros iones  $\text{Nd}^{3+}$  en el estado  $4\text{F}_{3/2}$ , repitiendo el proceso de emisión estimulada. Eventualmente la acumulación de fotones es tan grande que emerge como un haz monocromático coherente de luz (de longitud de onda de  $1.06 \mu\text{m}$ , en la región del NIR).<sup>[47]</sup> La Figura 21 ilustra el proceso de la generación del haz resultante.

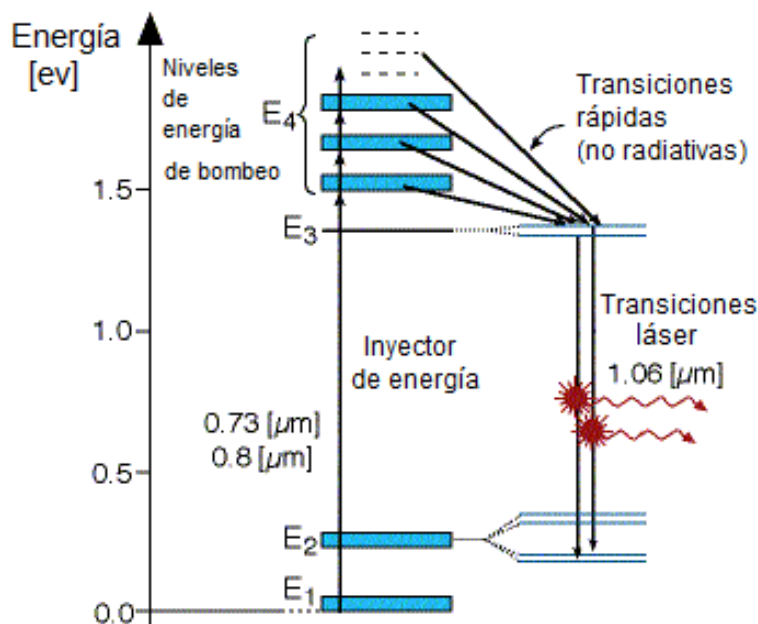


Figura 21. Diagrama de niveles de energía del láser Nd:YAG.<sup>[52]</sup>

### Fósforos en TV.

Televisores a color y pantallas similares son un amplio mercado en el uso de compuestos con lantánidos, con alrededor de 100 millones de tubos fabricados al año, usando cerca de 2g de fósforo en cada tubo. Por muchos años, compuestos con  $\text{Eu}^{3+}$  han sido usados como fósforos de emisión roja. Mientras que los fósforos verdes son obtenidos con materiales que contienen Cu o Al, los cuales presentan bandas anchas de emisión, lo que se traduce en menor nitidez en la imagen, una alternativa para mejorar la calidad de la imagen es el uso de compuestos con  $\text{Tb}^{3+}$ , los cuales presentan estrechas líneas de emisión. Una opción para obtener luz azul es el uso de  $\text{Tm}^{3+}:\text{ZnS}$  aunque este no ha logrado desplazar al compuesto más comúnmente usado  $\text{Ag,Al}:\text{ZnS}$ .<sup>[47]</sup>

## Capítulo 3.

### Metodología

#### 3.1. Información general

Los reactivos y disolventes (grado HPLC) fueron comprados a Sigma-Aldrich, a excepción de los cloruros de Yb, Nd y La, que fueron obtenidos partiendo de los óxidos correspondientes según la metodología ya reportada<sup>[54]</sup>, y se utilizaron sin más purificación.

El ligante hidroxitiufen-2-il)metilen-1-indanona (*LH*) fue sintetizado siguiendo el método descrito en la literatura<sup>[21]</sup>, para sus análogos 2-benciliden-1-indanona derivados.

Los puntos de fusión fueron determinados con un instrumento Stuart SMP11 y no están corregidos. Los espectros de masas FAB<sup>+</sup> se obtuvieron en un espectrómetro de masas Joel-JMS-SX 102A por el método de FAB<sup>+</sup> (Fast Atom Bombardment). Los espectros de masas ESI fueron tomados en un espectrómetro Bruker esquire 6000 en DMSO. Los espectros de infrarrojo se determinaron en pastillas de KBr en el intervalo de 3500-400 cm<sup>-1</sup>, usando un espectrofotómetro Bruker Tensor 27. Los espectros de RMN de <sup>1</sup>H(300MHz) y <sup>13</sup>C(76 MHz) fueron obtenidos en un equipo Bruker Advance 300 a 20°C, las referencias de los desplazamientos químicos fueron SiMe<sub>4</sub> y se reportan en ppm. Los espectros de absorción se obtuvieron en un espectrofotómetro Cary 50 Varian. Por otro lado, los espectros de emisión estática y dinámica se realizaron en un fluorímetro Cary Eclipse de la marca Varian excitando a longitudes onda de 265 y 378 nm, con un tiempo de retraso de 0.01 ms por un periodo de 50 ms para los espectros tomados en modo fluorescencia y para los experimentos tomados en modo fosforescencia se usó 0.1 ms de retraso en un periodo de 5 ms. Los rendimientos cuánticos de emisión ( $\Phi_e$ ) fueron calculados con la siguiente ecuación  $\Phi_{e(x)} = (A_s/A_x)(\mathcal{F}_x/\mathcal{F}_s)(n_x/n_s)^2\Phi_{e(s)}$ , usando Rodamina 6G en metanol como estándar ( $\Phi_{e(Rodamina6G)} = 0.93$ )<sup>[63]</sup>. Donde *s* y *x* denotan al estándar y la muestra respectivamente, mientras que *n* es el índice de refracción de los disolventes usados,  $\mathcal{F}$  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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La espectroscopia Raman fue medida a temperatura ambiente en un micro espectrómetro Dilor LabRam utilizando un láser de He-Ne de 632.8 nm; mismo instrumento, pero en modo fotoluminiscencia, se utilizó para los estudios de luminiscencia en estado sólido. Los momentos magnéticos fueron determinados por el método de Gouy a temperatura ambiente, utilizando una balanza Sherwood Scientific Lrd. modelo MK. I, con una constante  $C=1.02367$  determinada a partir de  $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$ ; las correcciones diamagnéticas fueron estimadas a partir de las constantes de Pascal. Los estudios de análisis elemental se realizaron en un equipo marca Thermo Scientific, modelo Flash 2000, usando una microbalanza Mettler Toledo XP6. Por último, los estudios de análisis termogravimétrico (TGA) se realizaron en un equipo Netzsch STA 449 F3 Jupiter bajo atmósfera de nitrógeno y una velocidad de calentamiento lineal de  $10^\circ\text{Ccm}^{-1}$ .

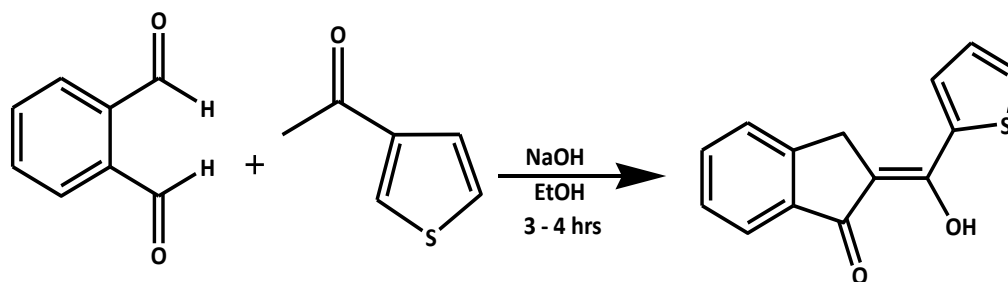
### **3.2. Determinación de las estructuras de Rayos X**

Los cristales del compuesto  $\text{EuL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (3) se obtuvieron por el método de evaporación lenta de metanol. La colección de datos se realizó con el programa SMART<sup>[55]</sup> en un difractor tipo Bruker APEX CCD con radiación monocromática Mo- $K_\alpha$  ( $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$ ). El refinamiento de celda y reducción de datos se hicieron utilizando el programa SAINT<sup>[55]</sup>. Se empleó el programa SADABS<sup>[57]</sup> para llevar a cabo correcciones por decaimiento. Las estructuras fueron resueltas y refinadas por la técnica de cuadrados mínimos usando el programa SHELXS<sup>[56]</sup>. Las posiciones de los átomos de hidrogeno unidos a los átomos de carbono fueron calculadas, mientras que la posición de los átomos de hidrogeno enlazados a moléculas de agua fueron localizadas y refinadas por mapa de Fourier. Todos los átomos no hidrogenoides se refinaron usando factores de temperatura anisotrópicos. La molécula de metanol coordinada al átomo de Eu presenta desorden. Este desorden fue modelado dividiendo esta molécula en dos orientaciones. Los refinamientos de la estructura se lograron combinando restricciones en SHELXS<sup>[56]</sup>.



### 3.3. Síntesis del ligante hidroxiti(2-tiofenil)metileno-1-indanona (LH)

El ligante LH fue sintetizado siguiendo el método descrito en la literatura<sup>[21]</sup>, para sus análogos 2-benciliden-1-indanona derivados. El *orto*-ftalaldehído es agregado lentamente a una disolución fría de hidróxido de sodio (0.8 eq.) en etanol con la cantidad adecuada de 2-acetiltiofeno. La mezcla de reacción es agitada a temperatura ambiente durante aproximadamente 3 horas, posteriormente se vierte a la mezcla agua destilada y ácido clorhídrico diluido (ajustando el pH a 7). La mezcla resultante se extrae con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y por último el producto es purificado por cromatografía en columna usando como eluyente hexano/acetato de etilo.



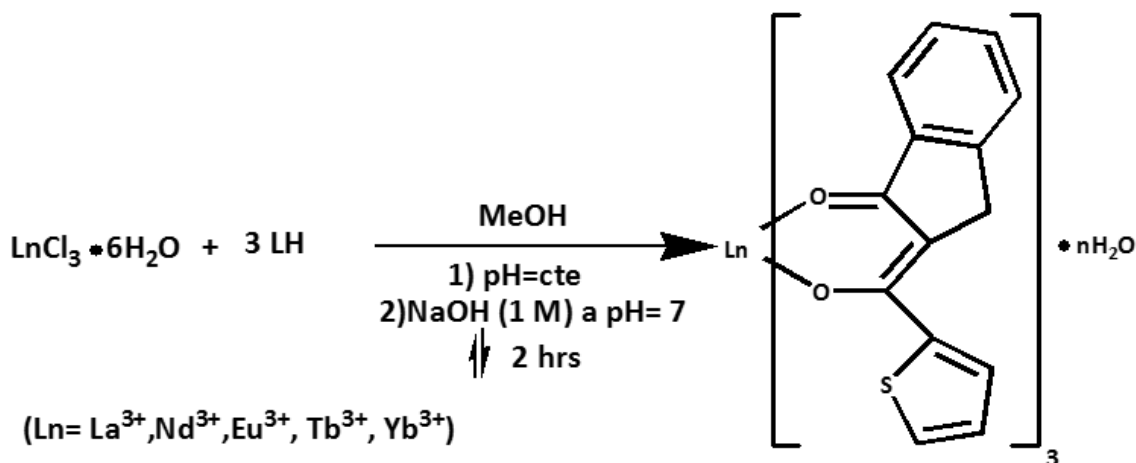
Esquema 1. Síntesis del ligante hidroxiti(2-tiofenil)metileno-1-indanona.

**LH.** 310 mg (2.31 mmol) de *o*-ftalaldehído, 0.25 mL (2.32 mmol) de 2-acetiltiofeno. Rendimiento 413 mg (84.5%). P. f. 138-140 °C. *Análisis.* AE. Cal. para C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>S: C, 69.39; H, 4.16; S, 13.23. Encontrado: C, 68.14; H, 4.20; S, 12.70%. FAB<sup>+</sup>-MS (*m/z*): 243 [M+H]<sup>+</sup>. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) y Raman (cm<sup>-1</sup>): 1600 (νC=O), 658 (νC-S). UV-vis (10<sup>-6</sup> M, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, nm / ε, M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>): λ<sub>1</sub> 265 (6410), λ<sub>2</sub> 378 (12668). RMN <sup>1</sup>H (300 MHz; CDCl<sub>3</sub>-d<sub>1</sub>, ppm): δ 14.76 (s, 1H), 7.79 (d, J=7.7 Hz, 1H), 7.75 (d, J=3.9 Hz, 1H), 7.59 (d, J=4.9 Hz, 1H), 7.50 (m), 7.50 (m), 7.37 (dd, J=7.6 Hz, 1H), 7.16 (m), 3.84 (s, 2H). RMN <sup>13</sup>C (76 MHz; CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 192.97, 165.10, 146.75, 137.60, 137.00, 134.00, 132.11, 130.52, 129.71, 127.20, 126.47, 124.60, 122.15, 107.00, 76.41, 31.14.

### 3.4. Síntesis de las dos series de compuestos

Se dispersan tres equivalentes del ligante libre LH en 10 mL de metanol, a esta dispersión se le agrega un equivalente del  $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  correspondiente, disuelto en metanol, obteniendo una mezcla homogénea. Se monitorea que el pH de la disolución sea ligeramente ácido, 5-6, pasados 30 minutos se adiciona NaOH (1M) hasta llegar a  $\text{pH}=7$ . Se observa la formación de un precipitado amarillo y la agitación continua durante 30 minutos. Se agrega un equivalente del cuarto ligante, ya sea LH o F para obtener  $\text{LnL}_3\text{F} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , sin observar cambios en la mezcla formada. Se deja en agitación durante 1 hora, en el caso de la serie  $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  la mezcla se lleva a reflujo durante 2 horas. El producto sólido es filtrado y se lava con agua destilada.

#### $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [Ln(III)= La(1), Nd(2), Eu(3), Tb(4), Yb(5)]



Esquema 2. Síntesis para obtener la serie de complejos  $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

**$\text{LaL}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (1)** 150 mg (0.619 mmol) de LH, 73 mg (0.206 mmol) de  $\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Rendimiento 60 mg (31.71%). P. f.  $246^\circ\text{C}$  (desc.). *Análisis*. AE. Cal. para  $\text{C}_{42}\text{H}_{27}\text{LaO}_6\text{S}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ : C, 53.96; H, 3.77; S, 10.29. Encontrado: C, 52.95; H, 3.75; S, 9.97%. FAB<sup>+</sup>-MS ( $m/z$ ): 863  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 621  $[\text{M}-\text{L}]^+$ . ESI<sup>+</sup>-MS ( $m/z$ ): 885  $[\text{M}+\text{H}_2\text{O}+5\text{H}]^+$ , 621  $[\text{M}-\text{L}]^+$ . IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) y Raman ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1573 ( $\nu\text{C}=\text{O}$ ), 675 ( $\nu\text{C}-\text{S}$ ), 490 y 456 (M-O-C), 595  $[\delta(\varphi) \cdot \nu(\text{LnO})]$ . UV-vis ( $10^{-6}$  M,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , nm /  $\epsilon$ ,  $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ):  $\lambda_1$  260 (53285),  $\lambda_2$  378 (107913). RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ , ppm)  $\delta$ : 8.1-7.1 ( $\text{H}_{\text{arom}}$  de L), 3.6 (s,  $\text{CH}_2$  L, 6H).  $\mu_{\text{eff}}$  ( $21^\circ\text{C}$ ) = 0.00  $\mu\text{B}$ .

**NdL<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O (2)** 150 mg (0.619 mmol) de LH, 74 mg (0.206 mmol) de NdCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O. Rendimiento 95.7 mg (50.27%). P. f. 240°C (desc.). *Análisis*. AE. Cal. para C<sub>42</sub>H<sub>27</sub>NdO<sub>6</sub>S<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O: C, 53.65; H, 3.75; S, 10.23. Encontrado: C, 52.16; H, 3.71; S, 10.19%. FAB<sup>+</sup>-MS (*m/z*): 868 [M+H]<sup>+</sup>, 626 [M-L]<sup>+</sup>. ]<sup>+</sup>. ESI<sup>+</sup>-MS (*m/z*): 704 [M-L+4H<sub>2</sub>O+6H]<sup>+</sup>, 782 [M-L+9H<sub>2</sub>O+6H]<sup>+</sup>, 1494 [2M-L+2H]<sup>+</sup>. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) y Raman (cm<sup>-1</sup>): 1569 (νC=O), 675 (νC-S), 490 y 456 (M-O-C), 595 [ $\delta(\varphi)$ \*ν(LnO)]. UV-vis (10<sup>-6</sup> M, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, nm / ε, M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>): λ<sub>1</sub> 260 (39326), λ<sub>2</sub> 378 (84241). RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>-d<sub>1</sub>, ppm) δ: 8-7 (H<sub>arom</sub> de L), 3.86 (s, CH<sub>2</sub> L). μ<sub>eff</sub> (21°C) =3.88 μ<sub>B</sub>.

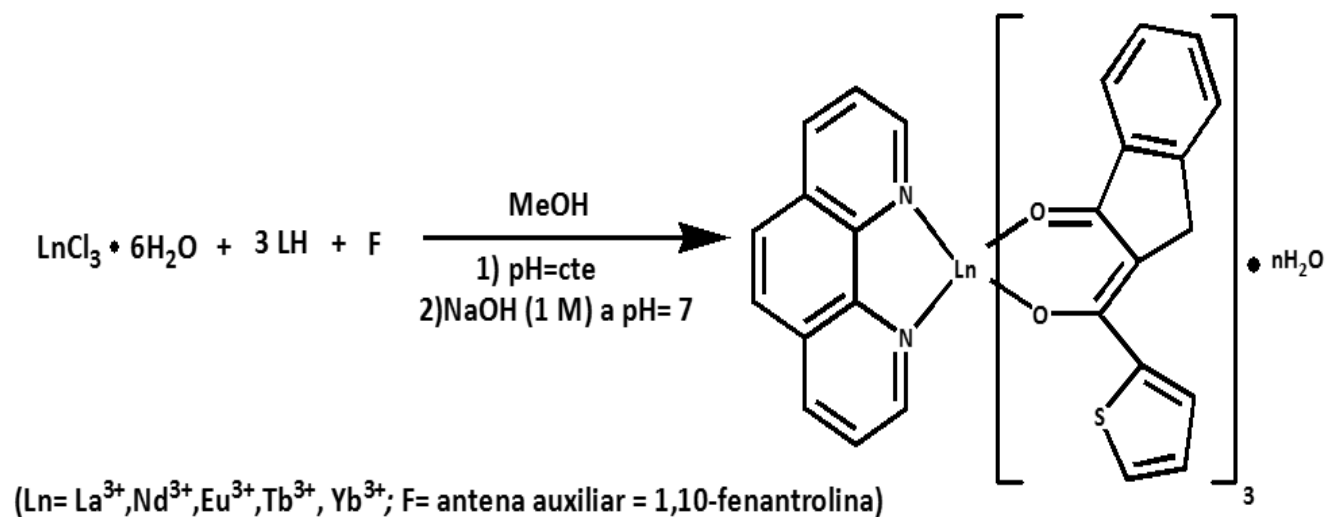
**EuL<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O (3)** 150 mg (0.619 mmol) de LH, 75.6 mg (0.206 mmol) de EuCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O. Rendimiento 83.3 mg (43.44 %). P. f. 239°C (desc.). *Análisis*. AE. Cal. para C<sub>42</sub>H<sub>27</sub>EuO<sub>6</sub>S<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O: C, 55.32; H, 3.42; S, 10.54. Encontrado: C, 57.77; H, 3.53; S, 10.70%. FAB<sup>+</sup>-MS (*m/z*): 877 [M+H]<sup>+</sup>, 635 [M-L]<sup>+</sup>. ESI<sup>+</sup>-MS (*m/z*): 925 [M+3H<sub>2</sub>O-5H]<sup>+</sup>, 791 [M-L+9H<sub>2</sub>O+6H]<sup>+</sup>, 1509 [2M-L]<sup>+</sup>. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) y Raman (cm<sup>-1</sup>): 1569 (νC=O), 678 (νC-S), 492 y 457 (M-O-C), 595 [ $\delta(\varphi)$ \*ν(LnO)]. UV-vis (10<sup>-6</sup> M, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, nm / ε, M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>): λ<sub>1</sub> 260 (65071), λ<sub>2</sub> 378 (146509). RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, ppm) δ: 7.9-6 (H<sub>arom</sub> de L), 3.85 (s, CH<sub>2</sub> L). μ<sub>eff</sub> (20°C) =2.51 μ<sub>B</sub>.

**TbL<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O (4)** 150 mg (0.619 mmol) de LH, 77.1 mg (0.206 mmol) de TbCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O. Rendimiento 81.1 mg (42.03%). P. f. 213°C (desc.). *Análisis*. AE. Cal. para C<sub>42</sub>H<sub>27</sub>TbO<sub>6</sub>S<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O: C, 52.83; H, 3.69; S, 10.07. Encontrado: C, 51.21; H, 3.56; S, 9.55%. FAB<sup>+</sup>-MS (*m/z*): 883 [M+H]<sup>+</sup>, 641 [M-L]<sup>+</sup>. ESI<sup>+</sup>-MS (*m/z*): 719 [M-L+4H<sub>2</sub>O+6H]<sup>+</sup>, 797 [M-L+9H<sub>2</sub>O+6H]<sup>+</sup>, 1300 [2M-2L+H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) y Raman (cm<sup>-1</sup>): 1567 (νC=O), 678 (νC-S), 491 y 456 (M-O-C), 596 [ $\delta(\varphi)$ \*ν(LnO)]. UV-vis (10<sup>-6</sup> M, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, nm / ε, M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>): λ<sub>1</sub> 265 (71713), λ<sub>2</sub> 378 (154174). RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, ppm) δ: 8-6.5 (H<sub>arom</sub> de L), 3.8 (s, CH<sub>2</sub> L). μ<sub>eff</sub> (20°C) =9.66 μ<sub>B</sub>.

**YbL<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O (5)** 150 mg (0.619 mmol) de LH, 78.6 mg (0.206 mmol) de YbCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O. Rendimiento 119.8 mg (60.01%). p. f. 257°C (desc.). *Análisis*. AE. Cal. para C<sub>42</sub>H<sub>27</sub>YbO<sub>6</sub>S<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O: C, 54.07; H, 3.34; S, 10.31. Encontrado: C, 52.25; H, 3.19; S, 9.75%. FAB<sup>+</sup>-MS (*m/z*): 898 [M+H]<sup>+</sup>, 656 [M-L]<sup>+</sup>. ]<sup>+</sup>. ESI<sup>+</sup>-MS (*m/z*): 920 [M+H<sub>2</sub>O+5H]<sup>+</sup>, 656 [M-L]<sup>+</sup>, 1553 [2M-L]<sup>+</sup>. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) y Raman (cm<sup>-1</sup>): 1565 (νC=O), 678 (νC-S), 504 y 456 (M-O-C), 1443 (νC=N), 596 [ $\delta(\varphi)$ \*ν(LnO)]. UV-vis (10<sup>-6</sup> M, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, nm / ε, M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>): λ<sub>1</sub>

265 (61220),  $\lambda_2$  378(143667). RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ , ppm):  $\delta$  7.5-5.2 ( $H_{\text{arom}}$  de L), 3.1 (s,  $\text{CH}_2$  L).  $\mu_{\text{eff}}$  (22°C) = 4.18  $\mu_{\text{B}}$ .

### $\text{LnL}_3\text{F}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ [Ln(III)= La(6), Nd(7), Eu(8), Tb(9), Yb(10)]



Esquema 3. Síntesis para obtener la serie de complejos  $\text{LnL}_3\text{F}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

**$\text{LaL}_3\text{F}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (6)** 150 mg (0.544 mmol) de LH, 73 mg (0.206 mmol) de  $\text{LaCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 37 mg (0.206 mmol) de F. Rendimiento 160.8 mg (71.16%). P. f. 215°C (desc.). *Análisis*. AE. Cal. para  $\text{C}_{54}\text{H}_{35}\text{LaN}_2\text{O}_6\text{S}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ : C, 59.12; H, 3.76; S, 8.76. Encontrado: C, 59.68; H, 3.60; S, 8.86%. FAB $^+$ -MS ( $m/z$ ): 1043  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 863  $[\text{M}-\text{F}]^+$ , 621  $[\text{M}-\text{L}-\text{F}]^+$ . ESI $^+$ -MS ( $m/z$ ): 1127  $[\text{M}+5\text{H}_2\text{O}-5\text{H}]^+$ , 801  $[\text{M}-\text{L}]^+$ , 621  $[\text{M}-\text{L}-\text{F}]^+$ . IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) y Raman ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1562 ( $\nu\text{C}=\text{O}$ ), 667 ( $\nu\text{C}-\text{S}$ ), 1418 ( $\nu\text{CN}$ ), 490 y 458 (M-O-C), 590 [ $\delta(\varphi)\cdot\nu(\text{LnO})$ ], 380 [ $\Pi(\varphi)\cdot\nu(\text{LnO})$ ]. UV-vis ( $10^{-6}$  M,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , nm /  $\epsilon$ ,  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ):  $\lambda_1$  265 (222984),  $\lambda_2$  378 (229878) RMN.  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ , ppm)  $\delta$ : 9.3 (s,  $\sigma\text{-H}$  de F, 2H), 8.52(d, H 3' F, 2H), 7.1-8 ( $H_{\text{arom}}$  de L y F), 3.68 (s,  $\text{CH}_2$  L, 6H).  $\mu_{\text{eff}}$  (20°C) = 0.00  $\mu_{\text{B}}$ .

**$\text{NdL}_3\text{F}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (7)** 150 mg (0.619 mmol) de LH, 74 mg (0.206 mmol) de  $\text{NdCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 37 mg (0.206 mmol) de F. Rendimiento 145 mg (67.07%). P. f. 210°C (desc.). *Análisis*. AE. Cal. para  $\text{C}_{54}\text{H}_{35}\text{NdN}_2\text{O}_6\text{S}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ : C, 58.83; H, 3.74; S, 8.76. Encontrado: C, 56.16; H, 3.60; S, 8.55%. FAB $^+$ -MS ( $m/z$ ): 868  $[\text{M}-\text{F}]^+$ , 626  $[\text{M}-\text{L}-\text{F}]^+$ . ESI $^+$ -MS ( $m/z$ ): 806  $[\text{M}-\text{L}]^+$ , 626  $[\text{M}-\text{L}-\text{F}]^+$ . IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) y Raman ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1566( $\nu\text{C}=\text{O}$ ), 674 ( $\nu\text{C}-\text{S}$ ), 1342 ( $\nu\text{CN}$ ), 490 y 456 (M-

O-C), 589 [ $\delta(\varphi)^*\nu(\text{LnO})$ ]. UV-vis ( $10^{-6}$  M,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , nm /  $\epsilon$ ,  $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ):  $\lambda_1$  265 (159447),  $\lambda_2$  378 (131875).  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$ : 7.2-9.3 ( $\text{H}_{\text{arom}}$  de L y F), 4.1 (s,  $\text{CH}_2$  L, 6H).  $\mu_{\text{eff}}$  ( $20^\circ\text{C}$ ) = 4.03  $\mu_{\text{B}}$ .

**EuL<sub>3</sub>F·3H<sub>2</sub>O (8)** 150 mg (0.619 mmol) de LH, 75.6 mg (0.206 mmol) de  $\text{EuCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 37 mg (0.206 mmol) de F. Rendimiento 134.6 mg (61.87%). P. f.  $208^\circ\text{C}$  (desc.). *Análisis*. AE. Cal. para  $\text{C}_{54}\text{H}_{35}\text{EuN}_2\text{O}_6\text{S}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ : C, 58.42; H, 3.72; S, 8.66. Encontrado: C, 56.76; H, 3.57; S, 9.1%. FAB<sup>+</sup>-MS ( $m/z$ ): 877 [M-F]<sup>+</sup>, 635 [M-L-F]<sup>+</sup>. ESI<sup>+</sup>-MS ( $m/z$ ): 1053 [M-3H]<sup>+</sup>, 815 [M-L]<sup>+</sup>, 635 [M-L-F]<sup>+</sup>. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) y Raman ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1569 ( $\nu\text{C}=\text{O}$ ), 672 ( $\nu\text{C}-\text{S}$ ), 1417 ( $\nu\text{CN}$ ), 492 y 456 (M-O-C), 591 [ $\delta(\varphi)^*\nu(\text{LnO})$ ]. UV-vis ( $10^{-6}$  M,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , nm /  $\epsilon$ ,  $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ):  $\lambda_1$  265 (42119),  $\lambda_2$  378 (41405). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$ : 11.6-8.97 ( $\text{o-H}$  y  $\text{p-H}$  de F), 7.8-6.9 ( $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 6.48 y 5.5 (m-H de F), 5.34 s, H 11 de L), 3.85 (s,  $\text{CH}_2$  L, 6H).  $\mu_{\text{eff}}$  ( $20^\circ\text{C}$ ) = 2.25  $\mu_{\text{B}}$ .

**TbL<sub>3</sub>F·4H<sub>2</sub>O (9)** 150 mg (0.619 mmol) de LH, 77.1 mg (0.206 mmol) de  $\text{TbCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 37 mg (0.206 mmol) de F. Rendimiento 165.7 mg (73.20%). P. f.  $213^\circ\text{C}$  (desc.). *Análisis*. AE. Cal. para  $\text{C}_{54}\text{H}_{35}\text{TbN}_2\text{O}_6\text{S}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ : C, 57.14; H, 3.81; S, 8.47. Encontrado: C, 55.38; H, 3.6; S, 9.02%. FAB<sup>+</sup>-MS ( $m/z$ ): 1063 [M+H]<sup>+</sup>, 883 [M-F]<sup>+</sup>, 821[M-L-F]<sup>+</sup>. ESI<sup>+</sup>-MS ( $m/z$ ): 900 [M-F+H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 719 [M-L-F+ H<sub>2</sub>O-5H]<sup>+</sup>. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) y Raman ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1570 ( $\nu\text{C}=\text{O}$ ), 672 ( $\nu\text{C}-\text{S}$ ), 1417 ( $\nu\text{CN}$ ), 493 y 456 (M-O-C), 589 [ $\delta(\varphi)^*\nu(\text{LnO})$ ], 387 [ $\Pi(\varphi)^*\nu(\text{LnO})$ ]. UV-vis ( $10^{-6}$  M,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , nm /  $\epsilon$ ,  $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ):  $\lambda_1$  265 (88658),  $\lambda_2$  378 (87280). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO}-d_6$ , ppm)  $\delta$ : 9.3(s,  $\text{o-H}$  de F, 2H), 7.8-9 ( $\text{H}_{\text{arom}}$ ).  $\mu_{\text{eff}}$  ( $22^\circ\text{C}$ ) = 9.59  $\mu_{\text{B}}$ .

**YbL<sub>3</sub>F·2H<sub>2</sub>O (10)** 150 mg (0.619 mmol) de LH, 78.6 mg (0.206 mmol) de  $\text{YbCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 37mg (0.206 mmol) de F. Rendimiento 162 mg (75.41%). P. f.  $198^\circ\text{C}$  (desc.). *Análisis*. AE. Cal. Para  $\text{C}_{54}\text{H}_{35}\text{YbN}_2\text{O}_6\text{S}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : C, 58.26; H, 3.53; S, 8.64. Encontrado: C, 58.79; H, 3.37; S, 8.69%. FAB<sup>+</sup>-MS ( $m/z$ ): 897 [M-F-1]<sup>+</sup>, 656 [M-L-F]<sup>+</sup>. ESI<sup>+</sup>-MS ( $m/z$ ): 1184 [M+6H<sub>2</sub>O-H]<sup>+</sup>, 836 [M-L]<sup>+</sup>, 656 [M-L-F]<sup>+</sup>. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) y Raman ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1568 ( $\nu\text{C}=\text{O}$ ), 675( $\nu\text{C}-\text{S}$ ), 1416( $\nu\text{CN}$ ), 506 y 457 (M-O-C), 592 [ $\delta(\varphi)^*\nu(\text{LnO})$ ], 391 [ $\Pi(\varphi)^*\nu(\text{LnO})$ ]. UV-vis ( $10^{-6}$  M,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , nm/ $\epsilon$ ,  $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ):  $\lambda_1$  265(60184),  $\lambda_2$  378(65684). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$ : 7.9-9.6( $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 4.7(s,  $\text{CH}_2$  L, 6H).  $\mu_{\text{eff}}$  ( $23^\circ\text{C}$ ) = 4.36  $\mu_{\text{B}}$ .

## Capítulo 4.

### Discusión de resultados

#### 4.1. Aspectos generales

Los compuestos de la serie  $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  se sintetizaron utilizando una relación 1:4 metal ligante ya que se consideró que el ligante LH no ocuparía el espacio suficiente para bloquear las posiciones de coordinación a moléculas de agua o disolvente, el cuarto ligante debería coordinarse de forma neutra. Después de las primeras síntesis se corroboró por los datos obtenidos de análisis elemental y masas, además de la difracción de Rayos X para el complejo de Eu, que la coordinación del cuarto ligante L no era factible, ya que solo se formaban los trisquelatos de los iones lantánidos. La metodología original empleada para los compuestos  $\text{LnL}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  es análoga a la descrita para los complejos  $\text{LnL}_3\text{F} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . El ligante LH es ligeramente insoluble en metanol y una vez agregado el cloruro de lantánido correspondiente se obtiene una solución transparente. El pH de la disolución final debe de permanecer entre 7-8, para evitar la formación de los hidróxidos.

En general, los rendimientos para la formación de los compuestos  $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  son del 42.03-60.01%, mientras que para la serie que contiene F van de 61.87-71.16%.

La solubilidad de ambas series de complejos no difiere considerablemente en la mayoría de los disolventes. Los compuestos  $\text{LnL}_3\text{F} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  son parcialmente insolubles en MeOH y EtOH, muy solubles en THF, benceno,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , acetona,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$  y DMSO. Mientras que la serie  $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  es menos soluble en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  que los compuestos con F.

Las dos series de compuestos sintetizados presentan puntos de descomposición. En el caso de  $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (1-5) en un intervalo de 208-257°C, mientras que en  $\text{LnL}_3\text{F} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (6-10) van de 198-215 °C.

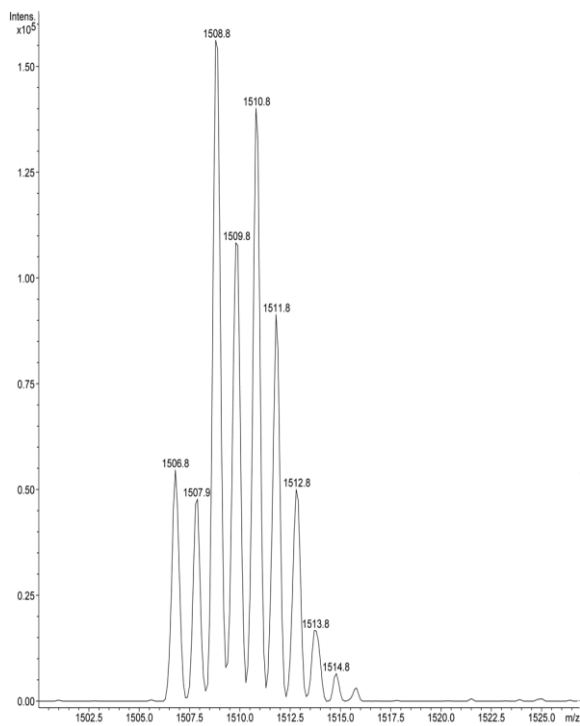
## 4.2. Espectrometría de masas

La espectrometría de masas del ligante LH y ambas series de complejos se realizó con la técnica FAB<sup>+</sup> en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, adicionalmente para los complejos se utilizó la técnica electrospray (ESI) en DMSO.

El ligante LH, presenta el ión molecular [M+H]<sup>+</sup> con el patrón isotópico esperado. Los espectrogramas de los complejos por la técnica FAB<sup>+</sup> exhiben principalmente las siguientes señales: la primera serie de complejos presentan el ion molecular [M+H]<sup>+</sup>, mientras que para los complejos LnL<sub>3</sub>F·nH<sub>2</sub>O solo se observa este pico en los compuestos con La y Tb; para ambas series se identificó el fragmento [LnL<sub>2</sub>]<sup>+</sup> y en los compuestos con F también se observa el fragmento [M-F]<sup>+</sup>. Estos resultados confirman la coordinación de L y de F al centro metálico.

Por otro lado, en ESI<sup>+</sup> los espectros de ambas series muestran el ion molecular más moléculas de agua. Para el conjunto de compuestos con el ligante auxiliar F, se reconoce los fragmentos [M-L]<sup>+</sup> y [M-L-F]<sup>+</sup>. Por otro lado, en el conjunto de compuestos, LnL<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O, se identifican los fragmentos [M+nH<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> y [M-L]<sup>+</sup>, además a valores mayores de m/z se observa un fragmento que concuerda con los valores m/z y el patrón de distribución isotópica para la formación de una especie dinuclear [M<sub>2</sub>-L]<sup>+</sup>, Figura 22 a) y b). Todas la señales asignadas, tanto a iones moleculares y fragmentos de ambas series, exhiben el patrón de distribución isotópico esperado, Figura 23 c) y d).

a)



b)

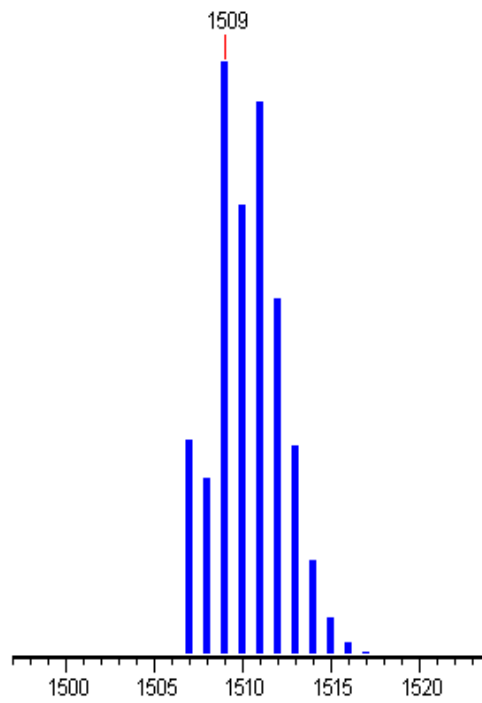
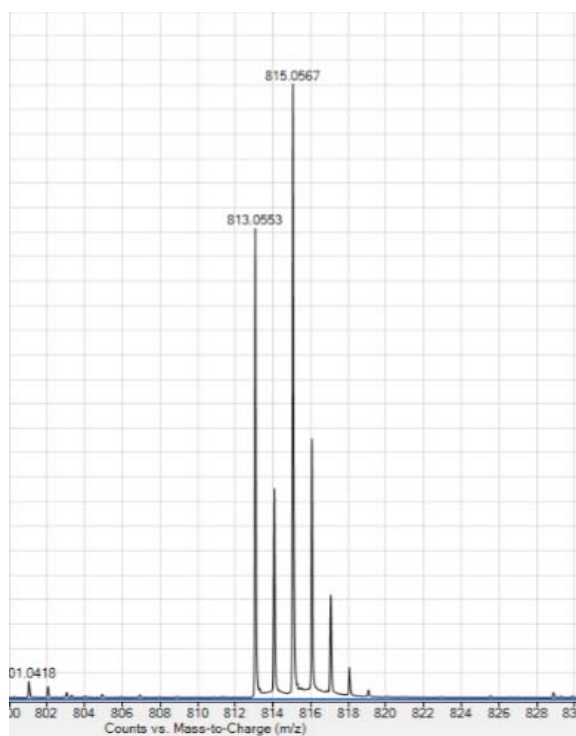


Figura 22. Espectrograma para el fragmento a  $[\text{Eu}_2\text{L}_5]^+$ .

a)



b)

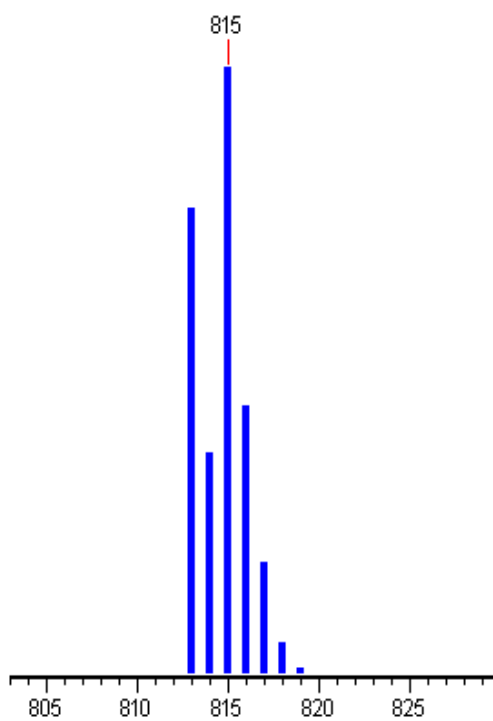


Figura 23. Espectrograma del fragmento  $[\text{Eu}_2\text{L}_2\text{F}]^+$ .



### 4.3. Análisis termogravimétrico (TGA)

La termogravimetría se basa en la medida de la variación en la masa de una muestra al ser sometida a un incremento de temperatura en una atmósfera controlada. A través de esta se puede estudiar la descomposición y estabilidad térmica, además de determinar pureza, composición, porcentaje de humedad y materia volátil de una muestra.

Los lantánidos suelen tener números de coordinación entre 3-12, completando espacios vacantes en su esfera de coordinación con moléculas de agua o disolvente (moléculas de coordinación). Los iones lantánidos tienen un gran poder polarizante por lo que es común que los complejos con este tipo de metales se encuentren hidratados (moléculas de hidratación). Con el fin de identificar y cuantificar el número de moléculas de agua presentes en los compuestos, conocer la estabilidad térmica de los complejos y comprobar la coordinación de los ligantes al centro metálico Ln(III), se realizó el análisis termogravimétrico (TGA por sus siglas en inglés) de los compuestos sintetizados. Las curvas termogravimétricas del ligante y la 1,10-fenantrolina también se tomaron para verificar la coordinación al ión lantánido. Es importante aclarar que ninguna de las pérdidas observadas en los termogramas corresponden a la descomposición de ligante libre, LH y/o F, lo que se comprueba al observar perfiles distintos en los TGA de los compuestos y los ligantes libres (Anexo 2). Además, de que la coordinación de ambos ligantes en cada serie de complejos ha sido verificada por otras espectroscopias.

En ambas series de complejos se identificaron pérdidas de masa en un intervalo de temperatura de 120 a 280°C, que son atribuidas a moléculas de agua de coordinación, Tabla 1. El análisis termogravimétrico de los compuestos indica que en todos los complejos lantánidos obtenidos el proceso de descomposición comienza arriba de 300°C, adelante del ligante y la fenantrolina, Figura 24 y Figura 25, por lo que se pueden considerar termoestables.

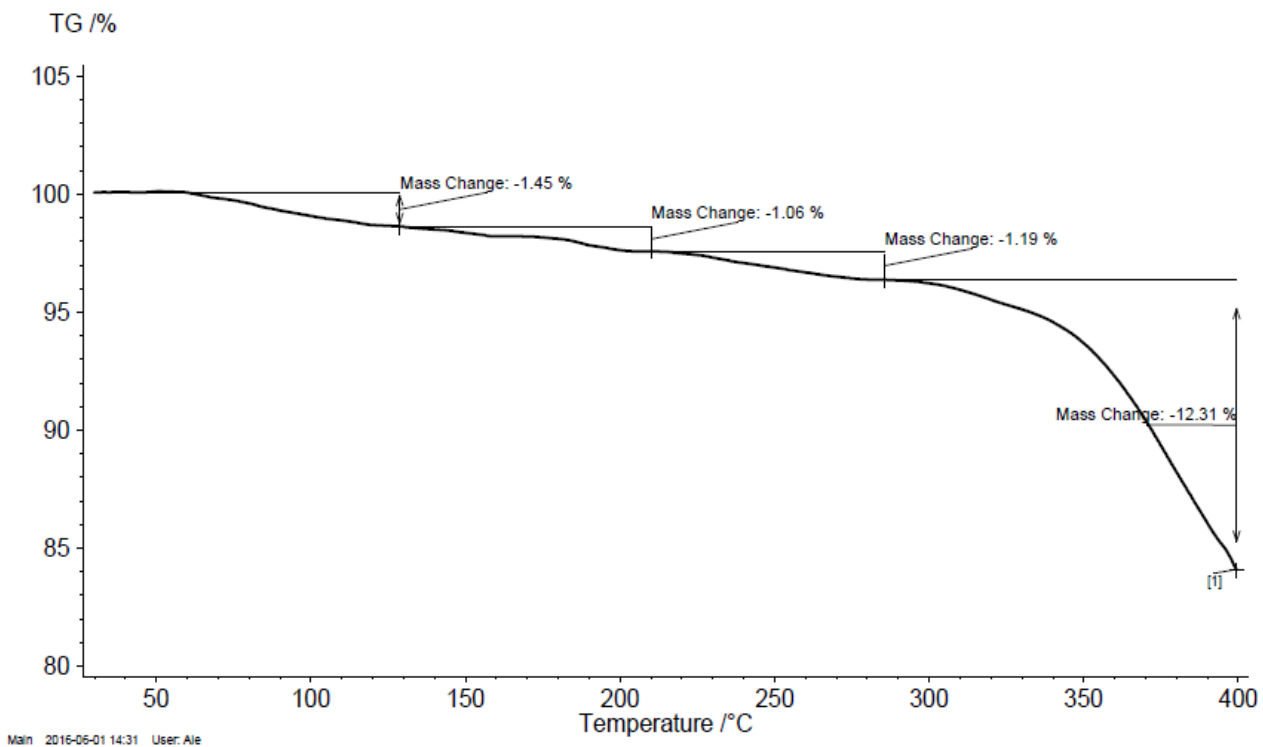


Figura 24. TGA del complejo  $TbL_3 \cdot 4H_2O$  (4).

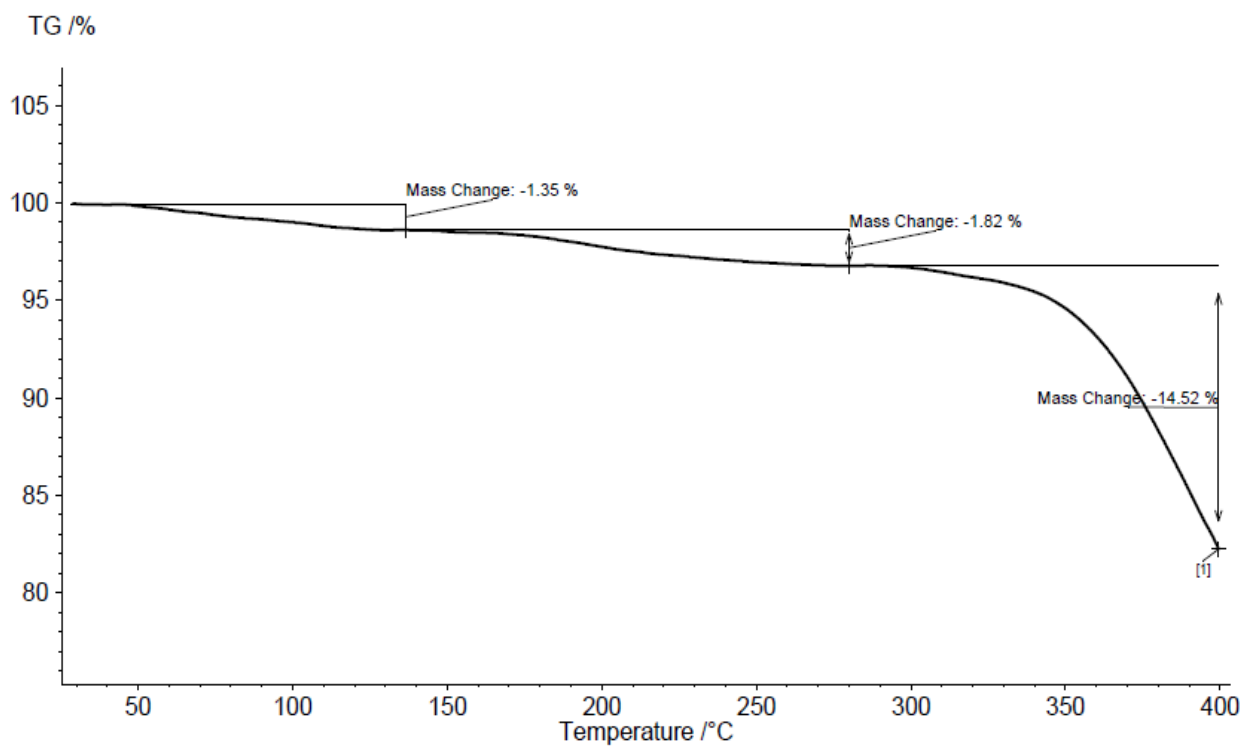


Figura 25. TGA del complejo  $TbL_3F \cdot 4H_2O$  (9).

<b>Compuesto</b> <b>LnL<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O</b>	No. de moléculas de agua	<b>Compuesto</b> <b>LnL<sub>3</sub>F·nH<sub>2</sub>O</b>	No. de moléculas de agua
<i>LaL<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O (1)</i>	2	<i>LaL<sub>3</sub>F·3H<sub>2</sub>O (6)</i>	1
<i>NdL<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O (2)</i>	2	<i>NdL<sub>3</sub>F·3H<sub>2</sub>O (7)</i>	2
<i>EuL<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O (3)</i>	2	<i>EuL<sub>3</sub>F·3H<sub>2</sub>O (8)</i>	1
<i>TbL<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O (4)</i>	2	<i>TbL<sub>3</sub>F·4H<sub>2</sub>O (9)</i>	2
<i>YbL<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O (5)</i>	2	<i>YbL<sub>3</sub>F·2H<sub>2</sub>O(10)</i>	2

Tabla 1. Número de moléculas de agua de los compuestos en el intervalo de 120-280°C.

Los resultados del análisis termogravimétrico indican que todos los compuestos de la serie LnL<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O presentan dos moléculas de agua de coordinación, mientras que los compuestos con el ligante auxiliar F presentan pérdidas atribuidas a dos (*NdL<sub>3</sub>F·3H<sub>2</sub>O (7)*, *TbL<sub>3</sub>F·4H<sub>2</sub>O (9)* e *YbL<sub>3</sub>F·2H<sub>2</sub>O (10)*) e inclusive una sola molécula de agua (*LaL<sub>3</sub>F·3H<sub>2</sub>O (6)* y *EuL<sub>3</sub>F·3H<sub>2</sub>O (8)*).

El bajo número de moléculas de agua de coordinación que exhiben los compuestos, puede considerarse como un buen indicio de que tanto el ligante LH y F están cumpliendo una de sus funciones importantes como antenas al excluir gran cantidad de moléculas de agua en la esfera de coordinación de los iones lantánidos.

Considerar la descomposición que los compuestos presentan a partir de los 300°C es fundamental si estos llegasen ser aplicados con un tratamiento térmico previo.

#### 4.4. Momentos magnéticos

Una de las características más notables de los iones lantánidos, a excepción de La(III) y Lu(III), es su paramagnetismo, es decir, tienen electrones desapareados en sus orbitales f. Debido al acoplamiento espín-órbita fuerte que los iones lantánidos experimentan, sus propiedades magnéticas están determinadas esencialmente por el estado basal, ya que otros estados excitados están, en términos de energía, considerablemente separados por lo que son menos accesibles [37], Figura 9. En el caso de los iones Sm(III) y Eu(III) el momento magnético no solo está determinado por el estado basal, sino que otros estados electrónicos de bajo paramagnetismo están también involucrados [37], lo que ocasiona que los valores de momento magnético experimentales presenten considerables variaciones con respecto a los teóricos.

Los valores de momento magnético de todos los complejos sintetizados se determinaron a temperatura ambiente (20-23 °C); se predijeron los valores esperados para cada ión con las Ecuaciones 2 y 3, los resultados son mostrados en la Tabla 2.

Los valores experimentales determinados  $\mu_{eff}$ , a excepción de los complejos de Eu(III) (3 y 8), muestran ligeras variaciones con respecto a los predichos para cada ión con la Ecuación 2, Tabla 2.

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

Donde:

$J$ = Momento angular orbital y puede tener los valores  $(L+S)$ ,  $(L+S)-1, \dots, (L-S)$ .

$g$ = factor de Landé, que se define de la siguiente manera:

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

En la cual:

$L = \sum m_l$  Momento angular orbital.

$S = \sum m_s$  Momento angular de espín

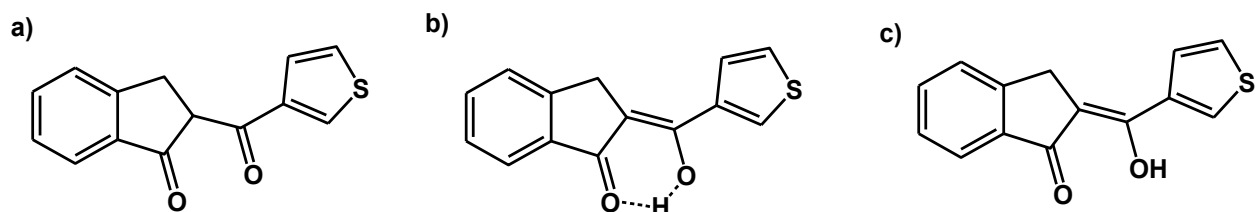
Ion Ln <sup>3+</sup>	f <sup>n</sup>	Estado basal	$\mu_{\text{eff}}$ predicho por la ecuación 2 ( $\mu_B$ )	$\mu_{\text{eff}}$ LnL <sub>3</sub> ·nH <sub>2</sub> O ( $\mu_B$ )	$\mu_{\text{eff}}$ LnL <sub>3</sub> F·nH <sub>2</sub> O ( $\mu_B$ )
<b>La</b>	0	<sup>1</sup> S <sub>0</sub>	0.00	0.00	0.00
<b>Nd</b>	3	<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	3.68	3.88	4.03
<b>Eu</b>	6	<sup>7</sup> F <sub>0</sub>	0.00	2.51	2.25
<b>Tb</b>	8	<sup>7</sup> F <sub>6</sub>	9.72	9.66	9.59
<b>Yb</b>	13	<sup>4</sup> I <sub>7/2</sub>	4.54	4.18	4.36

Tabla 2. Momentos magnéticos  $\mu_{\text{eff}}$  teóricos de los iones Ln(III) y obtenidos de los compuestos a temperatura ambiente.

Los resultados obtenidos indican que las propiedades magnéticas de los complejos de lantánidos están determinadas primordialmente por su estado basal. Con una interacción predominantemente iónica metal-ligando, los electrones f de estos iones no interactúan directamente con los ligantes al estar apantallados por los orbitales ns y np de menor energía. Las variaciones observadas con respecto a los momentos teóricos se deben principalmente a las contribuciones diamagnéticas aportadas por las moléculas de agua de coordinación en los complejos. Por otro lado, una explicación más a las variaciones experimentales y teóricas en los momentos magnéticos, puede ser el efecto del campo ligando, si bien aunque el efecto del campo cristalino no es fuerte comparado con otras interacciones (Figura 8), éste puede originar nuevos estados electrónicos que, junto con el estado basal, determinen las propiedades paramagnéticas de los complejos con lantánidos. Los compuestos que presentan mayores desviaciones de los momentos magnéticos calculados con la Ecuación 3 son aquellos en los que el Eu(III) es el centro metálico. Esto se explica debido a que, como se mencionó anteriormente, las propiedades magnéticas en los iones tanto Eu(III) y Sm(III) no están determinadas solo por sus estados basales, sino también por otros estados electrónicos

## 4.5. Espectroscopia vibracional de Infrarrojo y Raman

El espectro de infrarrojo del ligante LH, Figura 26, muestra la absorción característica de la vibración del grupo C=O a  $1600\text{ cm}^{-1}$  en su forma enol <sup>[73]</sup>, (ver esquema 4b) La vibración de estiramiento del enlace O-H de la forma enol aparece en  $3105\text{ cm}^{-1}$  como una banda de intensidad débil, Esquema 4b). También se observan un hombro en  $658$  que podría asignarse a la vibración C-S del tiofeno<sup>[59]</sup> y que puede corroborarse por Raman.

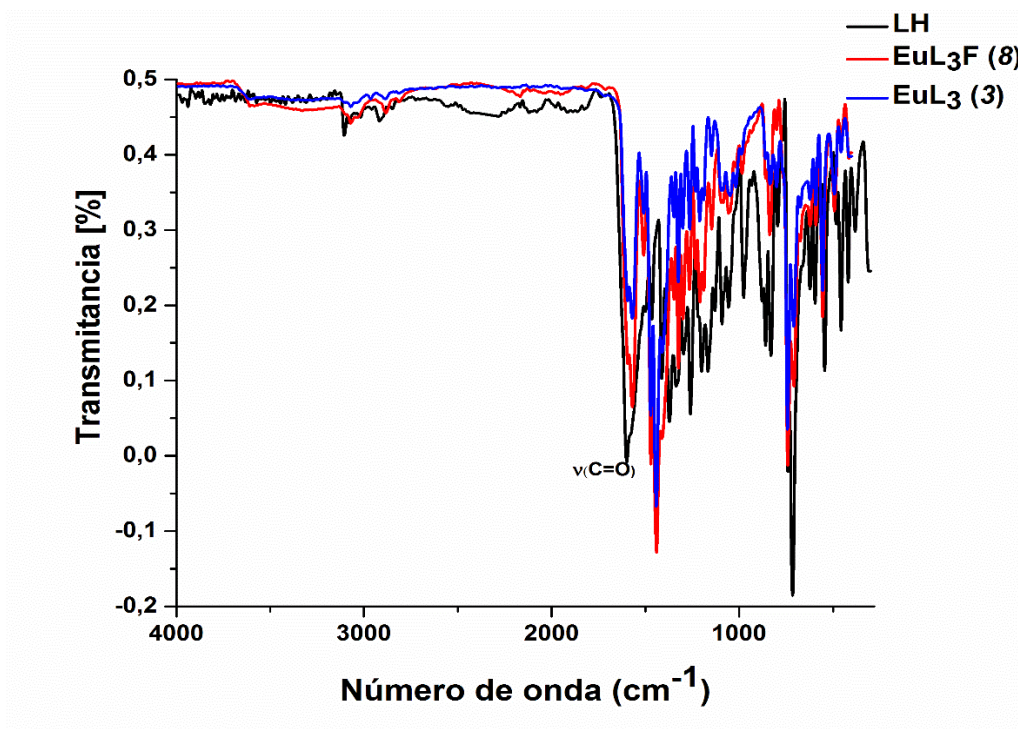


Esquema 4. Tautómeros de ligante LH. a).forma ceto, b) forma enol, c) forma enol abierto.

Los espectros IR de los complejos obtenidos exhiben las bandas características de las vibraciones  $\nu\text{CH}$  aromáticas en un intervalo de  $3072\text{-}3030\text{ cm}^{-1}$  y las vibraciones  $\nu\text{CC}$  aromáticas en  $1500\text{-}1200$ <sup>[58]</sup>. En los compuestos de la serie con F, las bandas debidas a las vibraciones  $\nu\text{CN}$  de F no son totalmente distinguibles en este intervalo, pero se puede apreciar que los espectros de los compuestos  $\text{LnL}_3\text{F}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  presentan bandas más anchas, de distinta intensidad que en ocasiones muestran hombros o se dobletean en la zona de  $1340\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  comparados con la serie  $\text{LnL}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ , además de que se observa la definición de un hombro en  $1440\text{ cm}^{-1}$  (posiblemente la vibración  $\nu\text{CN}$  <sup>[59]</sup>, que más tarde se confirmó por Raman). En todos los espectros se distingue una intensa banda alrededor de  $740\text{ cm}^{-1}$ , asociada a la vibración de deformación fuera del plano del enlace C-H aromático <sup>[59]</sup>. En ambas series existe un corrimiento a valores menores de número de onda para la banda de la vibración  $\nu\text{C=O}$  <sup>[58]</sup>, lo cual indica pérdida del carácter doble en el enlace debido a la redistribución de la densidad electrónica causada por la coordinación al metal, Figura 26 b). La banda alrededor de  $670\text{ cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento del enlace C-S del tiofeno <sup>[59]</sup>.

Los espectros IR de todos los complejos se presentan el Anexo 2, Figura 15 y 16 (A2).

a)



b)

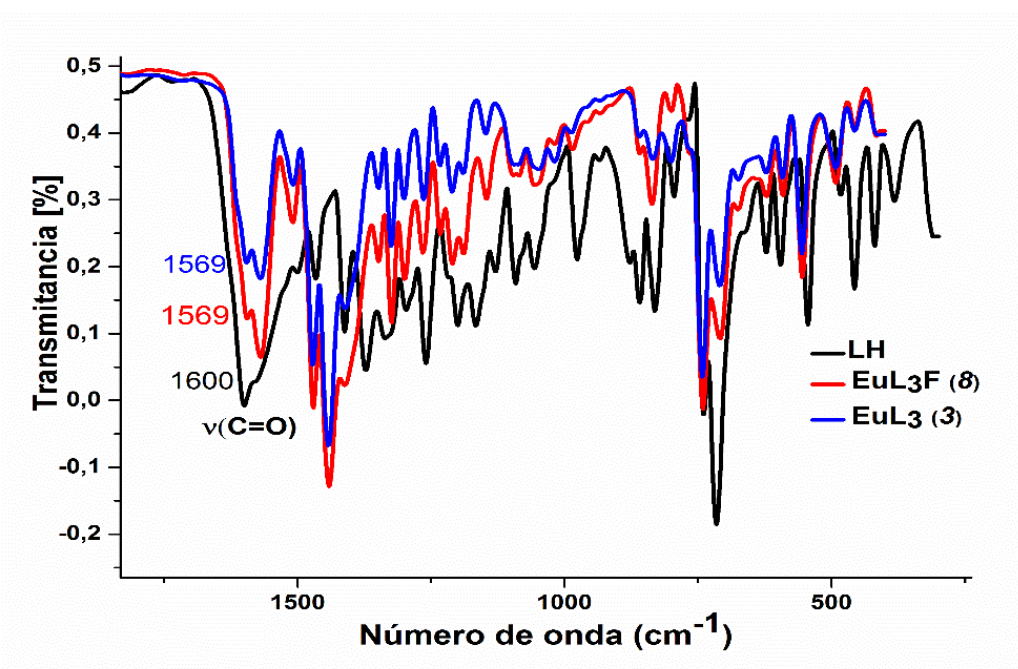


Figura 26. a) Espectros de infrarrojo del ligante LH y los complejos  $\text{EuL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (3) y  $\text{EuL}_3\text{F} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (9), b) ampliación de los espectros en el intervalo de 1800 -280  $\text{cm}^{-1}$ .

En el IR es posible detectar la contribución M-O-C en los  $\beta$ -dicetonatos en la región de 450 a 500  $\text{cm}^{-1}$  [74]. En los compuestos de ambas series se observa un ligero corrimiento a mayores frecuencias y cambios en las intensidades con respecto al ligante de las señales en esta zona, por lo que fueron asignadas a esta vibración.

Con el fin de complementar los estudios de espectroscopia vibracional, se realizaron los análisis espectroscópicos Raman del ligante LH y ambas series de compuestos.

Es necesario precisar que los espectros Raman de los compuestos y del ligante LH, presentan fenómenos importantes de luminiscencia, lo cual complica la asignación de vibraciones a muy bajas y altas energía, salvo las más fuertes; por ejemplo la señal para la vibración C-S del tiofeno que se corrobora en el espectro Raman (Figuras 29 y 30). Los espectros Raman de los dos grupos de compuestos muestran señales importantes que se describen a continuación. En el rango de 1650 a 1250  $\text{cm}^{-1}$  aparecen señales intensas atribuidas a las vibraciones  $\nu\text{CH}$  aromático [59], Figura 27 y Figura 28. En los compuestos con el ligante auxiliar F se observa una banda intensa cerca de 1400  $\text{cm}^{-1}$  debida a la vibración  $\nu\text{CN}$ , está es claramente apreciable en el complejo  $\text{NdL}_3\text{F}$  (7), Figura 28, por lo que la suposición hecha para los espectros de IR al respecto se confirmó. Otros modos de vibración importantes que se observan en los espectros Raman, son las diferentes vibraciones que involucran al centro metálico  $\text{Ln}^{3+}$ , en el intervalo de 595-250  $\text{cm}^{-1}$ , Figuras 29 y 30. Para ambas series de compuestos se identifican las vibraciones acopladas de los modos de flexión en el plano del anillo quelato,  $\delta(\varphi)$ , y  $\nu(\text{LnO})$  [ $\delta(\varphi)*\nu(\text{LnO})$ ] alrededor de 590  $\text{cm}^{-1}$  [75]; además del acoplamiento de las vibraciones de los modos de flexión fuera del plano del anillo quelato,  $\Pi(\varphi)$ , y  $\delta(\text{OLnO})$  [ $\Pi(\varphi)*\delta(\text{OLnO})$ ] en 250  $\text{cm}^{-1}$  [75]. En los espectros Raman de la serie  $\text{LnL}_3\text{F}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  se observa una tercera banda cerca de 390  $\text{cm}^{-1}$ , asignada a la vibración acoplada de los modos  $\Pi(\varphi)$  y  $\nu(\text{LnO})$  [ $\Pi(\varphi)*\nu(\text{LnO})$ ] [75].



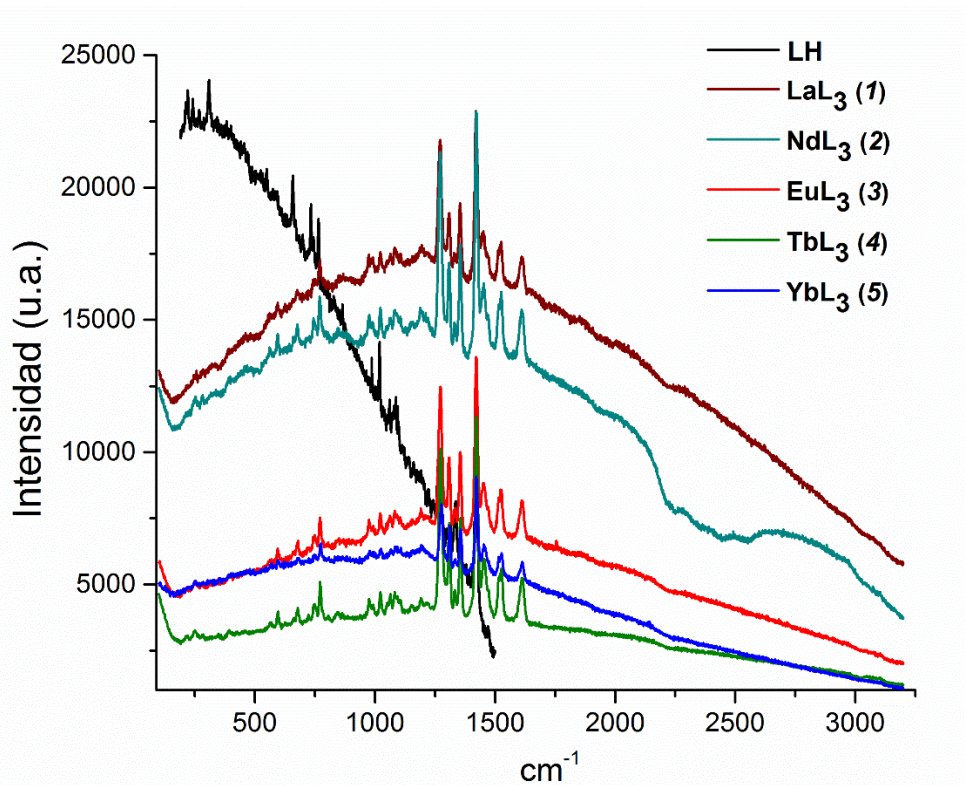


Figura 27. Espectros Raman de los complejos de la serie  $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (1-5) y el ligante LH.

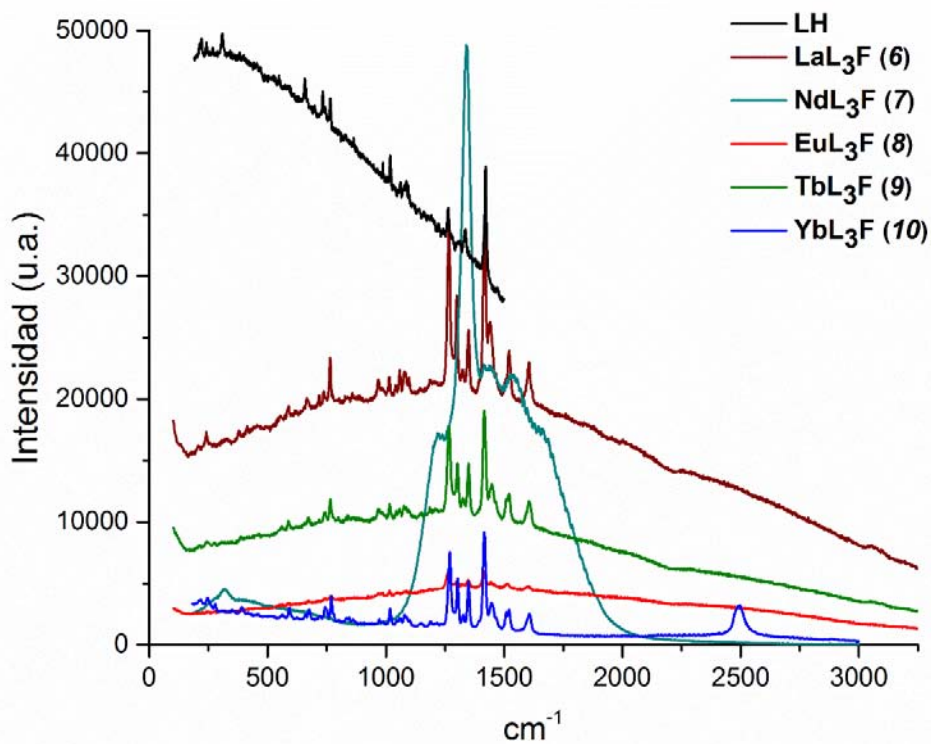


Figura 28. Espectros Raman de los complejos de la serie  $\text{LnL}_3\text{F} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (6-10) y el ligante LH.

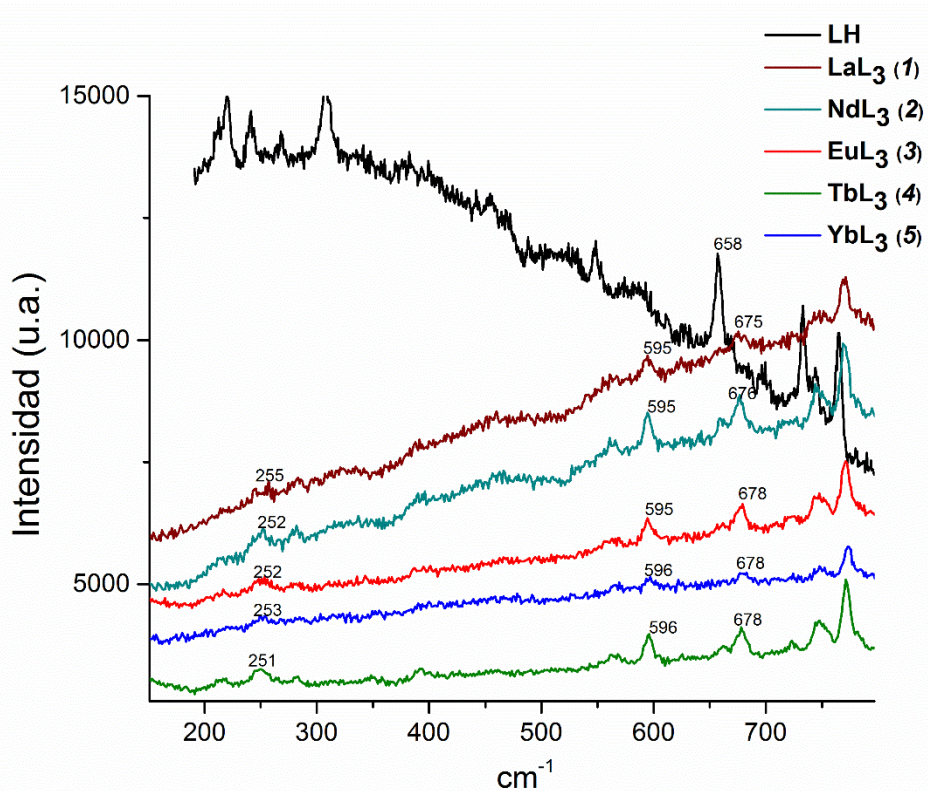


Figura 29. Ampliación de los espectros Raman de los complejos  $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (1-5) y LH.

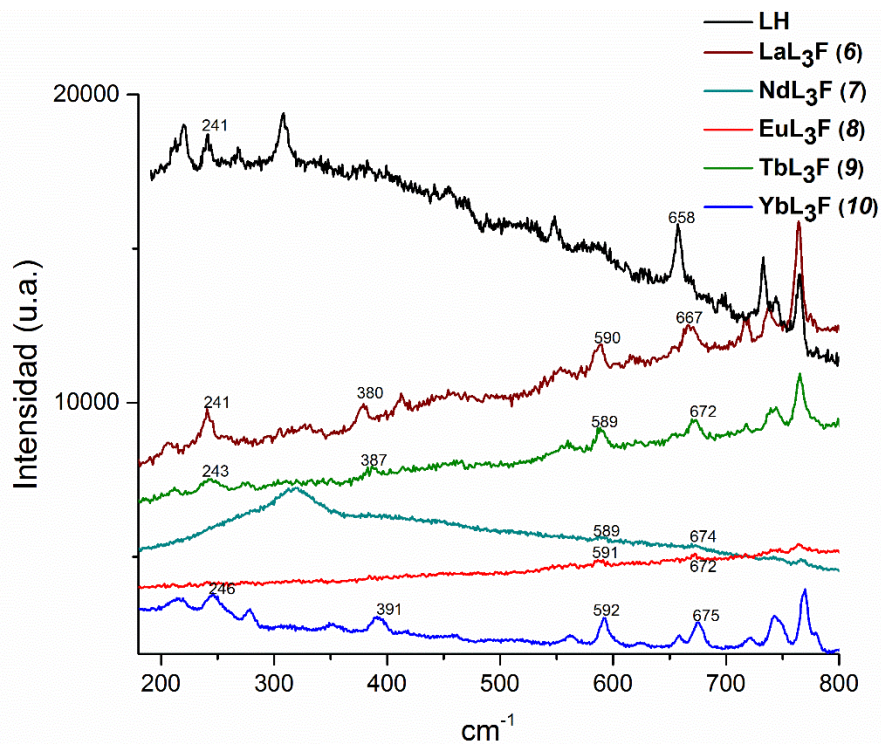
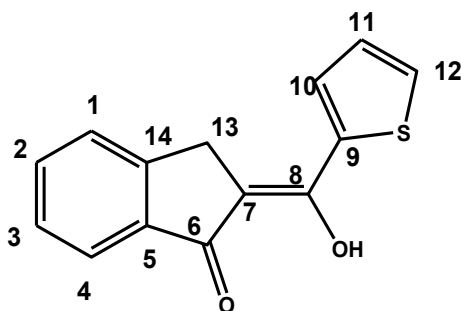


Figura 30. Ampliación de los espectros Raman de los complejos  $\text{LnL}_3\text{F} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (6-10) y LH.

## 4.6. Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

El ligante LH se caracterizó por RMN de  $^1\text{H}$  (Figura 31) y  $^{13}\text{C}$  (Anexo 4, Figura 21(A4)) en  $\text{CDCl}_3$ , la asignación de las señales y su multiplicidad se muestra en la Tabla 3. En 14.76 ppm se observa un singlete, que corresponde al protón del OH. Lo que indica que en disolución el ligante LH se encuentra predominantemente en su forma enol, Esquema 4.



	$^1\text{H}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ (ppm)	$^{13}\text{C}$ (76 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ (ppm)
<b>1</b>	7.50 (m)	124.60
<b>2</b>	7.50 (m)	132.11
<b>3</b>	7.37 (dd, $J=7.6$ Hz, 1H)	126.47
<b>4</b>	7.59 (d, $J=4.9$ Hz, 1H)	122.15
<b>5</b>	-	137.30
<b>6</b>	-	192.97
<b>7</b>	-	107.00
<b>8</b>	-	165.10
<b>9</b>	-	134.00
<b>10</b>	7.75 (d, $J=3.9$ Hz, 1H)	127.20
<b>11</b>	7.16 (m)	129.71
<b>12</b>	7.79 (d, $J=7.7$ Hz, 1H)	130.52
<b>13</b>	3.84 (s, 2H)	31.14
<b>14</b>	-	146.75
<b>-OH</b>	14.76 (s, 1H)	-

Tabla 3. Asignación de las señales en RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  de LH.

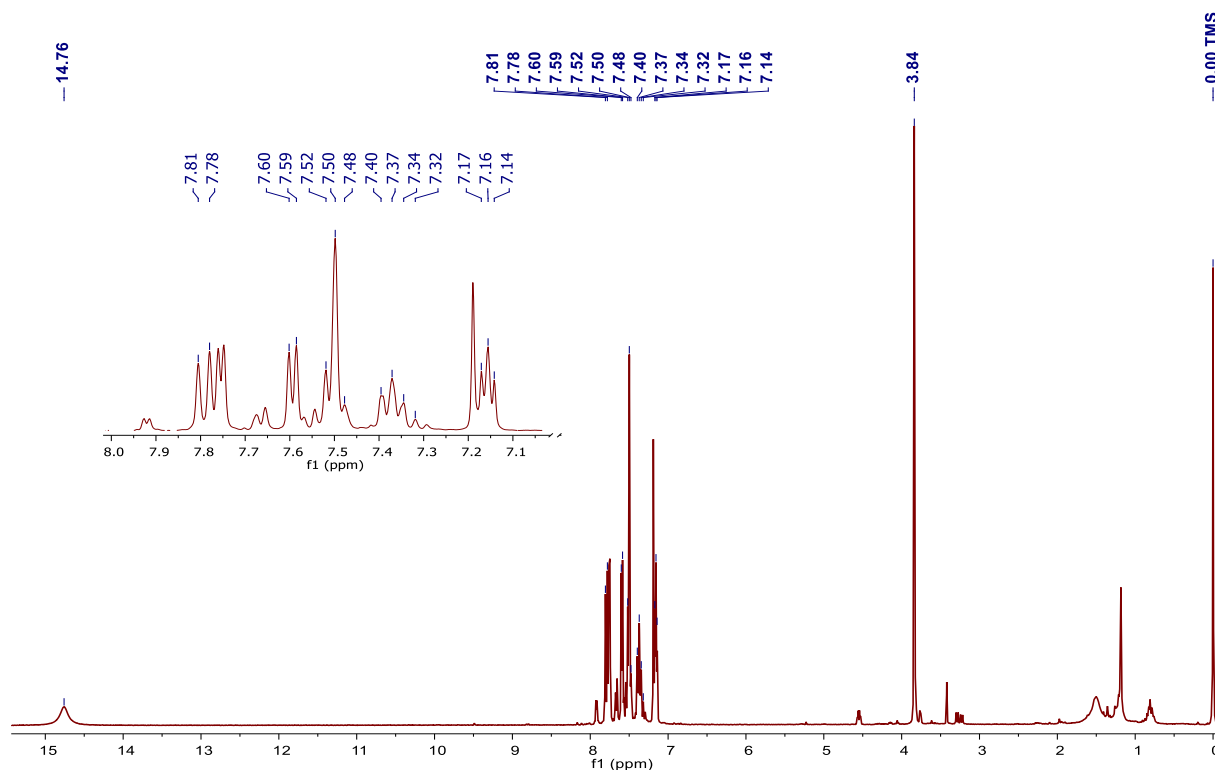


Figura 31. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz) del ligante LH en  $\text{CDCl}_3$ .

Con el fin de corroborar que la formación de los complejos lantánidos podía llevarse a cabo por el método de síntesis propuesto (sección 3.4 metodología de la síntesis de los complejos), se realizó RMN de  $^1\text{H}$  para los complejos  $\text{LaL}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (1) y  $\text{LaL}_3\text{F} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (6), ya que son los complejos que permiten una mejor apreciación de las señales en resonancia magnética nuclear al no presentar paramagnetismo. En el espectro del compuesto  $\text{LaL}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (1), se observan únicamente las señales de los protones correspondientes al ligante L y la desaparición de la señal en 14.76 ppm del protón de OH del ligante libre, también se puede apreciar que hay un corrimiento de las señales a diferente campo, indicios de la formación del compuesto. Por otro lado, la resonancia del complejo  $\text{LaL}_3\text{F} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (6) muestra, además de las señales del ligante y desaparición del pico en 14.76 ppm, nuevas señales, las más evidentes entre 9.4-8 ppm, las cuales son características de la 1,10-fenantrolina, de igual forma se observa un corrimiento de las señales comparado con los espectros de los ligantes libres, Figura 32.

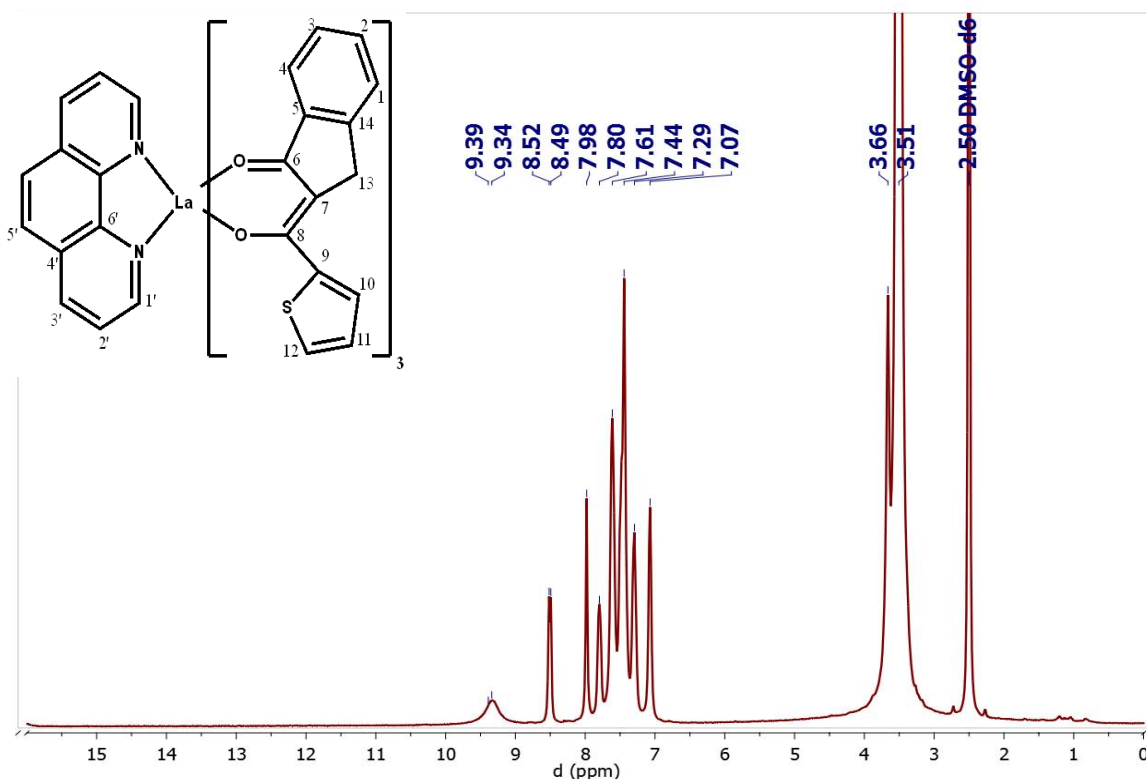


Figura 32. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz) del complejo  $\text{LaL}_3\text{F}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (6) en  $\text{DMSO-d}_6$ .

A pesar de las propiedades paramagnéticas de los demás complejos lantánidos sintetizados, se lograron obtener espectros de RMN de  $^1\text{H}$  para casi todos los compuestos, la mayoría de los espectros no presenta buena resolución para poder hacer una asignación de las señales<sup>4</sup>. En ambas series de complejos se pueden identificar las señales correspondientes a los protones aromáticos del ligante L (7-8 ppm) y en la serie de complejos con F destacan señales entre 8-11.6 ppm, que respecto a F libre se ven desplazadas a campo bajo, Figura 32 y Figura 33.

<sup>4</sup> Los compuestos paramagnéticos suelen ser difíciles de estudiar por RMN ya que un electrón desapareado, al tener un momento magnético de  $\frac{1}{2}$  interactúa con el espín nuclear (también de  $\frac{1}{2}$ ), provocando que el tiempo de relajación longitudinal de los núcleos sea menor. Los tiempos de relajación cortos provocan que las señales de resonancia se ensanchen [60]. Otro problema es el de la solubilidad de suficiente muestra para realizar el experimento.

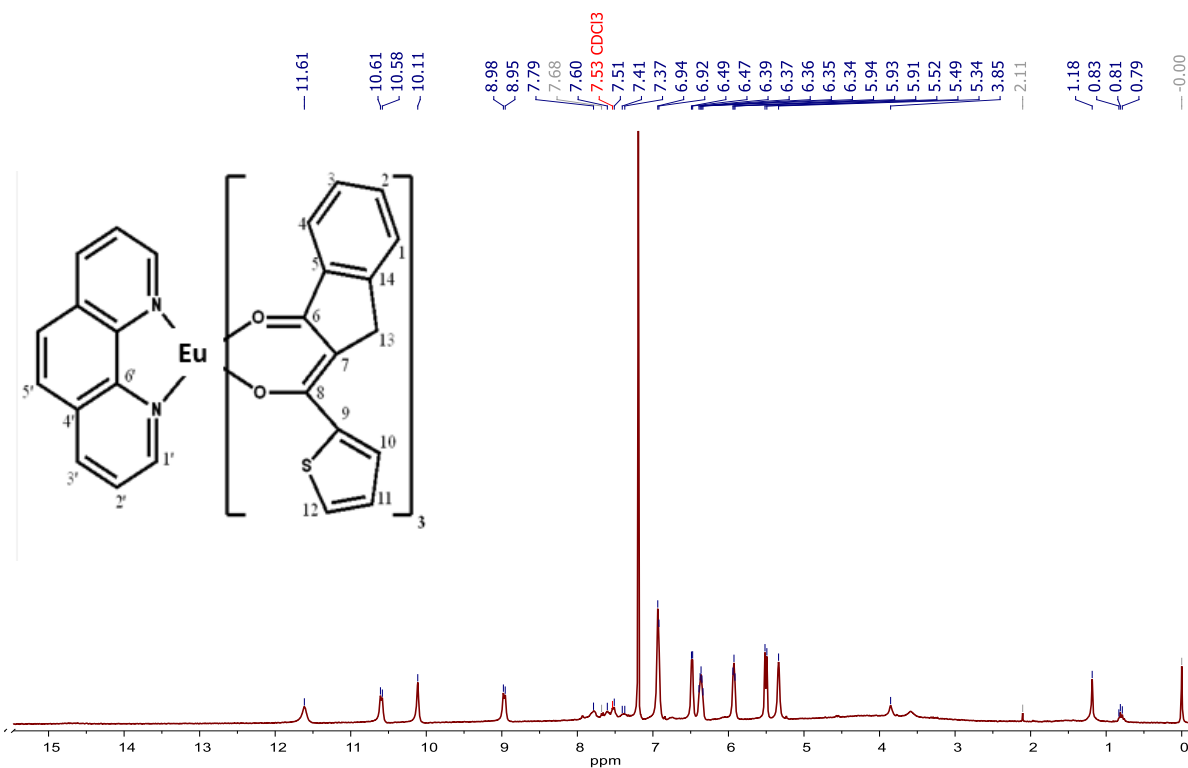


Figura 33. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz) del complejo  $\text{EuL}_3\text{F}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (8) en  $\text{CDCl}_3$ .

Los complejos con  $\text{Eu(III)}$  son usados de forma recurrente como agentes de desplazamiento en RMN <sup>[47]</sup>, ya que este ión abre el campo facilitando la apreciación de señales que en un principio no son distinguibles de otras. Un ejemplo de esto, se puede observar al comparar los espectros de resonancia de  $^1\text{H}$  de los complejos  $\text{LaL}_3\text{F}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (6) y  $\text{EuL}_3\text{F}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (8), donde es notable que el desplazamiento de las señales de ambos ligantes a diferentes valores del campo, separándose entre sí; este efecto se ve más claramente con los protones en las posiciones orto y meta al nitrógeno de F (asignados como 1' y 3' respectivamente). En el compuesto (6), estas están muy cercanas a las señales del ligante L (Figura 33), mientras que el compuesto con Eu (8) y como efecto de una apertura en el campo son claramente distinguibles de todas las demás señales al ser desplazadas hasta 11.6-9 ppm.

## 4.7. Difracción de Rayos X de monocristal

Se obtuvieron cristales del complejo  $[\text{Eu}(\text{L}_3)\text{MeOH}(\text{H}_2\text{O})]_2$  (3), los cuales fueron analizados por difracción de Rayos-X de monocristal, la cristalización se llevó a cabo por el método de evaporación lenta a partir de una disolución de metanol saturada.

La información cristalográfica de los cristales  $\text{EuL}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{MeOH})$  (3) se presenta a continuación, Tabla 4:

<b>EuL<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)(MeOH)</b>	
<b>Fórmula</b>	C <sub>43</sub> H <sub>33</sub> O <sub>8</sub> S <sub>3</sub>
<b>M [g/mol]</b>	925.87
<b>Sistema cristalino</b>	P-1
<b>Grupo espacial</b>	Triclínico
<b><math>\rho_{\text{calc}}</math> (Mg m<sup>-3</sup>)</b>	1.632
<b>Z</b>	2
<b>a (Å)</b>	11.3495(6)
<b>b (Å)</b>	12.3101(4)
<b>c (Å)</b>	15.2413(4)
<b><math>\alpha</math> (°)</b>	106.833(3)
<b><math>\beta</math> (°)</b>	107.162(4)
<b><math>\gamma</math> (°)</b>	98.999(4)
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	1878.08(14)
<b><math>\mu</math> (mm<sup>-1</sup>)</b>	1.892
<b>F (000)</b>	926.0
<b>Abs. método corrección</b>	multi-scan
<b>Min., Max. Transmisión</b>	0.591, 1.000
<b>Reflexión única <math>R_{\text{int}}</math></b>	8598
<b><math>R_1, wR_2</math> [<math> I  &gt; 2\sigma(I)</math>]</b>	0.0492 (7730)
<b><math>R_1, wR_2</math> (all data)</b>	0.1268(8598)
<b>Goof</b>	1.036

Tabla 4. Información cristalográfica del compuestos  $\text{EuL}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{MeOH})$  (3).

La estructura molecular del complejo consiste en moléculas diméricas de la forma  $[\text{Eu}(\text{L}_3)\text{MeOH}(\text{H}_2\text{O})]_2$ , Figura 35. En la figura 34, se observa al monómero con tres ligantes L coordinados al centro metálico Eu(III) a través de los átomos de O, formando anillos de seis miembros. Esta estructura es consistente con los resultados de espectroscopia de infrarrojo, en la que se observa un corrimiento del grupo carbonilo a número de onda menor con respecto al ligante libre, y en RMN de  $^1\text{H}$ , donde es evidente la desprotonación del ligante cuando el complejo es formado. En la estructura molecular del compuesto (3), Figura 34, también se observa la coordinación de una molécula de agua y otra de metanol. El número de coordinación del ion Eu(III) es de ocho. La geometría local del complejo puede ser descrita como un antiprisma cuadrado distorsionado. El disolvente coordinado presenta desorden.

Las distancias encontradas para los enlace Eu-O [2.326(4)-2.577(9) Å] están por debajo de la suma de radios covalentes de Eu(III) (no. de coordinación 6) y O (2.66 Å) y dentro del intervalo de la distancia Eu(III)-O encontrada para complejos  $\beta$ -dicetonicos de Eu(III) [15, 65-67]. Las distancias de enlace Eu-O(L) están en el intervalo [2.326(4)-2.420(3) Å; promedio 2.378 Å]. Los ángulos de mordida O-Eu-O son en promedio de  $71.8^\circ$ , mientras que los ángulos de enlace O-Eu-O entre los oxígenos adyacentes de los ligantes van de  $80.7(1)^\circ$  (O1-Eu1-O4) a  $73.9(1)^\circ$  (O3-Eu1-O5) a excepción del ángulo O1-Eu1-O6 que es de  $135.1(1)^\circ$  debido a que es entre estos átomos donde se coordina una molécula de metanol. Dos de los ligantes se sitúan prácticamente en un mismo plano (la desviación del plano es 0.799 Å) mientras que la molécula de metanol está  $24.8^\circ$  por debajo de este plano. El arreglo de los dos ligantes es syn, probablemente debido a que los fragmentos de menor tamaño (tiofeno) se encuentran en la dirección de la molécula de metanol coordinada. El tercer ligante está casi de forma perpendicular al plano descrito por los dos ligantes, ver ángulos de torsión (Tabla 5). La molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  se coordina también casi perpendicular al plano formado por los dos ligantes ( $74.4(1)^\circ$  a  $95.2(1)^\circ$  y opuesto al tercer ligante (promedio  $143.75^\circ$ )). Es en esta cara que se presenta la formación del dímero (Figura 35).



Distancias de enlace	Å
Eu1-O1	<b>2.363(3)</b>
Eu1-O2	2.420(3)
Eu1-O3	2.326(4)
Eu1-O4	2.367(3)
Eu1-O5	2.409(4)
Eu1-O6	2.384(3)
Eu1-O7	2.458(4)
Eu1-O8	2.577(9)
O1-C1	1.287(4)
O2-C10	1.273(5)
O3-C15	1.260(7)
O4-C20	1.273(6)
O5-C34	1.274(4)
O6-C29	1.278(6)
C1-C6	1.402(7)
C6-C10	1.417(7)
C15-C21	1.420(9)
C20-C21	1.410(8)
C29-C35	1.402(9)
C34-C35	1.406(7)
Ángulos de enlace	°
O1-Eu1-O2	71.0(1)
O1-Eu1-O3	115.0(1)
O1-Eu1-O4	80.7(1)
O1-Eu1-O5	146.4(1)
O1-Eu1-O6	135.1(1)
O1-Eu1-O7	80.4(1)
O1-Eu1-O8	62.5(2)
O2-Eu1-O3	78.0(1)
O2-Eu1-O4	124.2(1)
O2-Eu1-O5	80.3(1)
O2-Eu1-O6	150.9(1)
O2-Eu1-O7	74.4(1)
O2-Eu1-O8	126.4(2)
O3-Eu1-O4	72.1(1)
O3-Eu1-O5	73.9(1)
O3-Eu1-O6	96.1(1)
O3-Eu1-O7	141.4(1)
O3-Eu1-O8	145.3(2)
O4-Eu1-O5	131.2(1)
O4-Eu1-O6	79.2(1)
O4-Eu1-O7	146.4(1)
O4-Eu1-O8	73.5(2)
O5-Eu1-O6	70.8(1)
O5-E1-O7	75.3(1)
O5-Eu1-O8	129.1(2)
O6-Eu1-O7	95.2(1)
O6-Eu1-O8	73.4(2)
O7-Eu1-O8	73.2(2)
Eu1-O1-C1	141.3(3)
Eu1-O2-C10	133.7(3)

<b>Eu1-O3-C15</b>	141.1(4)
<b>Eu1-O4-C20</b>	132.8(3)
<b>Eu1-O5-C34</b>	130.1(3)
<b>Eu1-O6-C29</b>	138.7(3)
<b>Eu1-O8-C43</b>	133.7(9)
<b>Ángulos de torsión</b>	°
<b>Eu1-O1-C1-C2</b>	-179.8(3)
<b>Eu1-O1-C1-C6</b>	0.1(8)
<b>Eu1-O2-C10-C6</b>	-2.6(8)
<b>Eu1-O2-C10-C9</b>	178.4(3)
<b>Eu1-O3-C15-C16</b>	172.1(4)
<b>Eu1-O3-C15-C21</b>	-4.4(9)
<b>Eu1-O4-C20-C21</b>	13.7(8)
<b>Eu1-O4-C20-C24</b>	-165.4(3)
<b>Eu1-O5-C34-C35</b>	28.3(7)
<b>Eu1-O5-C34-C38</b>	-153.1(4)
<b>Eu1-O6-C29-C30</b>	170.2(3)
<b>Eu1-O6-C29-C35</b>	-8.4(8)
<b>O7-Eu1-O1-C1</b>	-78.0(5)
<b>O7-Eu1-O2-C10</b>	87.5(4)
<b>O7-Eu1-O3-C15</b>	-177.0(5)
<b>O7-Eu1-O4-C20</b>	173.5(4)
<b>O7-Eu1-O5-C34</b>	-128.9(4)
<b>O7-Eu1-O6-C29</b>	92.6(5)
<b>O7-Eu1-O8-C43</b>	170(1)

Tabla 5. Distancias de enlace [Å] y ángulos de enlace y torsión [°] selectos.

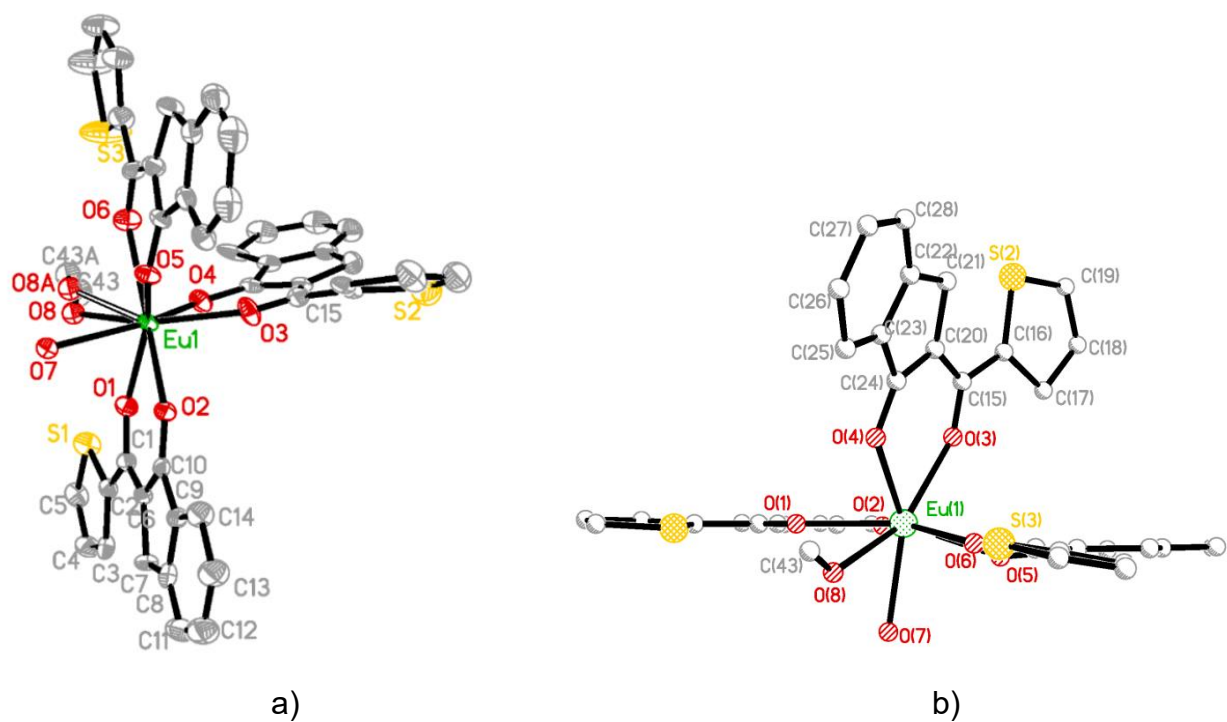


Figura 34. Estructura molecular del monómero de  $[\text{Eu}(\text{L}_3)\text{MeOH}(\text{H}_2\text{O})]_2$  (3). Elipsoides dibujadas al 50% de la probabilidad a).

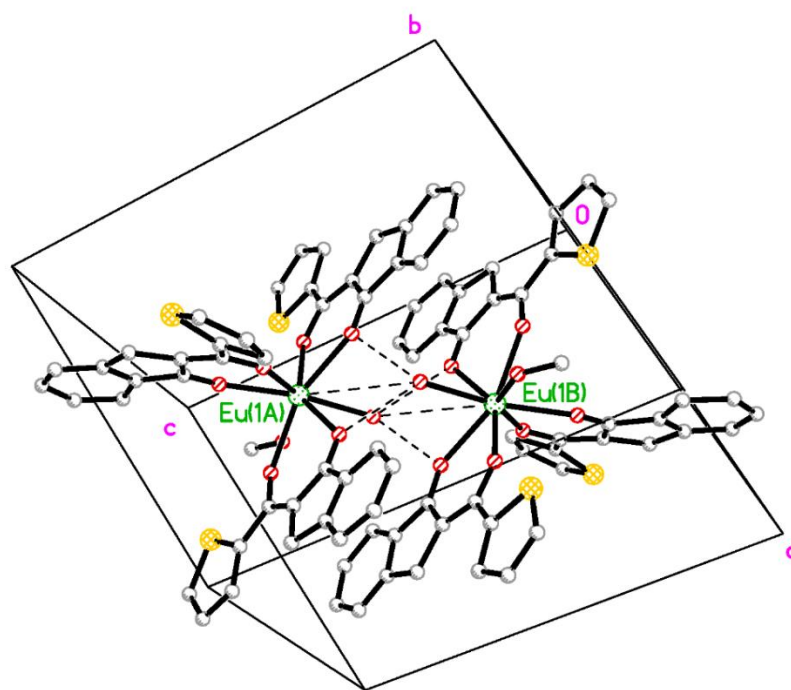


Figura 35. Estructura dímero (celda unitaria) del complejo de  $\text{Eu}(\text{III})$  (3).

La celda unidad está compuesta por esta estructura dimérica, con los átomos Eu1A y Eu1B puenteados mediante dos moléculas de agua. La formación de este dímero explica la disposición observada de los ligandos alrededor del centro metálico. Por otra parte esta estructura tiene congruencia con el fragmento dimérico encontrado en espectrometría ESI y el número de moléculas de agua de coordinación determinadas en el análisis termogravimétrico, que para toda la serie es dos. Además, se podría explicar el hecho de que el número de moléculas de agua encontradas por molécula sea igual que en los complejos con F, ya que la formación del dímero bloquea posiciones de coordinación. Considerando que las interacciones de los iones lantánidos son primordialmente de tipo electrostática y que la geometría de los complejos  $\text{Ln}^{3+}$  está determinada principalmente por factores estéricos [27], se puede pensar que toda la serie de compuestos  $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  podría presentar el mismo arreglo dimérico que el complejo de europio (3) [1]. Por otro lado, si asumimos que el comportamiento dimérico prevalece en disolución, se podría explicar la disminución de la luminiscencia observada en disolución para la serie de complejos lantánidos en comparación con los que contienen fenantrolina. Esta disminución podría deberse al proceso de transferencia de energía de un ion a otro adyacente denominado *cross relaxation* [43, 68], en adición al que la sola presencia del agua coordinada ya puede provocar.

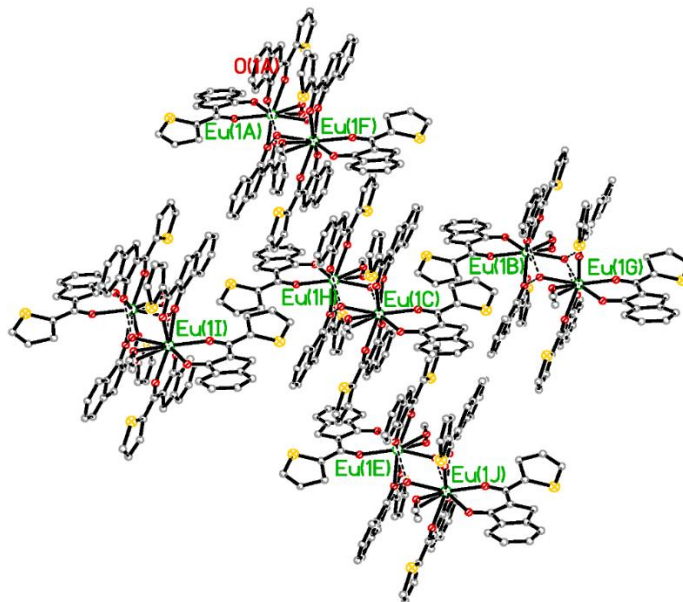


Figura 36. Red cristalina del complejo  $[\text{Eu}(\text{L}_3)\text{MeOH}(\text{H}_2\text{O})]_2$  (3).

## 4.8. Fotoluminiscencia en estado sólido

Con el propósito de tener un conocimiento más completo del comportamiento de las propiedades luminiscentes de los compuestos sintetizados, de manera adicional a los estudios en solución, se realizaron experimentos de fotoluminiscencia en estado sólido. Todos los experimentos se realizaron usando un láser He-Ne de 632.8 nm a temperatura ambiente.

Se encontró que el ligante LH por sí solo exhibe importantes propiedades luminiscentes, Figura 38. Bajo la excitación de este láser, el ligante presenta una banda de emisión muy amplia con un máximo en  $\lambda=675$  nm.

Los estudios de fotoluminiscencia en estado sólido demuestran que todos los complejos obtenidos exhiben propiedades luminiscentes. Para los complejos con el ión La(III) (1 y 6) se observa, como es de esperarse, emisión únicamente atribuida al ligante, como ejemplo de esto se presenta la emisión del complejos  $\text{LaL}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (1) en la Figura 37. Debido a la intensa emisión del ligante en el intervalo de 500 a 800 nm, las emisiones tanto para los complejos con Eu(III) (3 y 8) y Tb(III) (4 y 9) son imposibles de apreciar, ya que las emisiones características de estos dos iones lantánidos están justamente dentro de este intervalo, obteniendo espectros con perfiles muy similares a los del ligante.

Se lograron observar las emisiones correspondientes a los iones lantánidos para los complejos de Nd(III) (2 y 7) e Yb(III) (5 y 10), cuyos iones emiten en el cercano infrarrojo, por lo que la intensa emisión del ligante no es impedimento para la apreciación de sus señales, Figura 37 y Figura 38.

Los compuestos con Yb(III) (5 y 10) muestran una emisión en  $\lambda=976$  nm, que es atribuida a la transición electrónica  $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ , lo cual concuerda con los reportes en la literatura para complejos de Yb(III) [71,72]. Por otro lado, los complejos de Nd(III) (2 y 7) presentan las dos señales típicas para compuestos con el ión Nd(III), atribuidas a las transiciones:  $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$  [876nm (complejo 2) y 875nm (complejo 7)] y  $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$  [1052nm (complejo 2) y 1056nm (complejo 7)]. Además de estas dos señales se puede apreciar que los complejos de  $\text{Nd}^{3+}$  aquí estudiados presentan una tercera emisión en 805 y 803nm para los complejos (2) y (7) respectivamente; esta emisión ha sido asignada a la transición  $^4\text{F}_{5/2}, ^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ . Cabe mencionar que esta transición no es comúnmente permitida y

observada en compuestos de coordinación con Nd(III) y que hasta este momento es escasamente reportada en compuestos de coordinación<sup>[68]</sup> y otros tipos de sistemas [61,62].

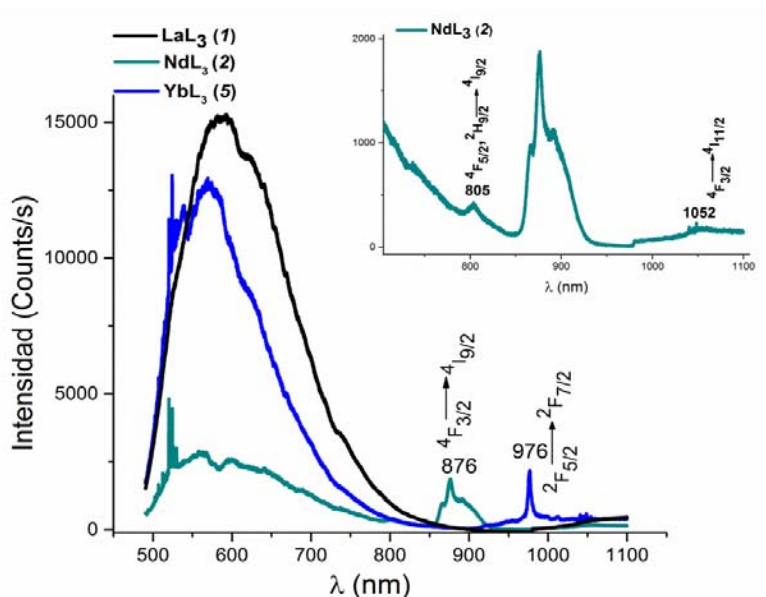


Figura 37. Fotoluminiscencia en estado sólido de los complejos LaL<sub>3</sub> (1), NdL<sub>3</sub> (2) e YbL<sub>3</sub> (5).

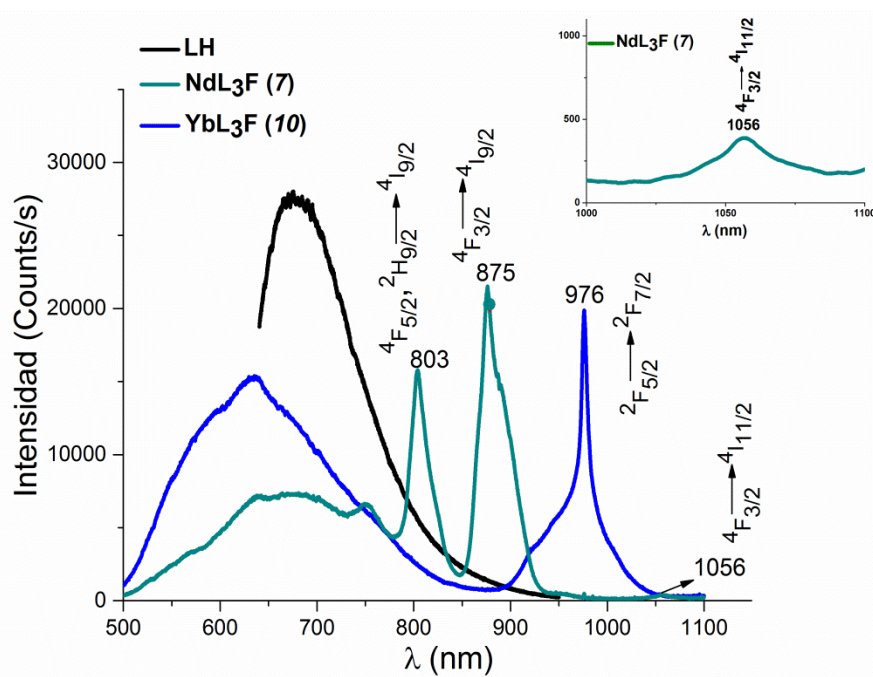


Figura 38. Fotoluminiscencia en estado sólido de los complejos LH, NdL<sub>3</sub>F (2) e YbL<sub>3</sub>F(5).

En los espectros de fotoluminiscencia obtenidos, se puede apreciar de forma general que los complejos con Nd e Yb de la serie  $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  presentan señales evidentemente menos nítidas e intensas que las que se observan en los compuestos con estos mismos iones en la serie  $\text{LnL}_3\text{F} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Este puede ser un indicio de que las propiedades luminiscentes mejoran al incorporar el ligante auxiliar F, permitiendo que las emisiones de los iones lantánidos mejoren. El efecto de la incorporación de F, al igual que el uso de L como sensibilizador de iones lantánidos, será analizado mediante la determinación de los rendimientos cuánticos de emisión ( $\Phi_e$ ) y tiempos de vida de luminiscencia ( $\tau$ ) en disolución, los cuales se presentan en las secciones correspondientes a los estudios de luminiscencia en solución.

Es importante mencionar que la mayoría de las emisiones encontradas en los estudios de fotoluminiscencia en estado sólido también están presentes en disolución.

#### **4.9. Espectroscopia electrónica de absorción UV-visible**

Los espectros de absorción de ambas series de complejos presentan dos máximos de absorción. Para ambas series el segundo máximo en  $\lambda=378$  nm, con la misma forma que el ligante LH. Por otro lado, el primer máximo alrededor de 260 nm varía de intensidad y ligeramente en forma entre las dos series. Para los complejos  $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  se observa un máximo en 260 nm, similar al observado en el ligante LH, Figura 39; mientras que para los complejos de la serie  $\text{LnL}_3\text{F} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  se observa que el máximo alrededor de 265 nm aumenta de intensidad de forma importante, debido a la incorporación de F, Figura 40.

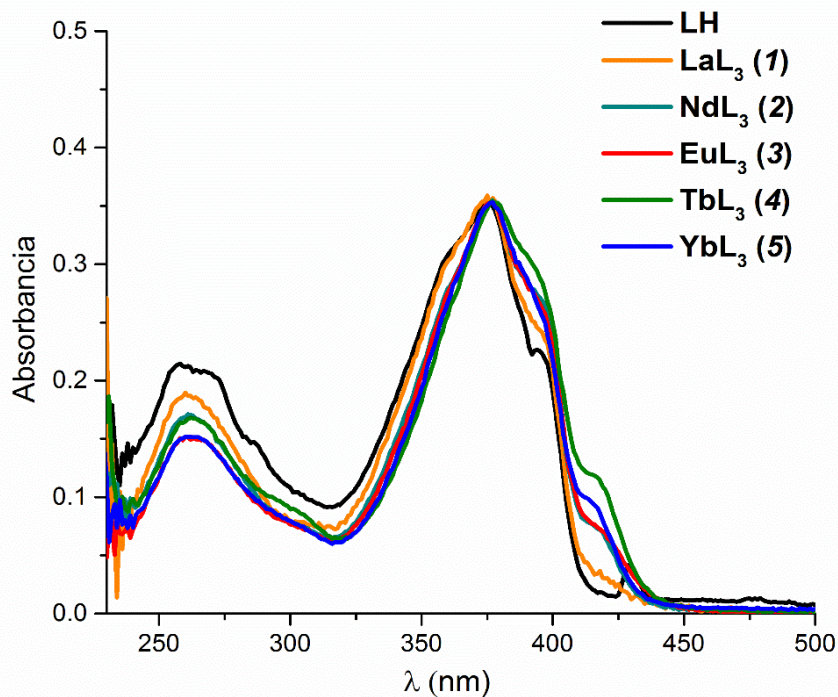


Figura 39. Espectros de absorción en la región UV-visible de los complejos de la serie  $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (1-5) y el ligante LH (normalizados,  $10^{-6}$  M).

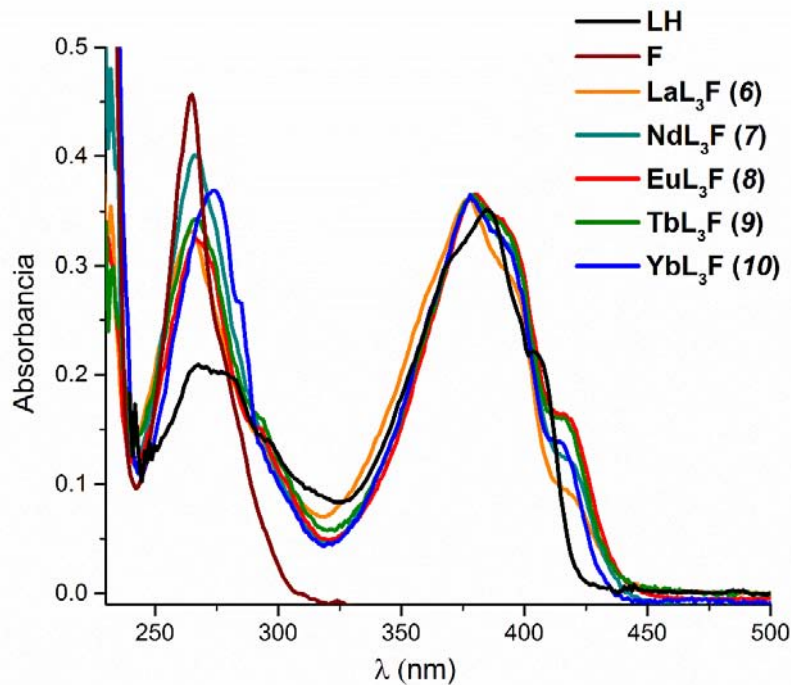


Figura 40. Espectros de absorción en la región UV-visible de los complejos de la serie  $\text{LnL}_3\text{F} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (6-10) y los ligantes LH y F, (normalizados,  $10^{-6}$  M).



Como es de esperar, los espectros de absorción de los complejos y sus respectivos ligantes no cambian significativamente, ya que los iones lantánidos interactúan predominantemente de forma iónica con los ligantes. Además, los iones  $\text{Ln}^{3+}$  suelen absorber poca luz ( $\epsilon \approx 1\text{-}10 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) [36], siendo esta razón por la que se incorporan cromóforos orgánicos como antenas con el fin de mejorar el proceso de absorción (para la mayoría de los cromóforos orgánicos en la región de UV,  $\epsilon \approx 10^4\text{-}10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) [37].

Los coeficientes de absorptividad molar de los ligantes y los complejos se determinaron al medir la absorbancia de cada compuesto a diferentes concentraciones. Según la ley de Lambert-Beer-Bouguer la  $\text{Abs} = \epsilon c l$ , siendo  $l$  la longitud de la celda (1 cm),  $c$  la concentración y  $\epsilon$  el coeficiente de absorptividad molar. Así, al trazar las curvas patrón de absorbancia=f(concentración) para cada longitud de onda, se obtiene una ecuación, en la que  $\epsilon$  corresponde a la pendiente, Figura 41.

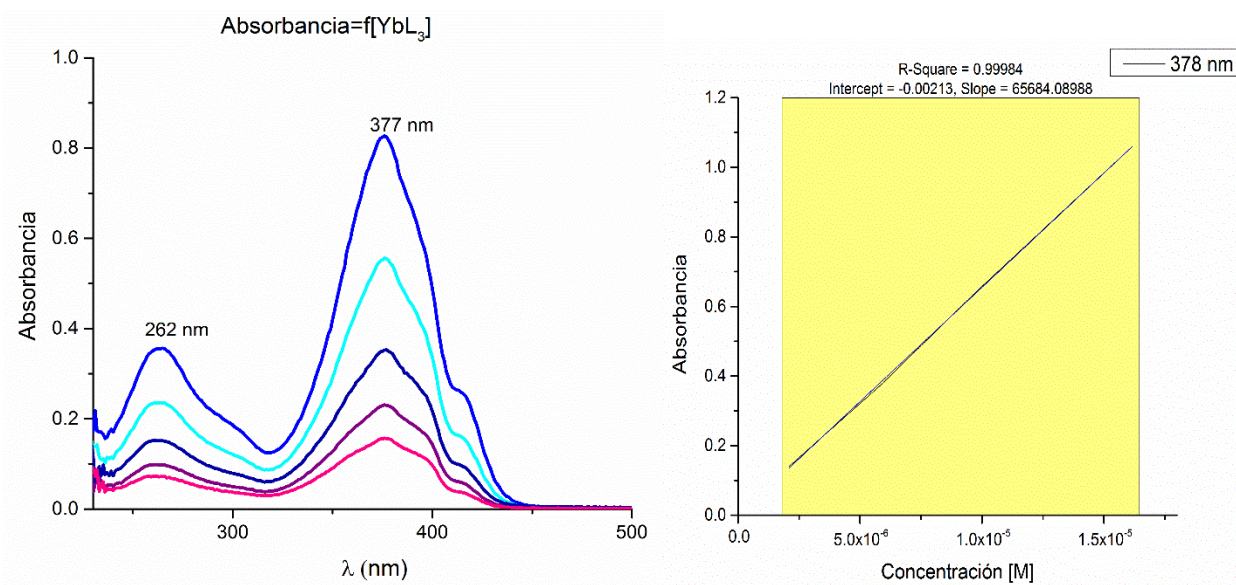


Figura 41. Espectros UV-vis de  $\text{YbL}_3\text{F}$  (10) a diferentes concentraciones (izquierda) y curva patrón a 378 nm (derecha).

En la Tabla 6 se muestran los coeficientes de absorptividad molar para el ligante LH y las dos series de complejos sintetizadas. Se puede apreciar que la incorporación de F provocó que los coeficientes de absorptividad para los dos máximos de absorción, a valores de 265 nm y 378 nm, de esta serie se asemejen más. Por otra parte, en la serie

de complejos sin fenantrolina se observan diferencias significativas entre los valores de los coeficientes para las longitudes de onda 260 nm y 378 nm.

Compuesto	$\epsilon_1$ ( $M^{-1} cm^{-1}$ )	$\epsilon_2$ ( $M^{-1} cm^{-1}$ )
	$\lambda_{(LnL3)}=260$ nm y $\lambda_{(LnL3F)}=265$ nm	$\lambda=378$ nm
LH	6410	12668
LaL <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O (1)	53285	107913
NdL <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O (2)	39326	84241
EuL <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O (3)	65071	146509
TbL <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O (4)	71713	154174
YbL <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O (5)	61220	143667
LaL <sub>3</sub> F·3H <sub>2</sub> O (6)	222984	229878
NdL <sub>3</sub> F·3H <sub>2</sub> O (7)	159447	131875
EuL <sub>3</sub> F·3H <sub>2</sub> O (8)	42119	41405
TbL <sub>3</sub> F·4H <sub>2</sub> O (9)	88658	87280
YbL <sub>3</sub> F·2H <sub>2</sub> O (10)	60184	65684

Tabla 6. Coeficientes de absorptividad molar del ligante y las dos series de complejos lantánidos.

#### 4.10. Estudios de emisión estática

Para estudiar las propiedades luminiscentes de los compuestos en solución se realizaron espectros de emisión para todos los complejos sintetizados en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Como es de esperarse los complejos (1 y 6) de  $\text{La(III)}$  sólo presentan emisión correspondiente al ligante L. Los demás complejos, a excepción de  $\text{YbL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (5) presentan las emisiones características de los iones lantánidos.

A continuación se presentan los espectros de emisión obtenidos para cada uno de los compuestos, en cada espectro se indica la longitud de onda de excitación usada, además de la asignación para la transición observada según el ion  $\text{Ln(III)}$ . La longitud de onda de excitación a la que se presentan los espectros es aquella en la que se obtuvieron las emisiones características de los iones lantánidos y la mejor resolución de éstas. Los espectros presentados se hicieron a concentraciones entre  $10^{-6}$ - $10^{-8}$  M.

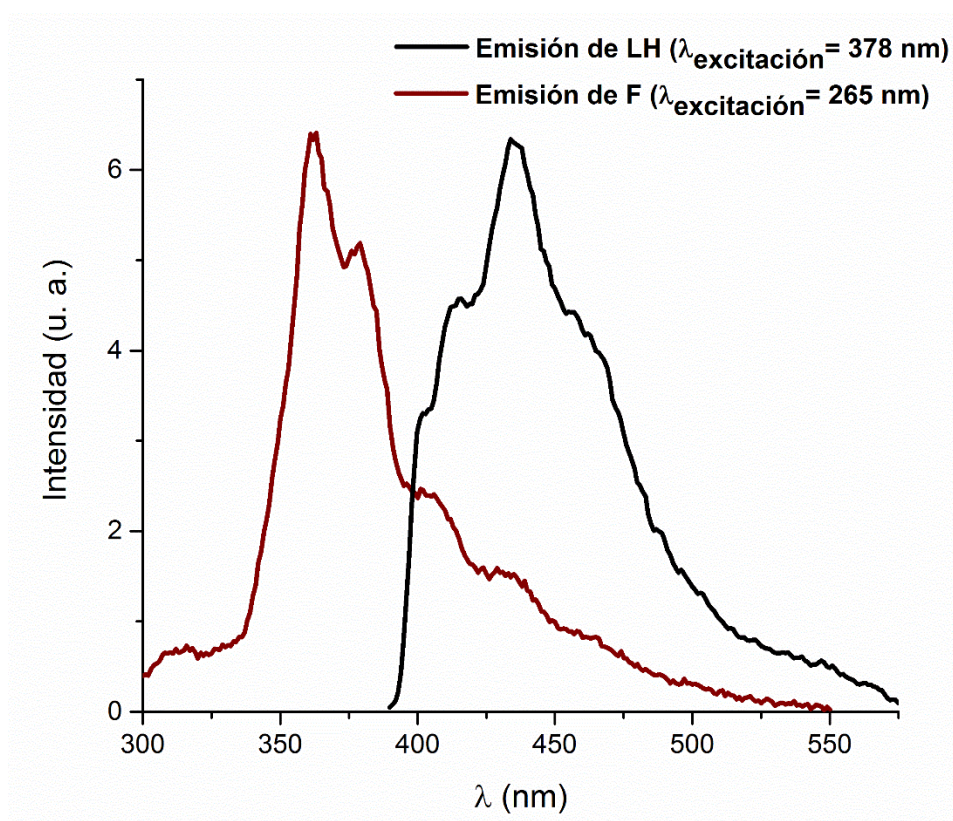


Figura 42. Espectro de emisión de los ligantes LH y F.

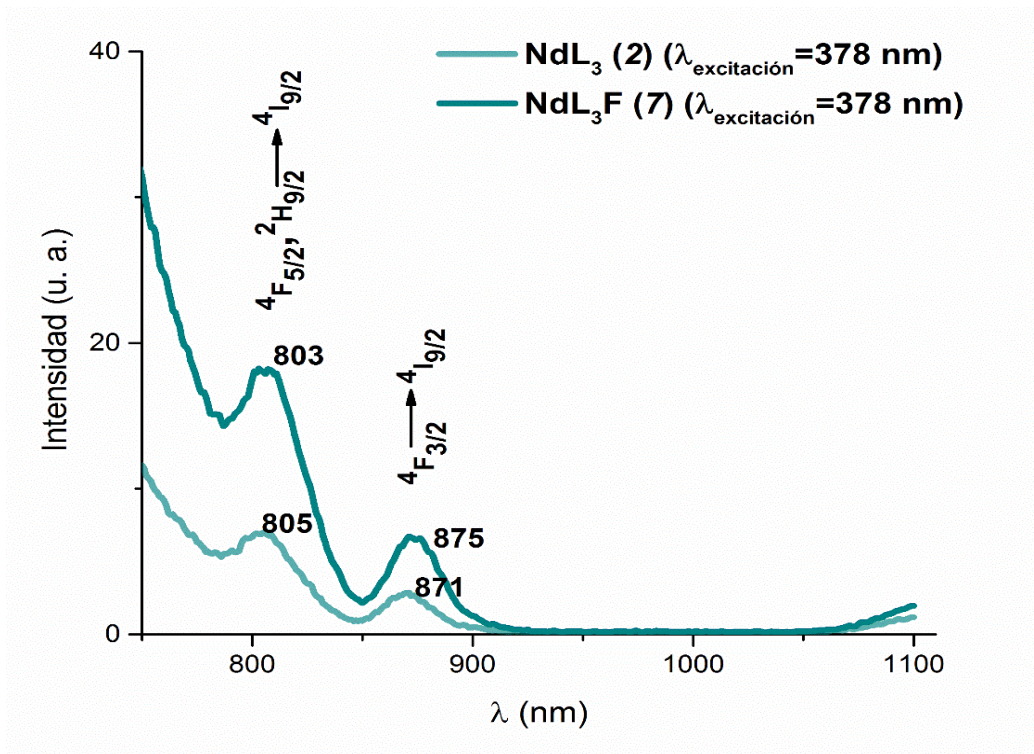


Figura 43. Espectro de emisión de los complejos  $\text{NdL}_3$  (2) y  $\text{NdL}_3\text{F}$  (7), excitando a  $\lambda=378$  nm.

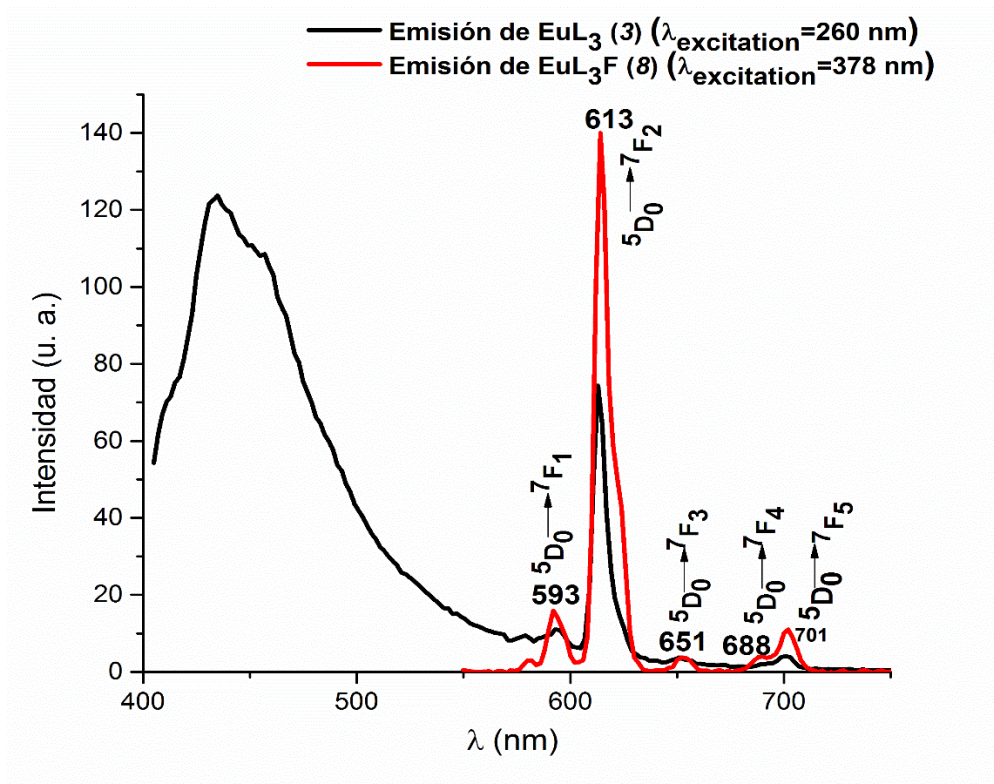


Figura 44. Espectro de emisión de los complejos  $\text{EuL}_3$  (3) y  $\text{EuL}_3\text{F}$  (8).

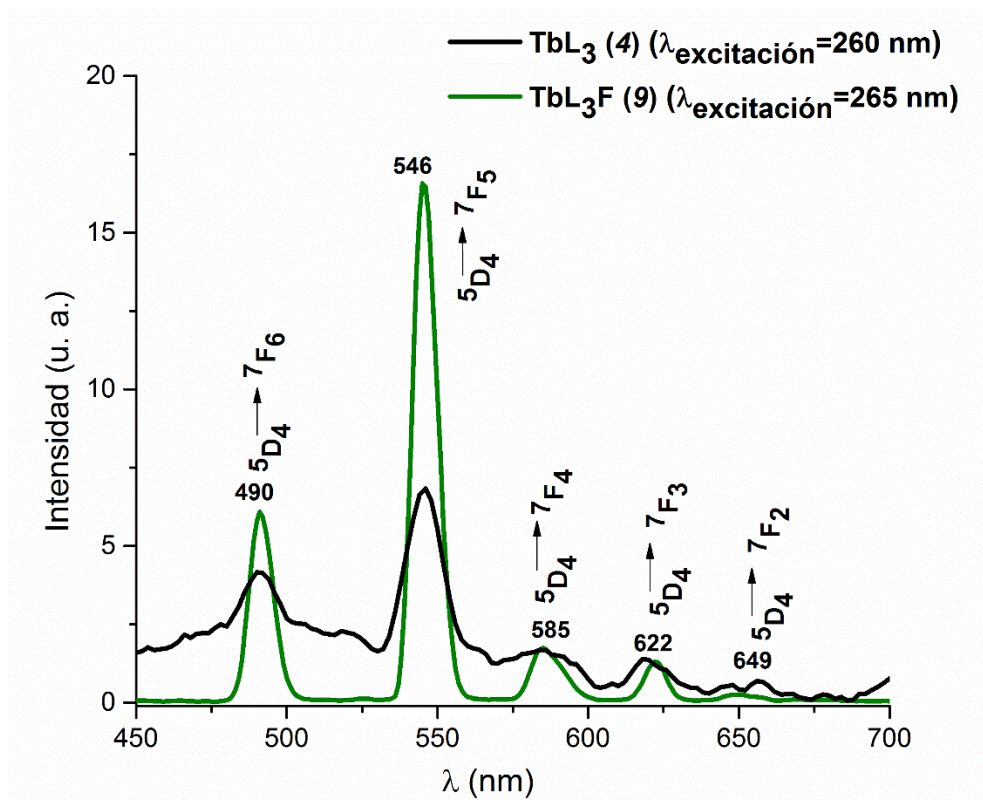


Figura 45. Espectro de emisión de los complejos  $\text{TbL}_3$  (4) y  $\text{TbL}_3\text{F}$  (9).

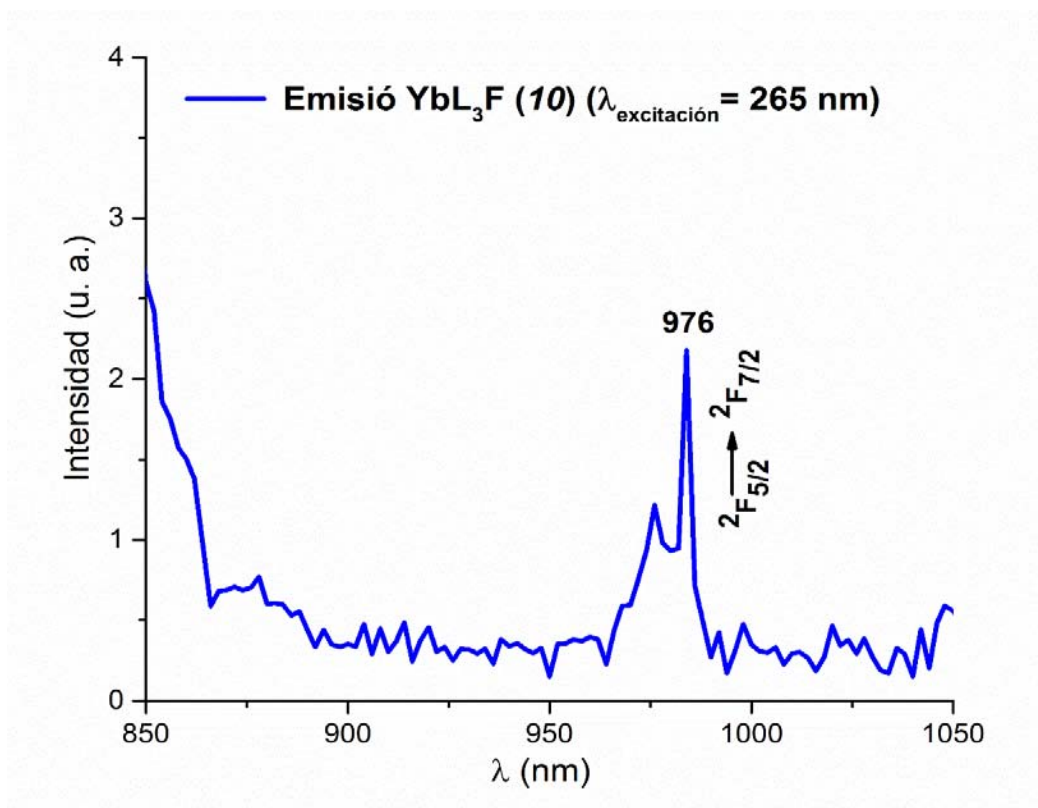


Figura 46. Espectro de emisión del complejo  $\text{YbL}_3\text{F}$  (10), excitando a  $\lambda=265$  nm.

Es importante decir que los complejos de Eu y Tb con el ligante auxiliar F (8 y 9) fueron tomados en el modo fosforescencia del equipo, por lo que no presentan las emisiones de los ligantes como lo hacen todos los demás compuestos, esto solo se debe a que en este modo se obtenían las emisiones más nítidas de los iones. Para mayor claridad en los espectros con Yb(III) y Nd(III) solo se muestra la zona correspondiente a la emisión del ión ya que estos emiten con menor intensidad y en un rango mayor que el ligante.

En los espectros de emisión de los complejos de neodimio se observan dos bandas de emisión propias de Nd(III), Figura 43. Las emisiones en los espectros tomados en solución se encuentran a la misma longitud de onda a la cual se obtuvieron en los experimentos de fotoluminiscencia en estado sólido (sección 4.8. fotoluminiscencia en estado sólido), mientras que la tercera banda encontrada en estado sólido no está presente en solución, la cual posiblemente no pueda ser apreciada ya que se encuentra muy cerca del límite de visibilidad en el fluorímetro. Más adelante, cuando se presenten los espectros de excitación de algunas de las bandas encontradas se discutirá más acerca de las emisiones de los complejos de Nd(III), en especial de la emisión en 803 nm. El complejo de europio  $\text{EuL}_3$  presenta una banda de emisión muy intensa y ancha alrededor de 430 nm que es propia del ligante, además de otras cinco bandas angostas correspondientes todas a las emisiones de Eu(III), Figura 44. Por otra parte el espectro de emisión con Eu(III) para el compuesto que tiene como antena auxiliar F, solo presenta las cinco bandas intensas y angostas correspondientes a las transiciones de Eu(III) en un rango de 590 a 701 nm. Que la transición a  $^7\text{F}_2$  sea muy intensa en comparación a la magnéticamente permitida  $^7\text{F}_1$  refleja la relativa baja simetría del Eu en el complejo. En la Figura 44 esto parece mucho más claro en el espectro rojo, que es el complejo que tiene el ligante auxiliar fenantrolina.

De igual forma que  $\text{EuL}_3\text{F}$ , los complejos  $\text{TbL}_3$  (4) y  $\text{TbL}_3\text{F}$  (9) no exhibe la emisión de los ligantes. En el espectro de los compuestos 4 y 9 solo se aprecian cinco bandas angostas correspondientes a las transiciones de Tb(III), Figura 45. Por último, el espectro de emisión del complejo  $\text{YbL}_3\text{F}$  (9), Figura 46, presenta una sola banda en 976 nm, también encontrada en estado sólido, la cual es característica tanto en rango de emisión como en forma para la emisión de Yb(III).

Las bandas encontradas para los iones con emisiones en el cercano infrarrojo son menos evidentes que las de otros iones lantánidos estudiados y a diferencia de los demás complejos su observación requirió incrementar la intensidad de la lámpara y slits del fluorímetro.

A manera de comprobar que las bandas de emisión observadas realmente son propias de los complejos formados, se realizaron espectros de excitación detectando a la longitud de onda de la banda de emisión observada. Así, si la emisión observada es originada por el compuesto analizado, el espectro de excitación deberá reproducir el espectro de absorción solo con ligeras diferencias. Los espectros de excitación de los compuestos obtenidos se realizaron para cada banda de emisión encontrada, estos espectros concuerdan con los espectros de absorción obtenidos para cada complejo. A continuación y a manera de ejemplo se muestran algunos de los espectros de excitación obtenidos. Se observa un ligero corrimiento del espectro de excitación con respecto al de absorción, Figuras 47 y 48; lo cual puede deberse a que el proceso de transferencia de energía de la antena al centro metálico no es totalmente eficiente. Sin embargo, es evidente el parecido entre ambos espectros.

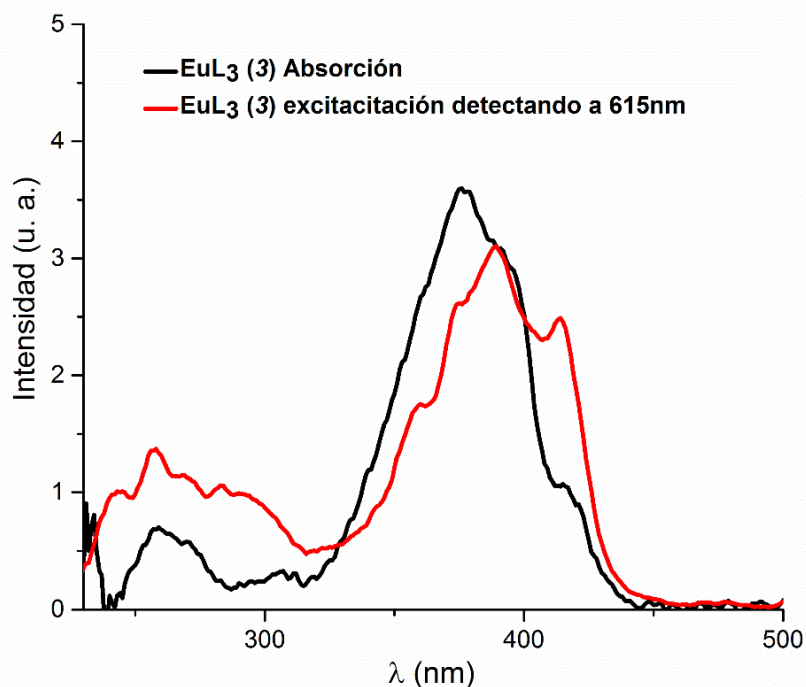


Figura 47. Espectros de excitación y absorción normalizada de los complejos EuL<sub>3</sub>(3)

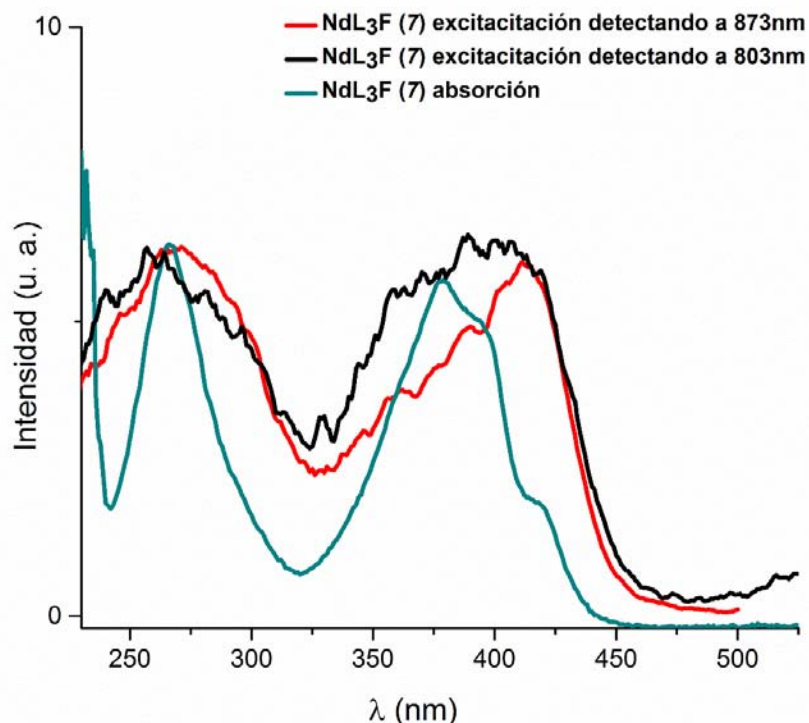


Figura 48. Espectros de excitación y absorción normalizada del compuesto  $\text{NdL}_3\text{F}$  (7) detectando a la longitud de onda de las dos bandas de emisión encontradas.

Para los complejos  $\text{NdL}_3$  (3) y  $\text{NdL}_3\text{F}$  (7) se encontraron dos bandas de emisión, una a 803 nm, y otra en 873 nm, que están presentes también en los espectros de fotoluminiscencia en estado sólido. Es importante analizar el hecho de que la mayoría de la literatura para compuestos de coordinación con  $\text{Nd(III)}$  hasta el momento reporta únicamente dos bandas de emisión en este intervalo del espectro, la primera alrededor de 870 nm (asignada a la transición  $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ ) y la segunda entre 1050-1100 nm (asignada a la transición  $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ ). Estas dos bandas se observan en los compuestos sintetizados en el estado sólido, pero en solución solo está presente  $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ . La tercera banda observada en 803 nm, aparece tanto en solución como en estado sólido en las dos series de complejos. En la literatura se encontró que esta banda es escasamente reportada y los informes que existen corresponden a estudios de complejos moleculares en disolventes deuterados <sup>[69]</sup> u otro tipo de sistemas, como en vidrios de fluorotelurita<sup>[61]</sup> y nanocristales de  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$  codopados con  $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  <sup>[62]</sup> pero no precisamente en compuestos de coordinación. En la Figura 49 se presenta un diagrama



de energía de los niveles electrónicos de Nd(III), en el que se observa que la emisión de 803 nm corresponde a la transición  ${}^4F_{3/2}, {}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$

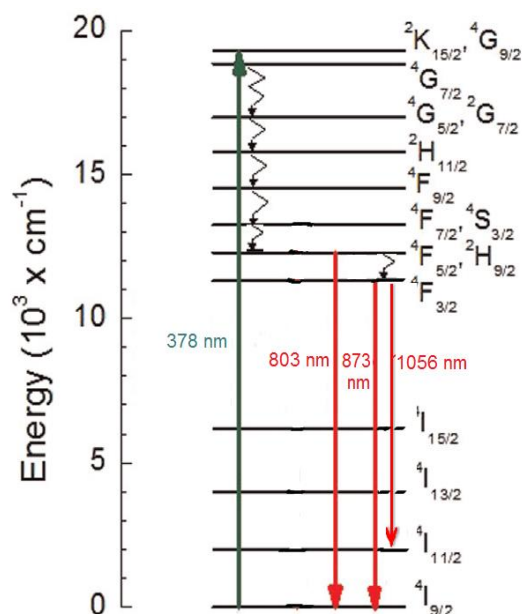


Figura 49. Diagrama de energía de los niveles electrónicos de Nd(III), tomado de [61] (se han cambiado las longitudes de excitación y emisión con el fin de ilustrar mejor la emisión observada en este trabajo).

Esta transición puede deberse a un efecto en el desdoblamiento de los niveles causado por el ligante LH, no por F ya que en el complejo  $\text{NdL}_3$  también se observa. Como se mencionó anteriormente en el análisis de los momentos magnéticos, los efectos de campo cristalino de los ligantes pueden ser determinantes para observar algunas transiciones de los iones lantánidos que comúnmente no son permitidas y por lo tanto no observadas. Justo esta transición podría dar oportunidad a que estos dos complejos tuvieran alguna aplicación interesante y tal vez no explorada en compuestos de coordinación con Nd(III).

Por otra parte, dos eventos importantes observados en las series  $\text{LnL}_3$  y  $\text{LnL}_3\text{F}$  sugieren que la incorporación de F como antena auxiliar promueve la luminiscencia de los complejos lantánidos. El primero es que el complejo  $\text{YbL}_3$  no emite en solución y presenta una emisión a penas apreciable en estado sólido; el segundo es respecto a los complejos de la serie  $\text{LnL}_3$  que presentan emisiones (3-5) ya que estas son de menor intensidad que las que presentan sus compuestos análogos con 1,10-fenantrolina.

## Rendimientos cuánticos de emisión ( $\Phi_e$ )

El rendimiento cuántico de emisión es una de las medidas para determinar la eficiencia de un proceso de emisión y se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$\Phi_{e(X)} = \left(\frac{A_S}{A_X}\right) \left(\frac{F_X}{F_S}\right) \left(\frac{n_X}{n_S}\right)^2 \Phi_{e(S)} \quad \text{Ecuación 4}$$

A es la absorbancia a la longitud de onda de excitación,  $F$  es el área bajo la curva de la señal de emisión (expresado en número de fotones) y  $n$  es el índice de refracción de los disolventes usados. Los subíndices S y X denotan el estándar y la molécula a medir respectivamente.  $\Phi_{e(S)}$  es el rendimiento cuántico del estándar. [40]

En este caso los rendimientos se determinaron usando como estándar Rodamina 6G. Está presenta un máximos de absorción en 260 nm y 350 nm, una banda de emisión en un rango de 500 a 700 nm y tiene un rendimiento cuántico de emisión en metanol de 0.93. Los experimentos se llevaron a cabo en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , la longitud de onda de excitación fue 265 o 378 nm, según el compuesto. La Tabla 8 muestra los resultados de los rendimientos cuánticos de emisión de los compuestos sintetizados.

Compuesto	$\Phi_e$ (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	Compuesto reportado	$\Phi_e$
<b>NdL<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O (2)</b>	0.0003	Nd(q) <sub>3</sub> <sup>[69]</sup> (DMSO-d <sub>6</sub> )	0.004
<b>NdL<sub>3</sub>F·3H<sub>2</sub>O (7)</b>	0.0008	[Zn <sub>2</sub> Nd(L) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> ] <sup>[76]</sup>	0.0041
		[ZnNd(L) <sub>2</sub> Cl(DMF)] <sup>[76]</sup>	0.0046
		(CH <sub>3</sub> CN ambos)	
<b>EuL<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O (3)</b>	0.0131	Eu[1] pH=4 (H <sub>2</sub> O) <sup>[70]</sup>	0.011
		Eu[2] pH=10 (H <sub>2</sub> O) <sup>[70]</sup>	0.0039
<b>EuL<sub>3</sub>F·3H<sub>2</sub>O (8)</b>	0.0682	Eu(tta) <sub>3</sub> dmphen <sup>[15]</sup> (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	0.34
		[Eu(acac) <sub>3</sub> L <sup>3</sup> ] <sup>[67]</sup> (MeOH)	0.00012
<b>TbL<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O (4)</b>	0.009	Tb[1] pH=4 (H <sub>2</sub> O) <sup>[70]</sup>	0.0017
		Tb[2] pH=10 (H <sub>2</sub> O) <sup>[70]</sup>	0.035
<b>TbL<sub>3</sub>F·4H<sub>2</sub>O (9)</b>	0.0295	[Tb(acac) <sub>3</sub> L <sup>1</sup> ] <sup>[67]</sup> (MeOH)	0.006
<b>YbL<sub>3</sub>F·2H<sub>2</sub>O (10)</b>	3x10 <sup>-5</sup> <10 <sup>-4</sup> *	Película de PMMA con 10% de [Yb(tta) <sub>3</sub> DFQZ] <sup>[71]</sup>	0.007

Tabla 7. Rendimientos cuánticos de emisión de los complejos con lantánidos.

\*Valor menor al límite de detección del equipo.

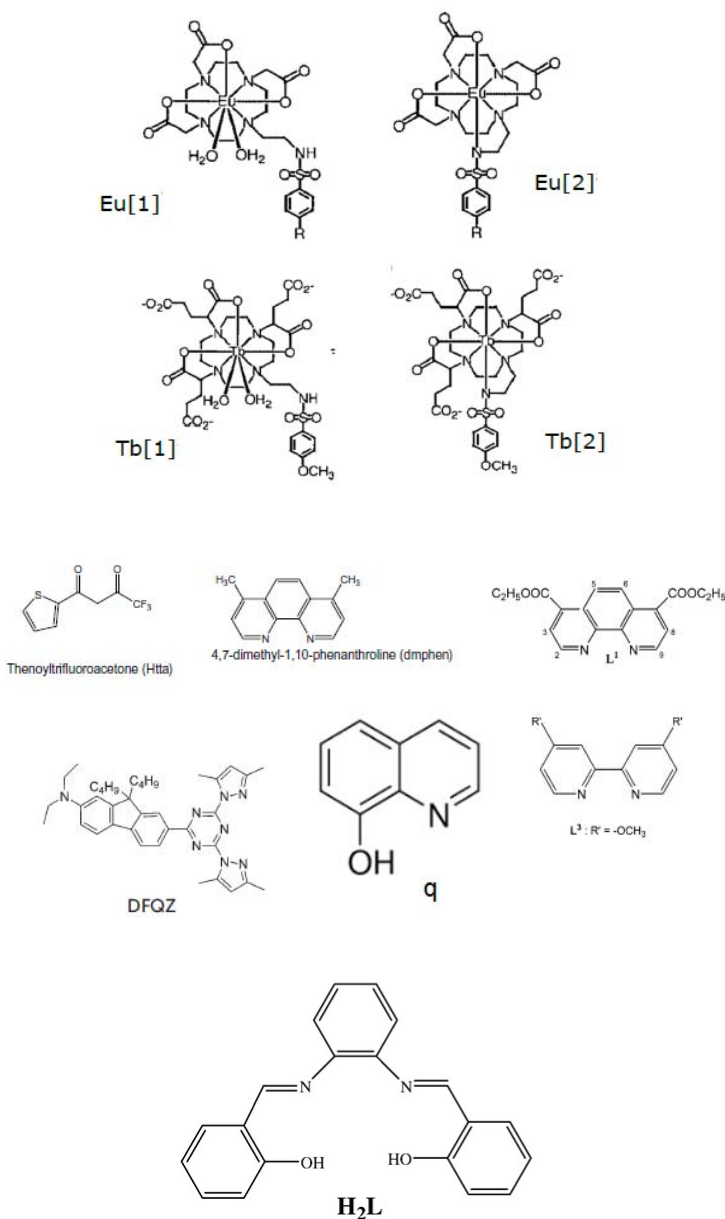


Figura 50. Ligantes y compuestos de la Tabla 7.

Con los resultados de los rendimientos cuánticos de emisión presentados en la Tabla 7, se puede decir que el proceso de emisión mejora considerablemente con la incorporación de F como ligante auxiliar para todos los complejos  $LnL_3F$  en comparación con la serie  $LnL_3$ , lo que coincide con las observaciones respecto a las intensidades de los espectros de emisión antes expuestas. También se puede notar que los complejos de europio son los que presentan mayor luminiscencia comparado con los demás

compuestos en cada serie, mientras que los complejos con neodimio e iterbio presentan los rendimientos de emisión más bajos para las series  $\text{LnL}_3$  y  $\text{LnL}_3\text{F}$  respectivamente.

Al comparar los compuestos sintetizados con otros complejos ya reportados, se puede observar que los complejos aquí reportados presentan valores menores de rendimiento cuántico de emisión para neodimio e iterbio. Cabe mencionar que los complejos de Nd(III) reportan estudios de luminiscencia en DMSO- $d_6$ , lo que suele mejorar los resultados de rendimiento al evitar la desactivación por transferencia de energía a modos vibracionales del disolvente. Por otra parte, los complejos de Eu y Tb presentan rendimientos cuánticos más grandes que los reportados; en especial  $\text{EuL}_3\text{F}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (8) y  $\text{TbL}_3\text{F}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (9) exhiben valores muy superiores comparados con otros compuestos.

Como ya se mencionó en el capítulo de antecedentes, pueden existir muchos procesos que provoquen la desactivación o disminuyan la luminiscencia de los compuestos con lantánidos. Una de las explicaciones podría ser que la diferencia entre los niveles electrónicos del estado triplete y el estado excitado del ion Ln(III) no sea la adecuada para que el proceso de transferencia de energía sea óptimo, ya que estudios con los iones Tb e Eu(III), realizados por Letva *et al* <sup>[39]</sup>, sugieren que el rendimiento cuántico de emisión obtenido está relacionado con esta diferencia de energía (ver sección 2.2.2.1.B efecto antena y emisión radiativa, para más detalles). Para conocer la influencia de este fenómeno en los compuestos, sería necesario recurrir a técnicas de espectroscopia láser con el objetivo de estudiar los mecanismos de transferencia de energía.

Por otro lado, se puede tener certeza (por los estudios de AE, TGA, espectrometría de masas) que existen moléculas de agua en la esfera de coordinación de los iones lantánidos, lo que en cierto grado desactiva las propiedades luminiscentes de estos debido a la transferencia de energía de forma no radiativa a los modos vibracionales -OH de las moléculas de agua o disolvente coordinadas.

Adicionalmente, considerando que los complejos de la serie  $\text{LnL}_3$  presenten estructuras análogas al complejo dimérico de Eu (3), la formación de la estructura dimérica puenteadada a través de las dos moléculas de agua provoca que exista cercanía entre dos iones Ln(III) ocasionando la desactivación de las propiedades luminiscentes por la

interacción de los dos iones, fenómeno *cross relaxation*, como Takana e Ishibashi<sup>[68]</sup> han explicado al analizar la desactivación y atenuación de la luminiscencia en Eu(III) y Tb(III) por la formación de complejos dinucleares. Este hecho también explicaría que al incorporar a F como antena, los rendimientos e intensidad de la emisión aumenten por la destrucción del dímero.

#### 4.11. Estudios de emisión dinámica

El rendimiento cuántico de emisión no es el único parámetro que determina si un proceso de emisión es eficiente o no, otra cuantificación importante, y que debe de reportarse junto con el rendimiento, es el tiempo de duración o vida de la emisión ( $\tau$ ).

A continuación se presentan los resultados de emisión en un periodo de tiempo con el fin de conocer el tiempo de vida de la emisión ( $\tau$ ) de los complejos que presentan luminiscencia en solución. Los experimentos se realizaron excitando a longitudes onda de 265 y 378 nm, detectando a cada una de las emisiones, con un tiempo de retraso de 0.01 ms por un periodo de 50 ms para los espectros tomados en modo fluorescencia y 0.1 ms de retraso en un periodo de 5 ms para los experimentos tomados en modo fosforescencia.

Las curvas de decaimiento de luminiscencia son de tipo exponencial (Ecuación 5), siguiendo una cinética de primer orden, por lo que la constante sólo depende del tiempo ( $s^{-1}$ ) y no de la longitud de onda de excitación, detección y concentración.

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

Dónde:  $y$  es la intensidad relativa,  $y_0$  la intensidad relativa a tiempo cero,  $k$  es la constante de decaimiento exponencial y  $\tau$  es el tiempo de decaimiento (ms).

A continuación se presentan las curvas de decaimiento exponencial para los complejos y en la Tabla 8 los valores de  $\tau$  (ms) encontrados mediante la ecuación 5, además se incluyen resultados de tiempos de vida reportados para los compuestos con lo que también se compararon los rendimientos cuánticos en la sección anterior.

Compuesto	$\lambda$ excitación (nm)	$\lambda$ detección (nm)	$\tau$ (ms)	Compuesto reportado	$\tau$ (ms)
<b>NdL<sub>3</sub>F·3H<sub>2</sub>O (7)</b>	265	875	0.0021	Nd(q) <sub>3</sub> <sup>[69]</sup> (DMSO-d <sub>6</sub> )	0.003
		803	0.0013	Zn <sub>2</sub> Nd(L) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> <sup>[76]</sup>	0.0012
				[ZnNd(L)2Cl(DMF)] <sup>[76]</sup> (CH <sub>3</sub> CN ambos)	0.00116
<b>EuL<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O (3)</b>	260	615	0.58	Eu(tta) <sub>3</sub> dmphen <sup>[15]</sup> (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	0.69
<b>EuL<sub>3</sub>F·3H<sub>2</sub>O (8)</b>	265	615	2.04	Eu[1] pH=4 (H <sub>2</sub> O) <sup>[70]</sup>	0.43
				Eu[2] pH=10 (H <sub>2</sub> O) <sup>[70]</sup>	0.7
<b>TbL<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O (4)</b>	260	546	1.7	[Tb(acac) <sub>3</sub> L <sup>1</sup> ] <sup>[67]</sup> (MeOH)	-
<b>TbL<sub>3</sub>F·nH<sub>2</sub>O (9)</b>	265	546	1.22	Tb[1] pH=4 (H <sub>2</sub> O) <sup>[70]</sup>	1.1
				Tb[2] pH=10 (H <sub>2</sub> O) <sup>[70]</sup>	2.2
<b>YbL<sub>3</sub>F·nH<sub>2</sub>O (10)</b>	265	976	2.34	Película de PMMA con 10% de [Yb(tta)3DFQZ] <sup>[71]</sup>	0.018

Tabla 8. Tiempos de vida de emisión de los complejos con lantánidos.

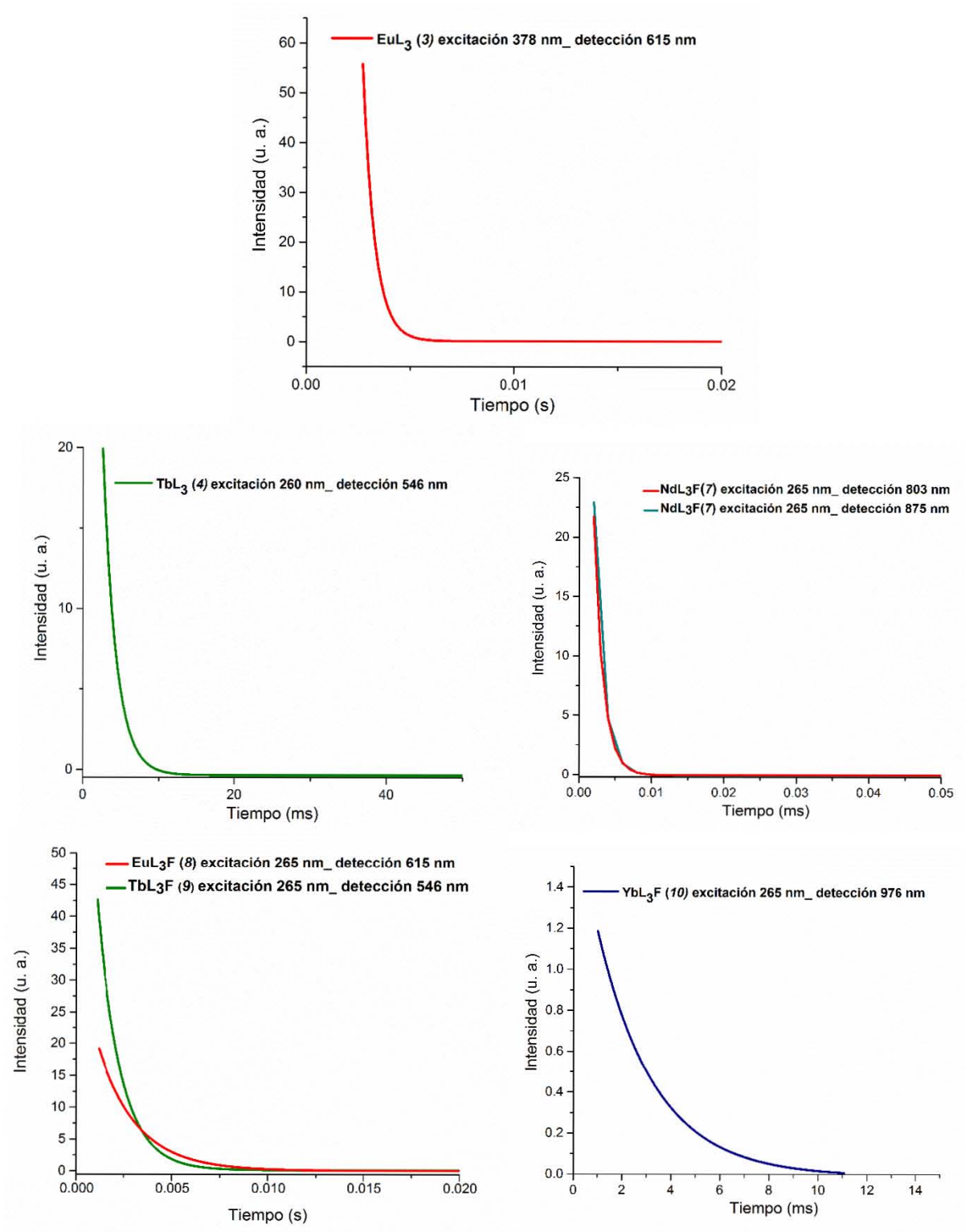


Figura 51. Curvas de decaimiento de luminiscencia de los complejos 3, 4, 7, 8, 9 y 10.



Los tiempos de decaimiento de la luminiscencia encontrados para los complejos de Eu(III) demuestran que el incorporar el ligante auxiliar F incrementa el tiempo de vida en un factor de tres comparado con el complejo  $\text{EuL}_3$ , este comportamiento sigue la misma tendencia que los resultados de rendimiento cuántico para estos complejos. En función de los resultados de decaimiento encontrados, se puede argumentar que ciertamente el complejo de  $\text{EuL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  puede estar decayendo más rápidamente por el fenómeno *cross relaxation*, como explica Takana e Ishibashi<sup>[68]</sup>. Los complejos de Tb(III) muestran un comportamiento opuesto a los encontrados con europio, el tiempo de decaimiento es más grande para el complejo sin F, de tal forma que el incorporar el ligante auxiliar a los trisquelatos con Tb hace que el proceso de luminiscencia sea más intenso pero decaiga más rápidamente. Los resultados de tiempos de vida de la emisión para  $\text{EuL}_3\text{F} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (8) son considerablemente mayores a los reportados en compuestos similares y los empleados como sensores biológicos con los que son comparados. Los tiempos de vida para los complejos de terbio de ambas series están en el rango de los ya reportados.

Para los iones con emisión en el infrarrojo cercano se observa una mejora de los tiempos de vida, ya que los procesos de emisión decaen 100 veces más lento que otros complejos con los iones Yb(III) y Nd(III). Siendo evidente que la incorporación de F es una excelente opción para sensibilizar iones con emisiones en este rango. Cabe mencionar que la emisión de  $\text{NdL}_3$  no fue detectada, esto puede explicarse si la emisión decae tan rápido que no se puede detectar en el equipo empleado para las mediciones. Así, los complejos con emisión en el infrarrojo cercano con el ligante auxiliar F experimentan procesos de emisión que son poco intensos pero decaen muy lentamente a comparación de los complejos análogos que no tienen F, por lo que podrían ser candidatos para algún campo de aplicación de acuerdo con la emisión de cada uno.

Dados los rendimientos y tiempos de vida los complejos con  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Tb}^{3+}$ , principalmente los que contienen F, podrían ser aplicados como fósforos en televisores o dopaje de algún material.

El trabajo aquí presentado no llega a su fin, ya que los compuestos han demostrado tener propiedades y procesos luminiscentes interesantes. Se planea el dopaje de películas delgadas de sulfuros de Cd y Zn, además del estudio de las propiedades

luminiscentes en otros disolventes para observar su eficiencia y posible aplicación en otros campos.

## Capítulo 5.

### Conclusiones

- Se sintetizó y caracterizó el ligante hidroxiti(2-tiofenil)metil-1-indanona (LH).
- Con el ligante LH se prepararon dos series de compuestos de coordinación:  $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{LnL}_3\text{F} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , ( $\text{Ln} = \text{La, Nd, Eu, Tb, Yb}$ ;  $\text{F} = 1, 10\text{-fenanantrolina}$ ).
- Por espectroscopia RMN de  $^1\text{H}$ , IR, Raman y espectrometría de masas se comprobó la coordinación de los ligantes L y F.
- Por análisis termogravimétrico se determinó que todos los compuestos de coordinación de la serie  $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  tienen dos moléculas de agua de coordinación, mientras que los que tienen F coordinan de 1 a 2 moléculas de agua. También se comprobó que L y F coordinan al centro metálico.
- La difracción de rayos X de monocristal del complejo  $\text{EuL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (3) indica que este presenta una estructura dimérica. Los iones  $\text{Eu(III)}$  están enlazados a través de dos puentes de  $\text{H}_2\text{O}$ . Considerando que la geometría de los compuestos de coordinación de los iones lantánidos es determinada por factores estéricos, toda esta serie podría presentar el mismo comportamiento estructural que el encontrado para el complejo  $[\text{Eu}(\text{L}_3)\text{MeOH}(\text{H}_2\text{O})]_2$  (3).
- Los estudios de luminiscencia en solución y estado sólido de las dos series de complejos, a excepción de  $\text{LaL}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (1) y  $\text{LaL}_3\text{F} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (6), demuestran que los compuestos de coordinación formados exhiben emisiones características de cada uno de los iones lantánidos.

- Los complejos con  $\text{Nd}^{3+}$  (2 y 7), en estado sólido y disolución, presentan las transiciones comúnmente observadas para  $\text{Nd}^{3+}$ . Además exhiben una tercera emisión alrededor de 800 nm, asignada a la transición  $^4\text{F}_{3/2}, ^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ , esta es raramente observada y reportada en compuestos de coordinación de este ión.
- Los rendimientos cuánticos de emisión son mayores para los complejos de la serie  $\text{LnL}_3\text{F}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  en comparación con la serie que no tiene F.
- Los tiempos de vida son mayores para los complejos  $\text{LnL}_3\text{F}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  de  $\text{Nd}^{3+}$  (7),  $\text{Eu}^{3+}$  (8) e  $\text{Yb}^{3+}$  (10) comparados con los reportados en la literatura.
- El complejo que presenta una emisión más eficiente, tiempo de vida de emisión y rendimiento cuántico más grandes, es  $\text{EuL}_3\text{F}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (8), que tiene parámetros de emisión considerablemente más grandes que compuestos ya reportados y usado.
- Los complejos con emisión en el NIR presenta rendimientos cuánticos bajos pero emisiones muy largas (tiempos de vida grandes).
- El ligante LH es una antena eficiente para sensibilizar iones lantánidos, además la incorporación de F mejora las propiedades luminiscentes de estos.
- Los complejos de  $\text{Eu}^{3+}$  (3 y 8) podrían ser empleados como agentes de desplazamiento en RMN, ya que en este trabajo se comprobó que estos logran abrir el campo de tal forma que señales amontonadas pueden ser distinguibles.

## Referencias

- [1] Armelao L.; Quici S.; Barigelletti F.; Accorsi G.; Bottaro G.; Cavazzini M.; Tondello E. "Design of luminescent lanthanide complexes: From molecules to highly efficient photo-emitting materials." *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 487–505.
- [2] Yam V. W.-W.; Lo K. K.-W. "Recent advances in utilization of transition metal complexes and lanthanides as diagnostic tools." *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *184*, 157-240
- [3] Bünzli J.-C. G. "Lanthanide-containing luminescent molecular edifices." *J. Alloys Compd.* **2006**, *408-412*, 934-944.
- [4] Werts M. H. V. "Making sense of lanthanide luminescence." *Sci. Prog.* **2005**, *88 (2)*, 101-131.
- [5] Mikami K.; Terada M.; Matsuzawa, H. "'Asymmetric' catalysis by lanthanide complexes." *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3554-3571.
- [6] Aspinall H. C. Chiral "Lanthanide complexes: coordination chemistry and applications." *Chem. Rev.* **2002**, *102 (6)*, 1807-1850.
- [7] Ishikawa N.; Sugita M.; Ishikawa T.; Koshihara S.; Kaizu Y. "Lanthanide double-decker complexes functioning as magnets at the single-molecular level." *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125 (29)*, 8694-8695
- [8] Wehner T.; Mandel K.; Schneider M.; Sextl G.; Müller-Buschbaum K. "Superparamagnetic luminescent MOF@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> composite particles for signal augmentation by magnetic harvesting as potential water detectors." *Appl. Mater. Interfaces.* **2016**, *8 (8)*, 5445-5452.
- [9] Hammell J.; Buttarazzi L.; Huang C.-H.; Morrow J. R. "Eu(III) complexes as anion-responsive luminescent Sensors and paramagnetic chemical exchange saturation transfer agents." *Inorg. Chem.* **20011**, *50*, 4857-4867.
- [10] Døssing A. "Luminescence from lanthanide(3+) ions in solution." *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *8*, 1425-1434.
- [11] Chen W.; Fukuzumi S. "Ligand-dependent ultrasonic-assistant self-assemblies and photophysical properties of lanthanide nicotinic/isonicotinic complexes." *Inorg. Chem.* **2009**, *48 (8)*, 3800-3807.
- [12] Binnermans K. "Lanthanide-based luminescent hybrid materials." *Chem. Rev.* **2009**, *109 (9)*, 4283-4374.

- [13] He P.; Wang H. H.; Liu S. G.; Shi, J. X.; Wang, G.; Gong, M. L. "Visible-light excitable Europium(III) complexes with 2,7-positional substituted carbazole group-containing ligands." *Inorg. Chem.* **2009**, *48* (23), 11382-11387.
- [14] De Silva C. R.; Li J.; Zheng Z.; Corrales L. R. "Correlation of calculated excited-state energies and experimental quantum yields of luminescent Tb(III)  $\beta$ -diketonates." *J. Phys. Chem. A.* **2008**, *112* (20), 4527-4530.
- [15] De Silva C. R.; Maeyer J. R.; Wang R.; Nichol G. S.; Zheng Z. Adducts of Europium  $\beta$ -diketonates with nitrogen *p,p'*-disubstituted bipyridine and phenanthroline ligands: synthesis, structural characterization, and luminescence studies." *Inorg. Chim. Acta.* **2007**, *360* (11), 3543-3552.
- [16] Archer R. D.; Chen H.; Thompson L. C. "Synthesis, characterization, and luminescence of Europium(III) schiff base complexes<sup>1a</sup>" *Inorg. Chem.* **1998**, *37* (8), 2089-2095.
- [17] Chen H.; Archer R. D. Synthesis and characterization of lanthanide(III) (La, Gd, Yb, Y) disalicylidene-1,2-phenylenediamine (H<sub>2</sub>dsp) schiff-base complexes." *Inorg Chem.* **1994**, *33* (23), 5195-5202.
- [18] Trivedi E. R.; Eliseeva S. V.; Jankolovits J.; Olmstead M.M.; Petoud S.; Pecoraro V. L. Highly emitting near-infrared lanthanide "encapsulated sandwich" metallacrown complexes with excitation shifted toward lower energy. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (4), 1526-1534.
- [19] Liu K.; Jia G.; Zheng Y.; Song Y.; Yang M.; Huang Y.; Zhang H.; You H. Room-temperature synthesis and luminescence properties of Eu<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup>-doped La(1,3,5-BTC)(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>. *Inorg. Chem, Commun.* **2009**, *12* (12), 1246-1249.
- [20] Dong H.; Sun L.-D.; Yan C.-H. Basic understanding of the lanthanide related upconversion emissions. *Nanoscale.* **2013**, *5*, 5703-5714
- [21] Lozano-González M.; Sánchez-Vergara M.E.; Álvarez-Bada J. R.; Chávez-Urbe M.I.; Toscano R. A.; Álvarez-Toledano C. Synthesis and optical properties of iron(III) complexes of 2-benzylidene-1-indanone derivative thin films *J. Mater. Chem. C.* **2014**, *2*, 5607-5614.
- [22] Malba M. C. "Synthesis and characterization of lanthanide based luminescent materials." Tesis de Doctorado, Universidad de Venecia Ca' Foscari. Italia, **2012-2013**.
- [23] Zhang J.; Zhou X. "Recent advances in reaction of organolanthanides containing the N-H bonds with unsaturated organic small molecules." *C. R. Chimie.* **2010**, *13*, 633-650.
- [24] Yong S.; Marks T. "Lanthanide-catalyst-mediated tandem double intramolecular hydroalkoxylation/cyclization of dialkynyl." *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 5148-5162.

- [25] Moeller T. "Periodicity and the Lanthanides and Actinides" *J. Chem. Educ.* 1970, 47, 417-423.
- [26] Giesbrecht G. R.; Gordon J. C. "Lanthanide alkylidene and imido complexes." *Dalton Trans.* **2004**, 16, 2387-2393.
- [27] Rizkalla E. N. "Systematics of lanthanide coordination" *Radiochimica Acta.* **1993**, 61(3-4), 181-189.
- [28] Correa-Ascencio M.; Galván-Miranda E. K.; Rascón-Cruz F.; Jiménez-Sandoval O.; Jiménez-Sandoval S. J.; Cea-Olivares R.; Jancik V.; Toscano A. R.; García-Montalvo V. "Lanthanide(III) complexes with 4,5-bis(diphenylphosphino)-1,2,3-triazolate and the Use of 1,10-phenanthroline as auxiliary ligand." *Inorg. Chem.* **2010**, 49 (9), 4109-4116.
- [29] Becquerel J. *Compt. Rend. Hebd. Acad. Sci.* **1906**, 142, 775-779.
- [30] Bethe H., *Physik H.* **1930**, 60, 218.
- [31] Kramers H. A. *Proc. Acad. Sci. Amsterdam.* **1930**, 32, 1176.
- [32] Becquerel J.; *Physik Z.* **1929**, 58, 205.
- [33] Atkins P.; de Paula J. "Química Física." 8ª edición. Editorial Médica Panamericana, Madrid **2006**.
- [34] Görller-Walrand C.; Binnemans K. "Rationalization of crystalfield parametrization." *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths.* **1996** Vol. 23, Chap. 155,121 – 283. Elsevier, Amsterdam.
- [35] Bünzli J.-C.G.; Eliseeva S. V. "Lanthanide luminescence: photophysical, analytical and biological aspects." *Springer Ser Fluoresc.* **2010**, 7, 1-46.
- [36] Sabbatini N.; Guardigli M.; Lehn J.M. "Luminescent lanthanide complexes supramolecular devices as photochemical." *Coord. Chem. Rev.* **1993**, 123, 201-228.
- [37] Montalti M.; Credi A.; Prodi L.; Gandolfi M.T. "Handbook of Photochemistry", 3rd ed., *CRC Press*, Taylor & Francis, Boca Raton, **2006**.
- [38] Moore E. G.; Samuel A. P. S.; Raymond K. N. "From antenna assay: lessons learned in lanthanide luminescence." *Accounts of chemical research.* **2008**, 42(4), 542-552.
- [39] Latva M.; Takalo H.; Mukkala V.-M.; Matachescu C.; Rodríguez-Ubis J. C.; Kankare J. "Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield." *J. Lumin.* **1997**, 75 (2), 149–169.
- [40] Fery-Forgues S.; Lavabre D. "Are fluorescence quantum yields so trick to measure? A demonstration using familiar stationary products." *J. Chem. Educ.* **1999**, 76 (9), 1260-1264.

- [41] Carnall W.T.; Goodman G.L.; Rajnak K.; Rana R. S. "A systematic analysis of the spectra of lanthanides doped into single crystal LaF<sub>3</sub>." *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 3443–3457.
- [42] Layne C. B.; Lowdermilk H.; Weber J. "Multiphonon relaxation of rare-earth ions in oxide glasses." *Phys. Rev.* **1997**, *16*, 10-21.
- [43] Hasegawa Y.; Wada Y.; Yanagida S. "Strategies for the desing of luminescent lanthanide(III) complexes and their photonic applications." *J. Photochemistry and Photobiology.* **2004**, *5*, 183.
- [44] Correa-Ascencio M. "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." Tesis de Licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México. México, **2010**.
- [45] Moulton P. F.; Rines G. A.; Slobodtchikov E. V.; Wall K. F.; Frith G.; Samson B.; Carter A. L. G. "Tm-doped fiber lasers: fundamentals and power scaling." *IEEE Journal of Selected Topics in quantum Electronics.* **2009**, *15* (1).
- [46] Thibon A.; Pierre V. C. "Principles of responsive lanthanide-based luminescent probes for cellular imaging." *Anal Bioanal Chem.* **2009**, *394*, 107-120.
- [47] Cotton S. "Lanthanide and Actinide Chemistry." *John Wiley & Sons Ltd*, England. **2006**, *394*, 107-120.
- [48] Cockerill A. F.; Davies G.L.; Harden R. C.; Rackham D.M. "Lanthanide shift reagents for nuclear magnetic resonance spectroscopy." *Chem Reviews.* **1973**, **73**(6), 553-586.
- [49] Nesmerak K. "Encyclopedia of metalloproteins: \_lanthanide/actinide in health and disease." *Springer New York.* **2013**, 1091-1098.
- [50] Bünzli J.-C. G.; Comby S., Chauvin A.-S.; Vandevyver C. D. B. New "Opportunities for Lanthanide Luminescence." *Journal of rare earths.* **2007**, *25* (3), 257.274.
- [51] Zhang J.; Badger P. D.; Geib S. J. Petoud S. Monday, 5 June 2006 - 1:55 PM, Cocoa 5 (Hershey Lodge and Convention Center) 245 "Near-infrared luminescent lanthanide complexes formed with tropolonate sensitizer." <https://acs.confex.com/acs/marm06/techprogram/P28703.HTM>. Consulta 19/10/2016.
- [52] Rami Arieli. "The Laser Adventure" Section 6.2.2 page 2. <https://perg.phys.ksu.edu/vqm/laserweb/ch-6/f6s2t2p2.htm>. Consulta 20/10/2016.
- [53] Weissleder R.; Ntziachristos V. Review "Shedding light onto live molecular targets." *Nature medicine.* **2003**, *9*(1), 123-128.

- [54] Deacon G. B.; Koplick A.J. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1979**, (15), 263.
- [55] Programa SMART (Version 5.625), SAINT- Plus (Version 6.23C), Bruker-AXS, Madison, Wisconsin, USA, 2000.
- [56] Sheldrick G. M. SHELXTL, Version 6.0. Bruker-AXS. Inc., Madison, WI, USA, 2000.
- [57] Sheldrick G. M. *Acta Cryst.* **2008**, A64, 112.
- [58] Nakamoto K. "Infrared and Raman spectra of inorganic coordination compounds." *John Wiley & Sons Ltd.* 6a edición. **2009**.
- [59] Socrates G. "Infrared and Raman characteristic group frequencies. Table and charts." *John Wiley & Sons Ltd.* England. **2001**.
- [60] Günther H. "NMR spectroscopy. Basic principles, concepts and applications in chemistry." John Wiley & Sons Ltd, England, **1994**.
- [61] Lalla E. A.; Leó-Luis S.F., Monteseuro V., Pérez-Rodríguez C., Cáceres J. M., Rodríguez-Mendoza U.R. "Optical temperature sensor based on the Nd<sup>3+</sup> infrared thermalized emissions in a fluorotellurite glass." *Journal of Luminescence.* **2015**, 166, 209-214.
- [62] Maia Lauro J. Q.; Faria Filho Fausto M.; Jerez Vladimir; Moara André; de Araújo Cid. "Structural and luminescence properties of Nd<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> codoped Al<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>9</sub> nanocrystalline powders." *J. Mater. Chem C.* **2015**, 3, 11689-11696.
- [63] Magde D.; Wong R. Seybold P.G. "Fluorescence quantum yields and their relation to lifetimes of Rhodamine 6G and Fluorescein in nine solvents: improved absolute standards for quantum yields." *Photochemistry and photobiology.* **2002**, 75(4), 327-334.
- [64] Cordero B.; Gómez V.; Platero-Prats A. E.; Revés M.; Cremades E.; Barragán F.; Alvarez S. "Covalent radii revisited." *Dalton Trans.* **2008**, 2832-2838.
- [65] Holz R. C.; Thompson L. C. "Spectroscopically distinct geometrical isomers in a single crystal. Characterization of the eight-coordinate adducts of tris(dipivaloylmetanato)lanthanide(III) with 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthroline." *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 5251-5256.
- [66] Frey S. T.; Gong M. L.; Horrocks W. DeW. Jr. "Synergistic coordination in ternary complex of Eu<sup>3+</sup> with aromatic  $\beta$ -diketone ligands and 1,10-phenanthroline." *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 3229-3234.



- [67] Bellisci A.; Barberio G.; Crispini A.; Ghedini M.; La Deda M.; Pucci D. "Synthesis and luminescent properties of novel lanthanide(III)  $\beta$ -diketone complex with nitrogen  $p,p'$ -disubstituted aromatic ligands." *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1818-1825.
- [68] Tanaka F.; Ishibashi T. "Energy transfer between lanthanide ions in dinuclear complexes." *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, *92(7)*, 1105-1110.
- [69] Iwamuro M.; Adachi T.; Wada Y.; Kitamura T. Nakashima N.; Yanagida S. "Photosensitized luminescence of neodymium(III) coordinated with 8-quinolinolates in DMSO- $d_6$ ." *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2000**, *73*, 1359-1363.
- [70] Lowe M.; Parker D. *CChem. Cmmun.* **2000**, 707-708.
- [71] Tang M.; Huang Y.; Wang Y.; Fu L. "An ytterbium complex with unique luminescence properties: detecting the temperature based on a luminescence spectrum without the interference of oxygen." *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 7449-7457.
- [72] Doffek C.; Seitz M. "The radiative lifetime in Near-IR-luminescent ytterbium cryptates: the key to extremely high quantum yields." *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 9719-9721.
- [73] Thornton D.A. "Infrared spectra of metal  $\beta$ -ketoenolates and related complexes." *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *104*, 173-249.
- [74] Tsaryuk V.; Zolin V.; Legendziewicz J.; Szostak R.; Sokolnicki J. "Effect of ligand radicals on vibrational IR, Raman and vibronic spectra of europium  $\beta$ -diketonates." *Spectrochimica Acta Part A.* **2005**, *61*, 185-191.
- [75] Sokolnicki J.; Legendziewicz J.; Amirkhanov W.; Ovchinnikov V.; Macalik L.; Hanuza J. "Comparative optical studies of lanthanide complex with three types of phosphoro-azo derivatives of  $\beta$ -diketones." *Spectrochimica Acta Part A.* **1999**, *55*, 349-367.
- [76] Feng W.; Hui Y.; Wei T.; Lü X.; Song J.; Chen Z.; Zhao S.; Wong W.-K.; Jone R. A. "Anion-induced near-infrared (NR) luminescent Zn<sub>2</sub>Nd and ZnNd complexes based on the pure Salen-type Schiff-base ligand." *Inorg. Chem. Comm.* **2011**, *14*, 75-78.
- [77] Utochnikova V. V.; Kuzmina N. P. "Photoluminescence of lanthanide aromatic carboxylates" *Russ. J. Coord. Chem.* **2016**, *42(10)*, 679-694.

# Anexos

## A1. Espectrometría de masas

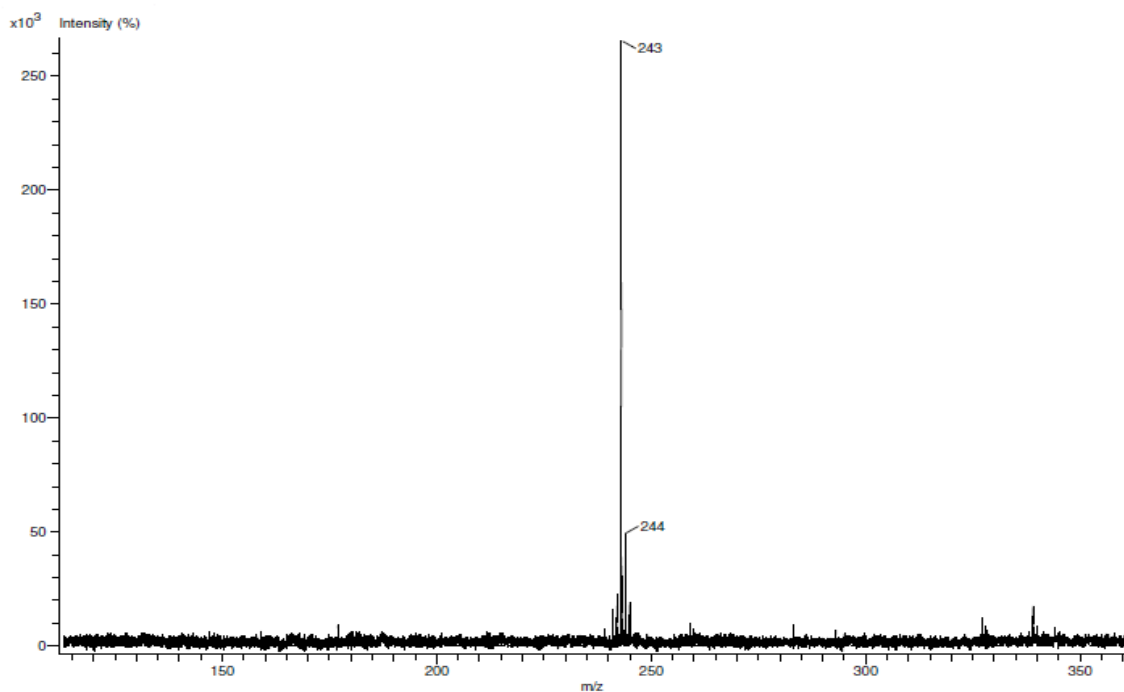


Figura 1(A1). Espectro de masas FAB<sup>+</sup> del ligante LH.

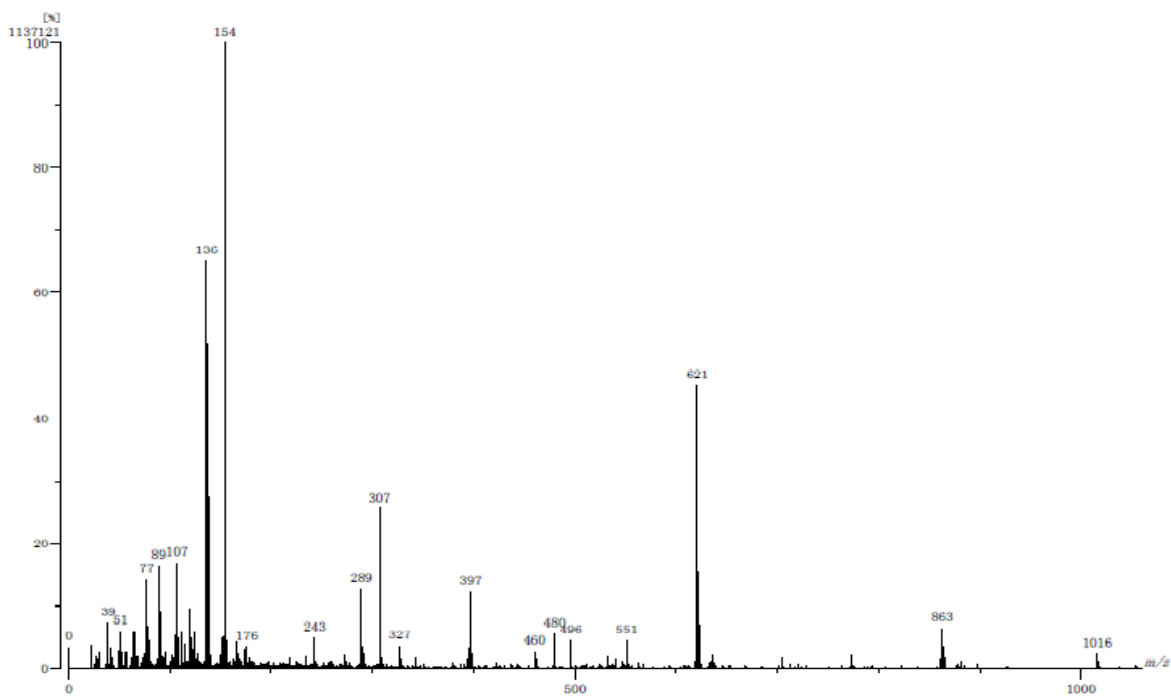


Figura 2 (A1). Espectro de masas FAB<sup>+</sup> del complejo  $\text{LaL}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (1).

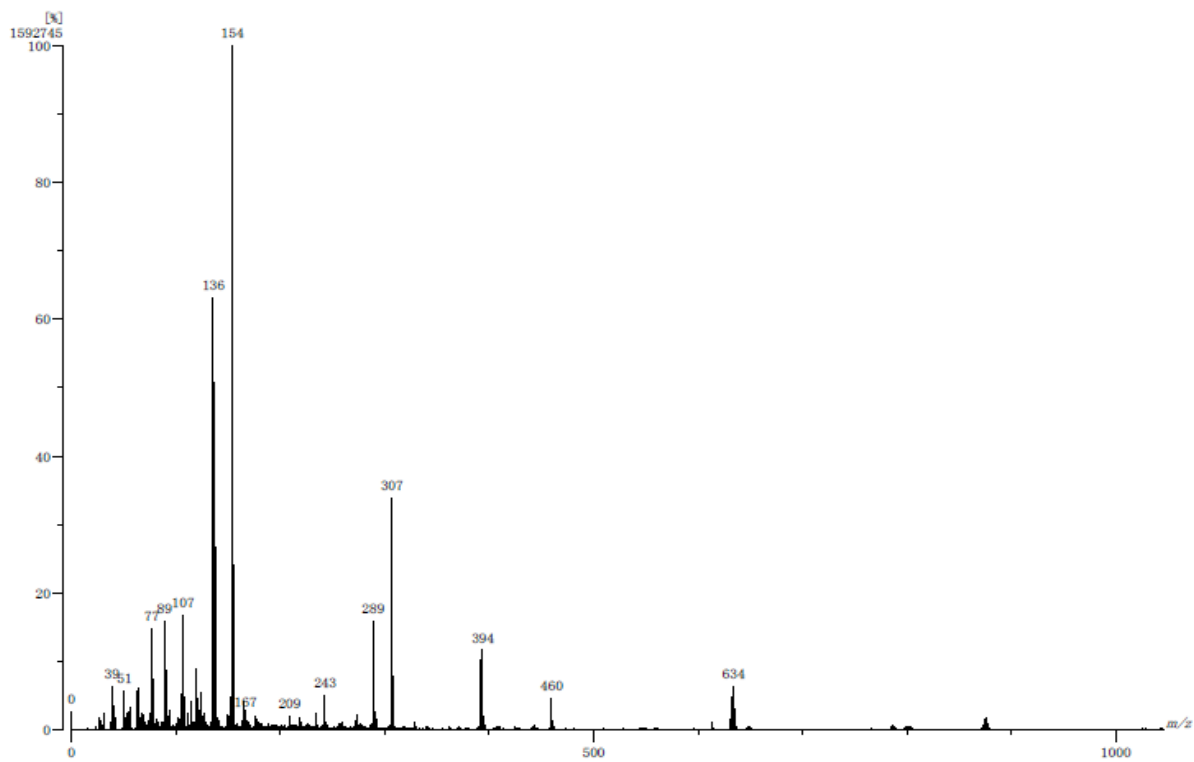


Figura 3 (A1). Espectro de masas FAB<sup>+</sup> del complejo  $\text{EuL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (3).

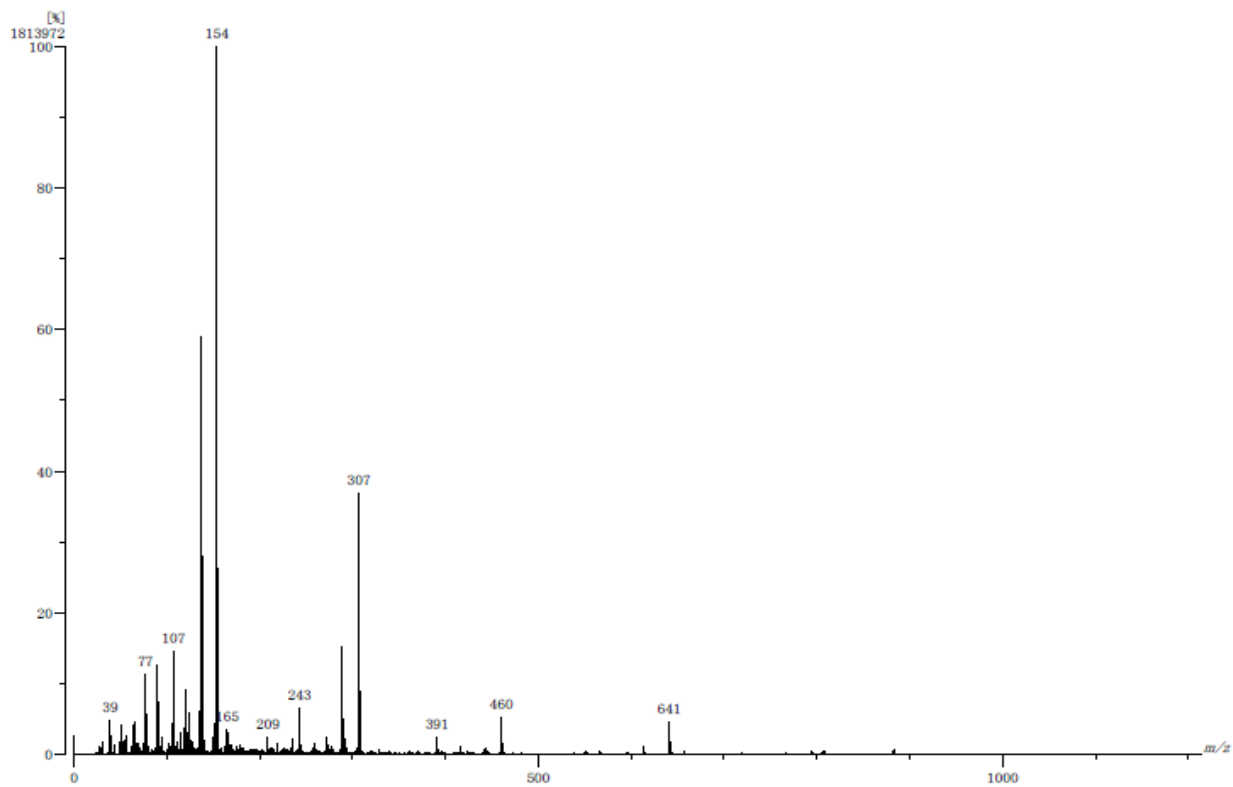


Figura 4 (A1). Espectro de masas FAB<sup>+</sup> del complejo  $\text{TbL}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (4).

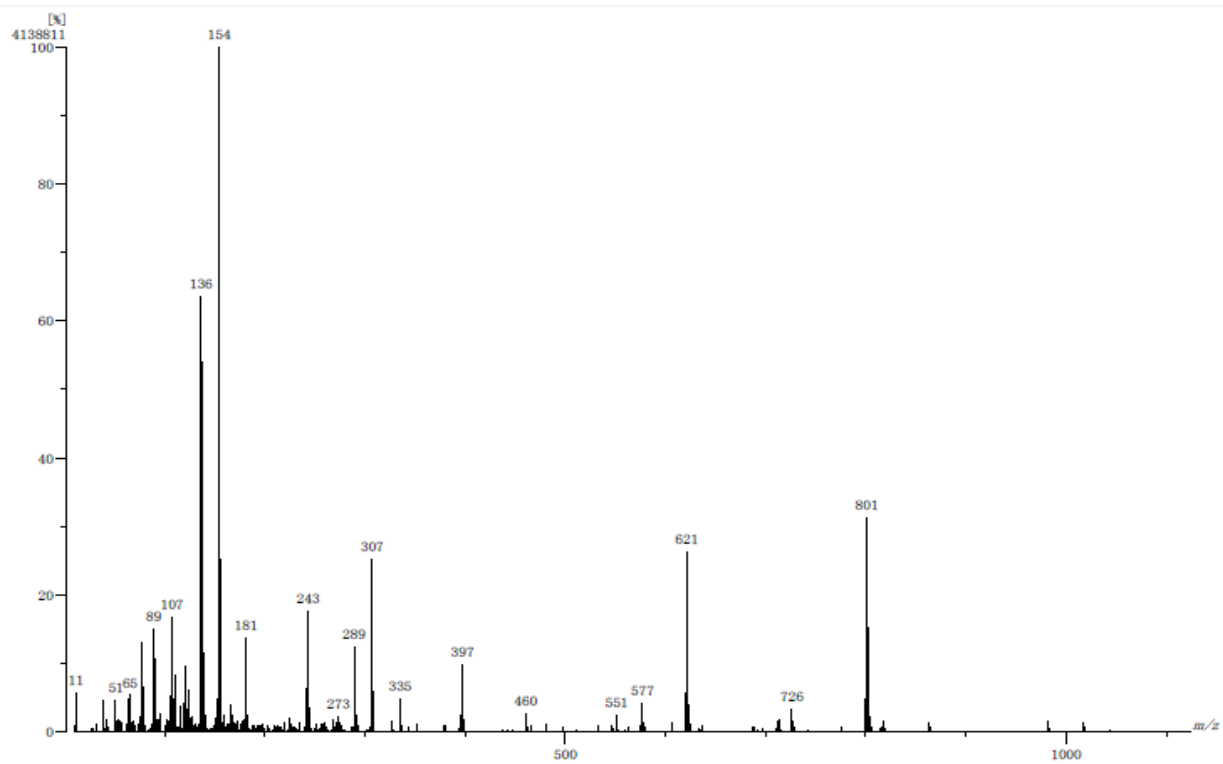


Figura 5 (A1). Espectro de masas FAB<sup>+</sup> del complejo  $\text{LaL}_3\text{F}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (6).

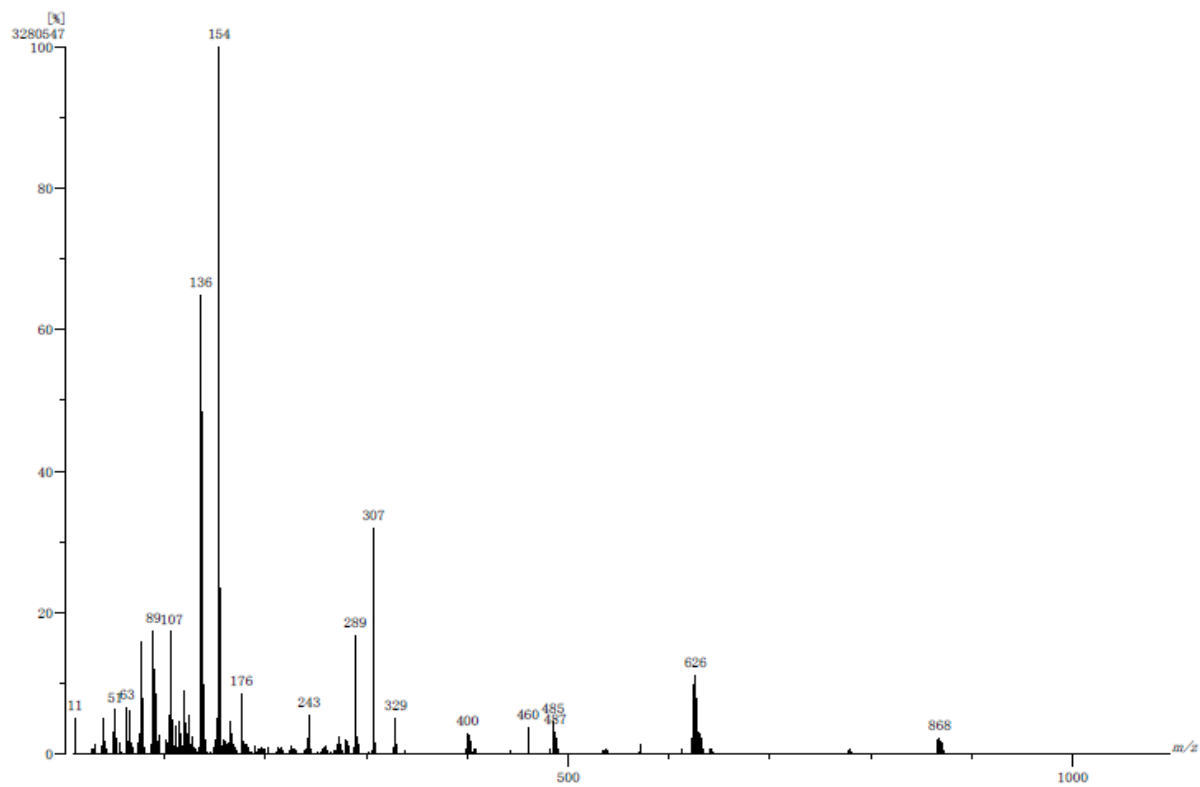


Figura 6 (A1). Espectro de masas FAB<sup>+</sup> del complejo  $\text{NdL}_3\text{F}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (7).

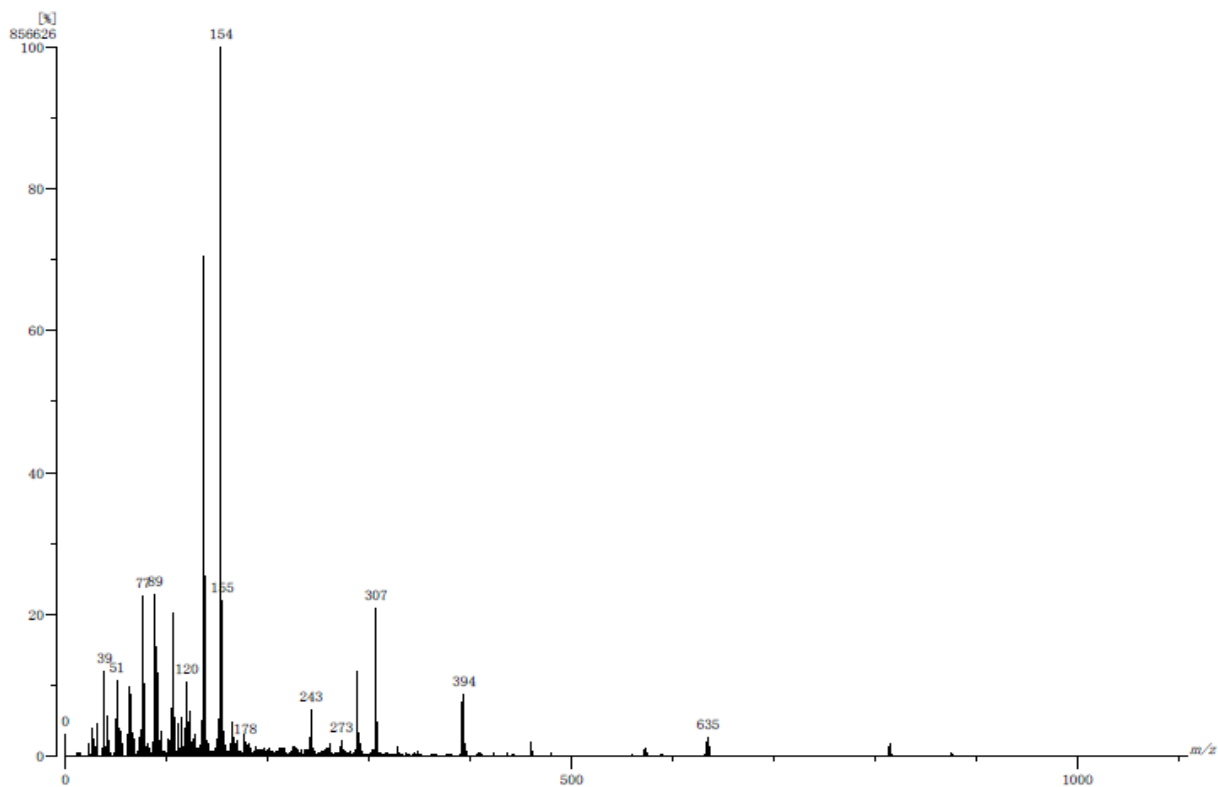


Figura 7 (A1). Espectro de masas FAB<sup>+</sup> del complejo  $\text{EuL}_3\text{F}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (8).

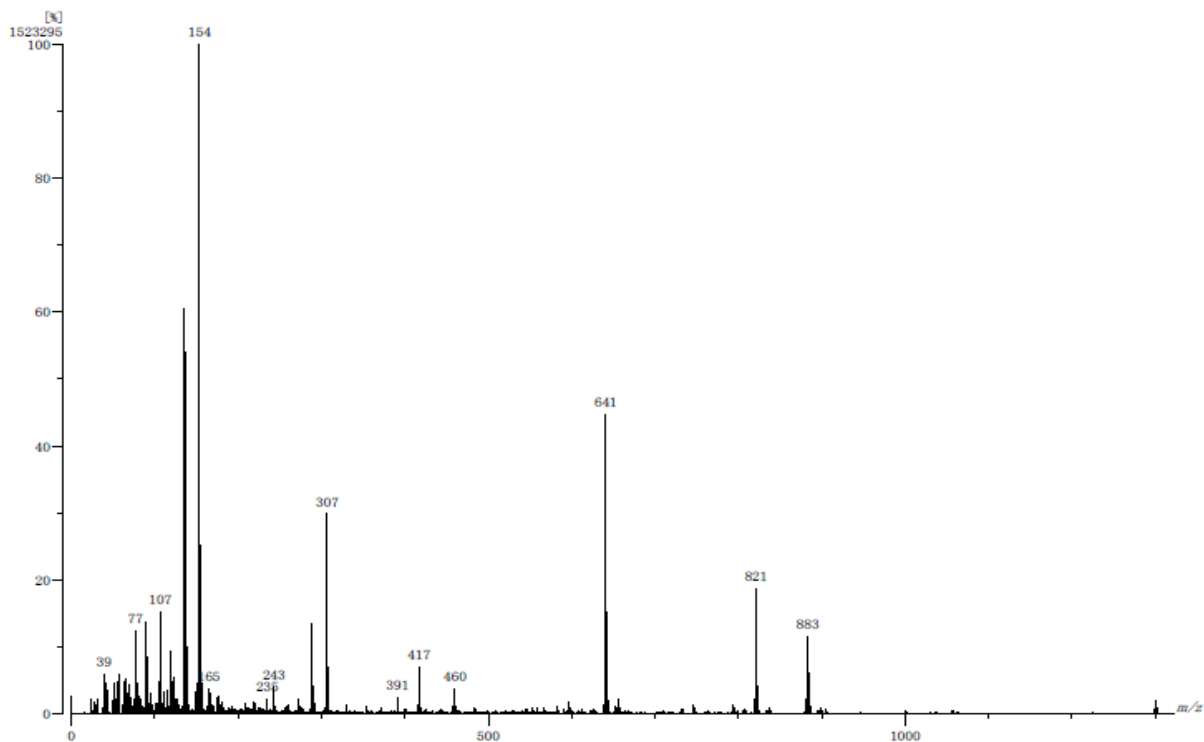


Figura 8 (A1). Espectro de masas FAB<sup>+</sup> del complejo  $\text{TbL}_3\text{F}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (9).

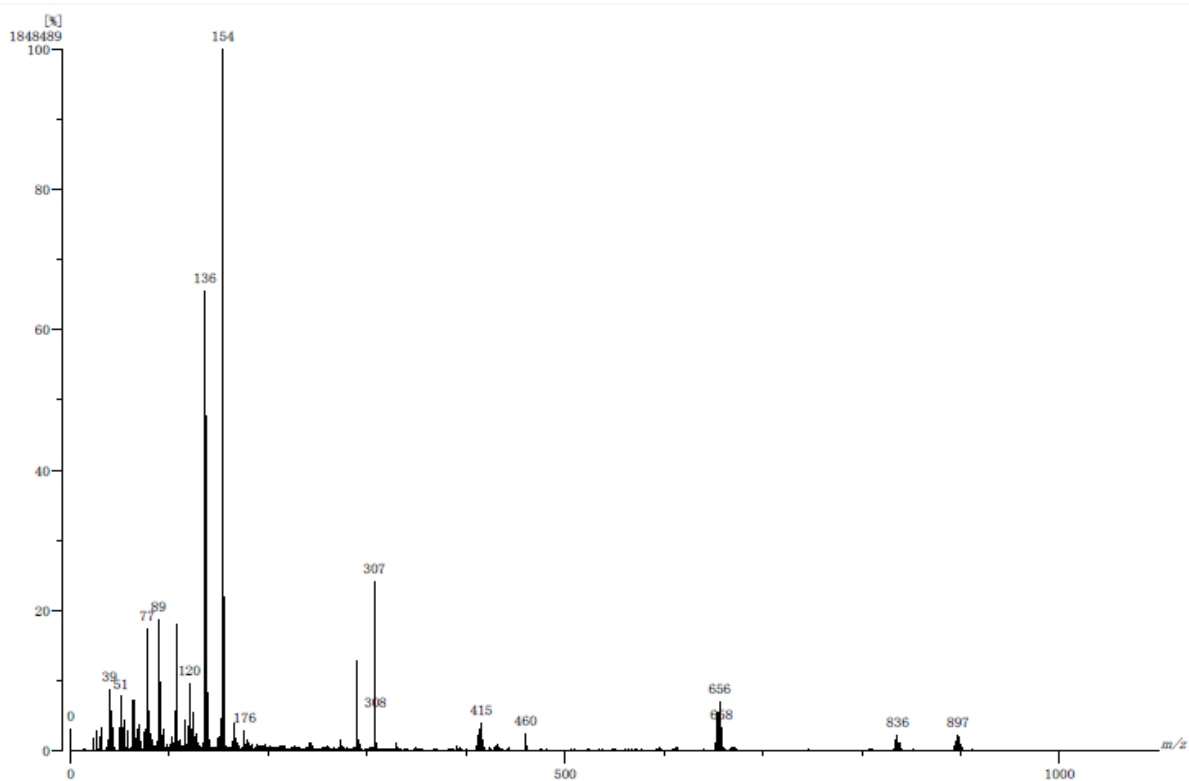


Figura 9 (A1). Espectro de masas FAB<sup>+</sup> del complejo YbL<sub>3</sub>F·2H<sub>2</sub>O (10).

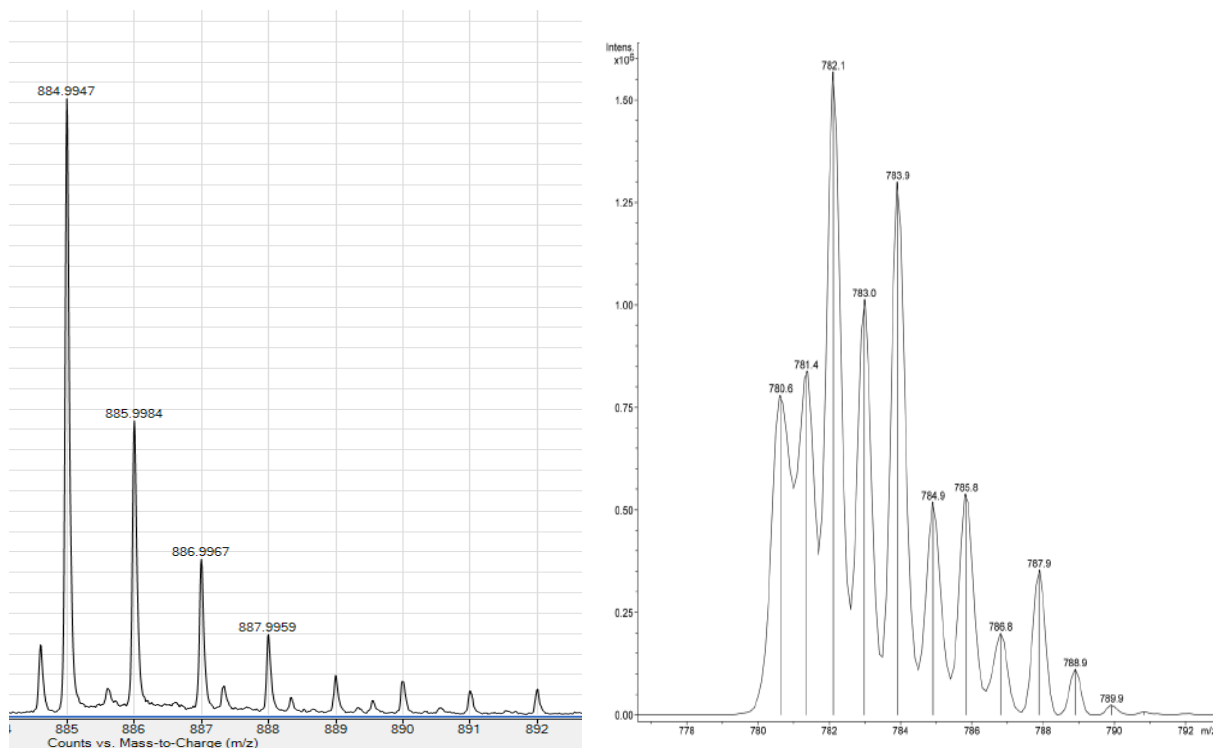


Figura 10 (A1). Ampliaciones del espectro de masas ESI<sup>+</sup> del complejo LaL<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O (1) (izquierda) y NdL<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O (2) (derecha).

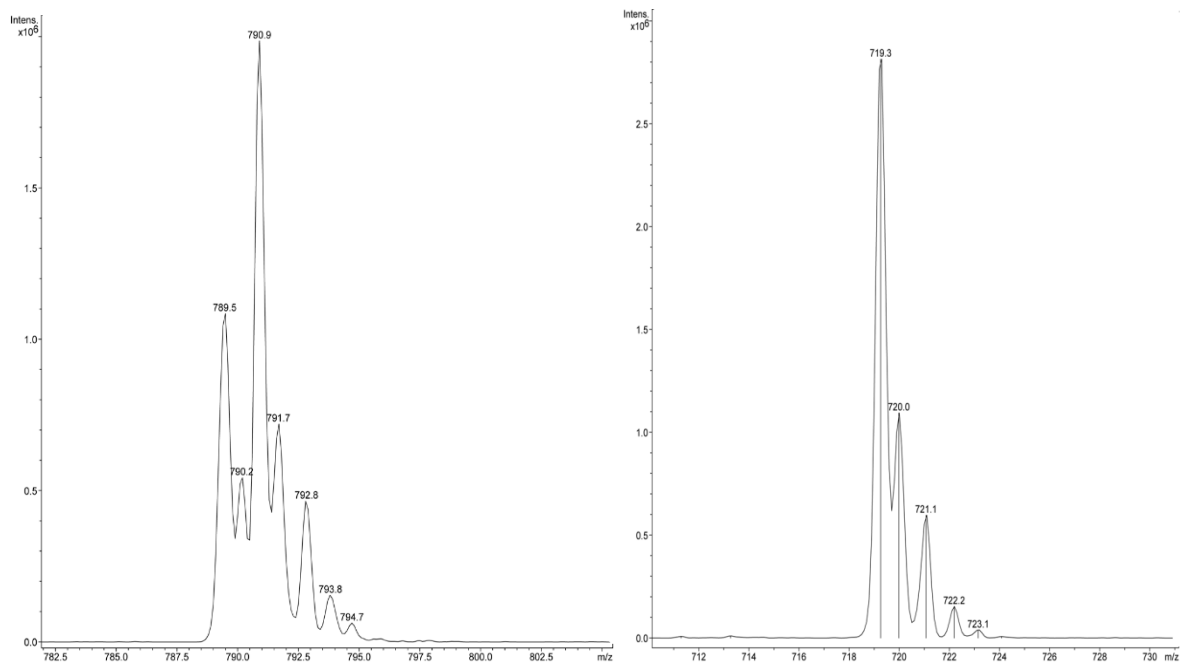


Figura 11 (A1). Ampliaciones del espectro de masas ESI<sup>+</sup> del complejo  $\text{EuL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (3) (izquierda).y  $\text{TbL}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (4) (derecha).

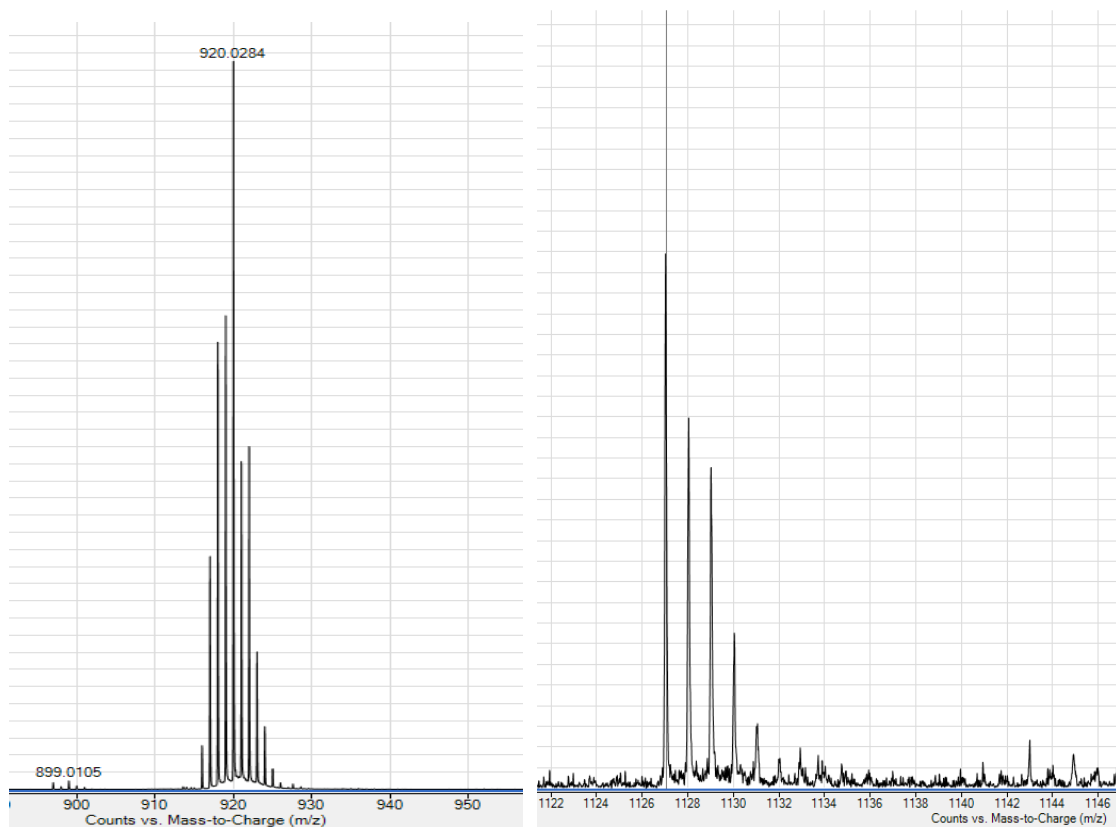


Figura 12 (A1). Ampliaciones del espectro de masas ESI<sup>+</sup> del complejo  $\text{YbL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (5) (izquierda).y  $\text{LaL}_3\text{F} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (6) (derecha).

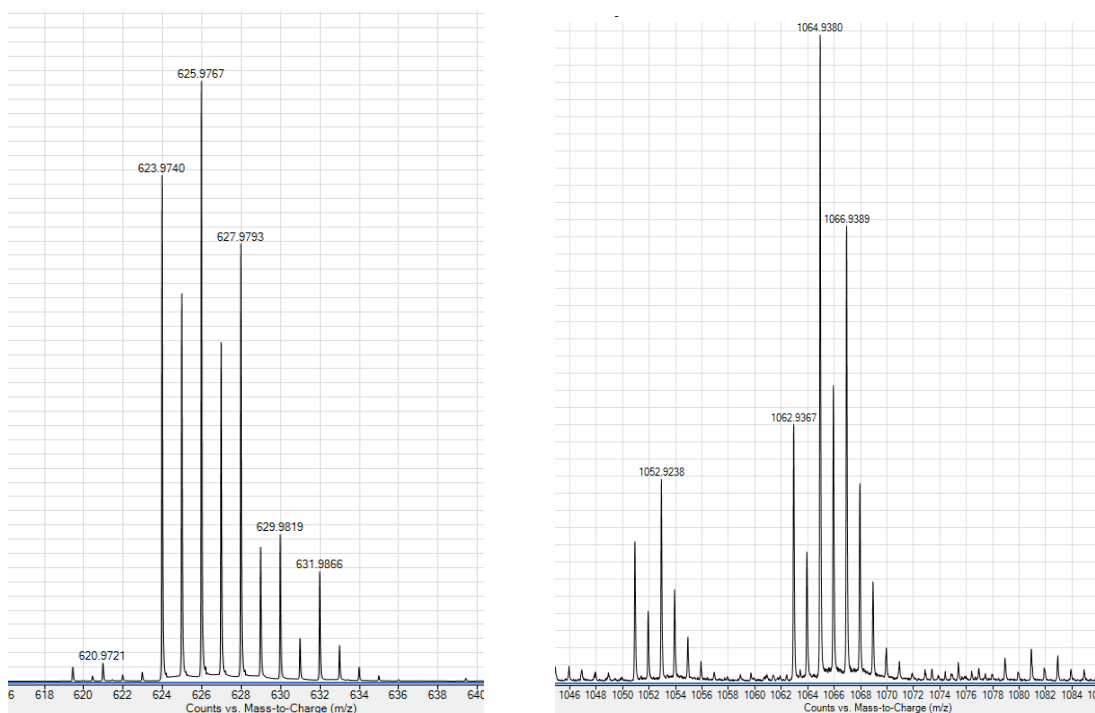


Figura 13 (A1). Ampliaciones del espectro de masas ESI<sup>+</sup> del complejo NdL<sub>3</sub>F·3H<sub>2</sub>O (7) (izquierda).y EuL<sub>3</sub>F·3H<sub>2</sub>O (8) (derecha).

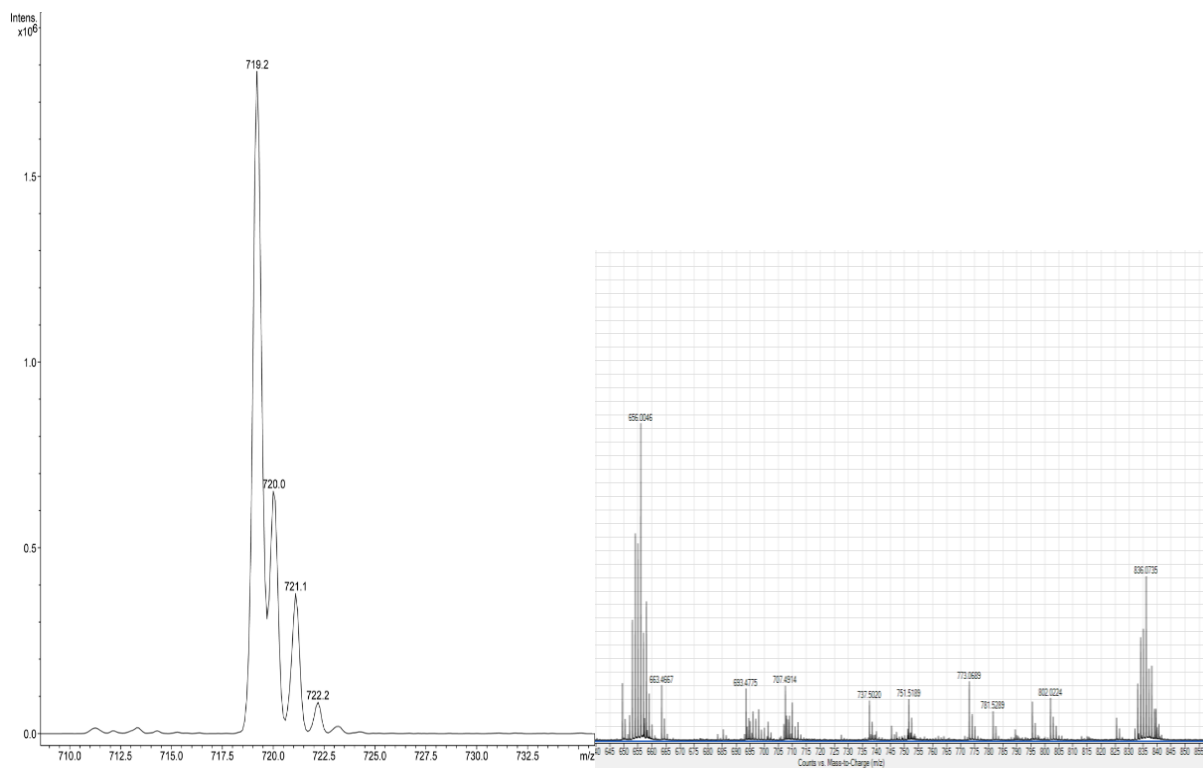


Figura 14 (A1). Ampliaciones del espectro de masas ESI<sup>+</sup> del complejo TbL<sub>3</sub>F·4H<sub>2</sub>O (9) (izquierda).y YbL<sub>3</sub>F·2H<sub>2</sub>O (10) (derecha).



## A2. Espectroscopia vibracional de infrarrojo

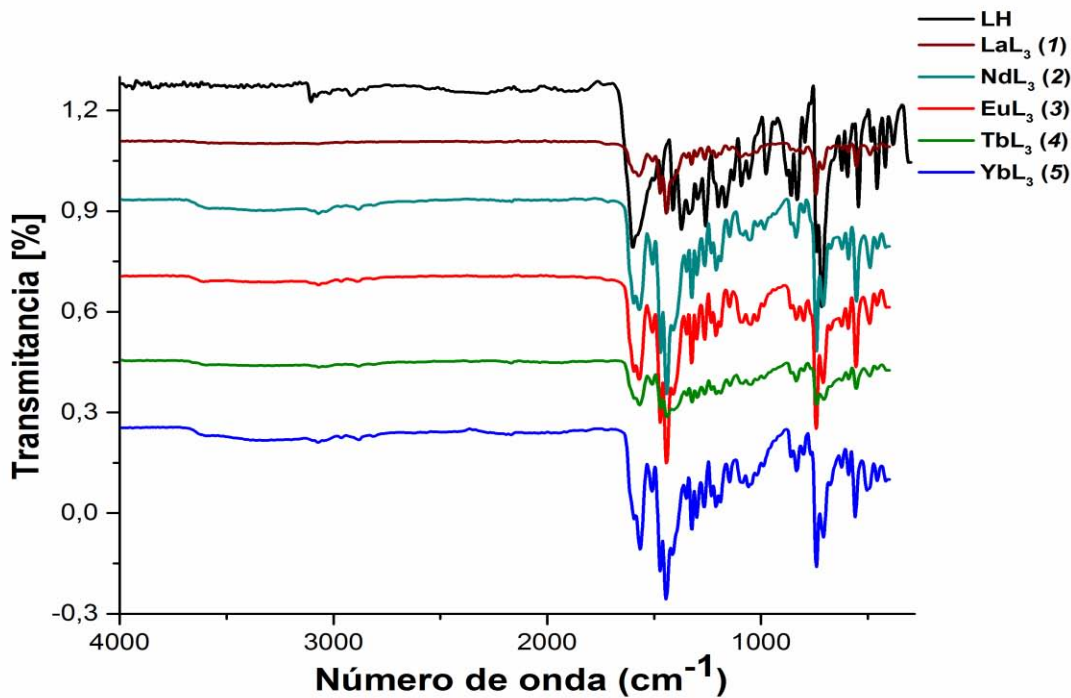


Figura 15 (A2). Espectros de infrarrojo de la serie de complejos  $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (1-5).

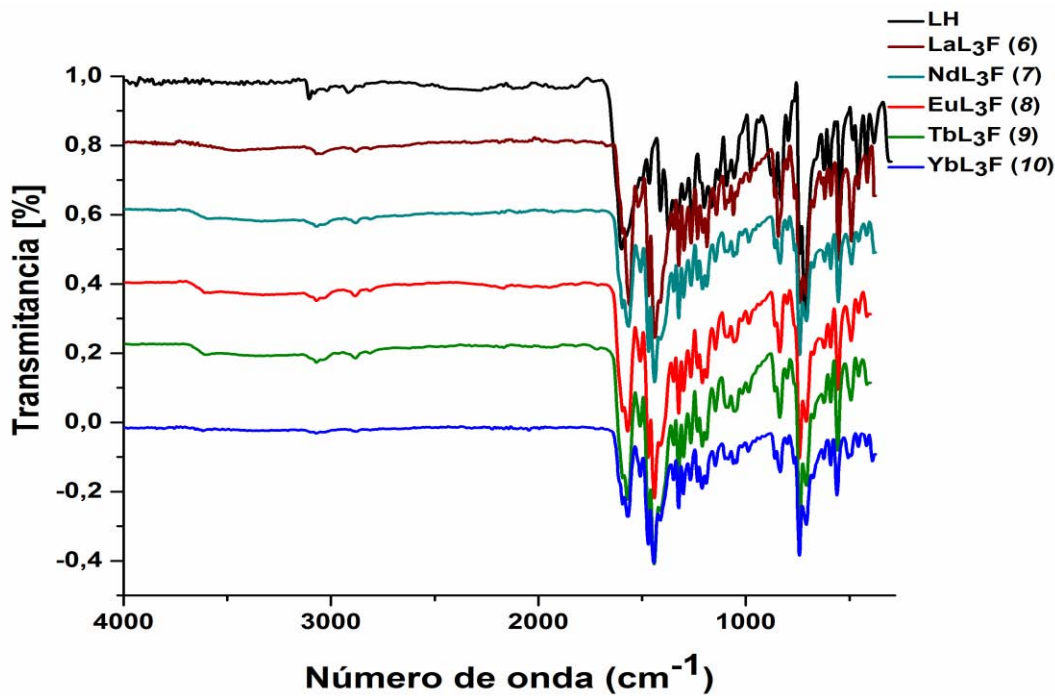


Figura 16 (A2). Espectros de infrarrojo de la serie de complejos  $\text{LnL}_3\text{F} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (6-10).

#### A4. Análisis termogavimétrico (TGA)

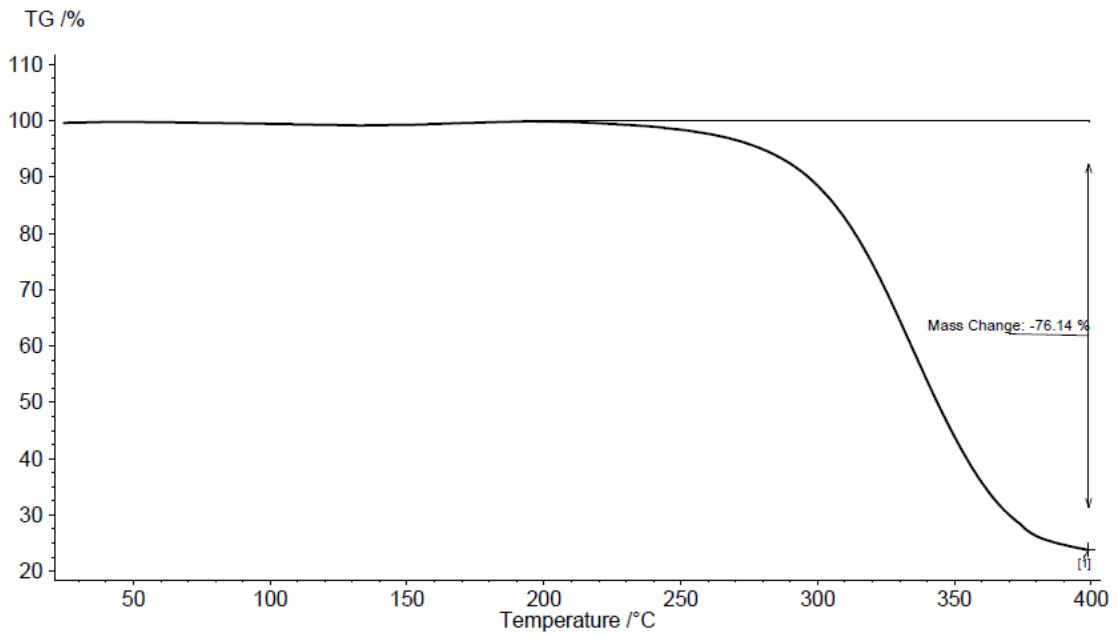


Figura 17 (A3). TGA del ligante LH.

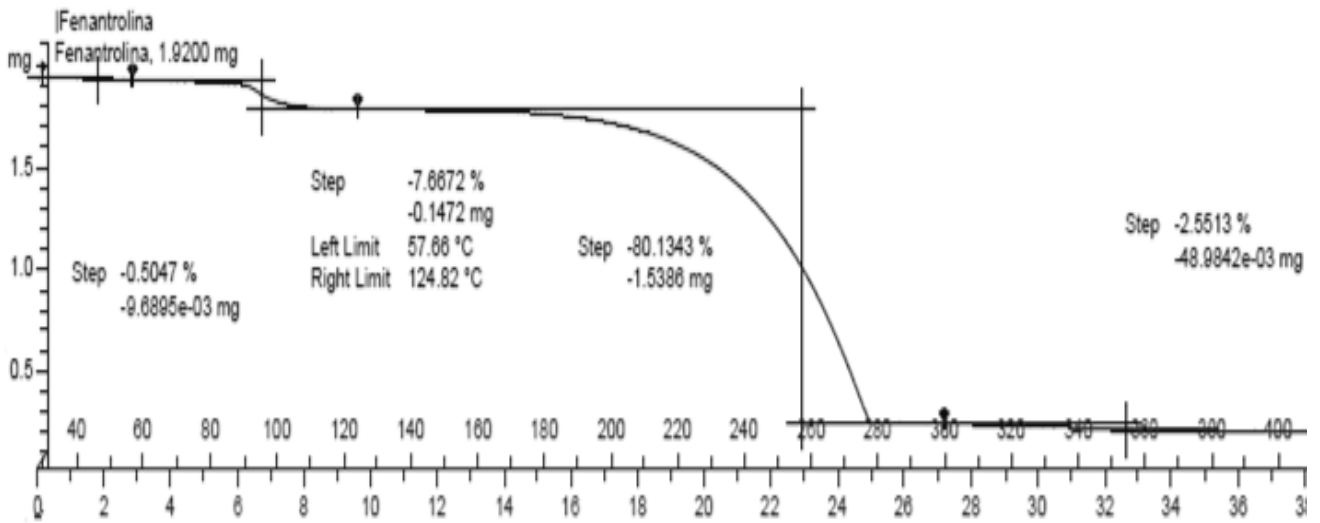


Figura 18 (A3). TGA de F.

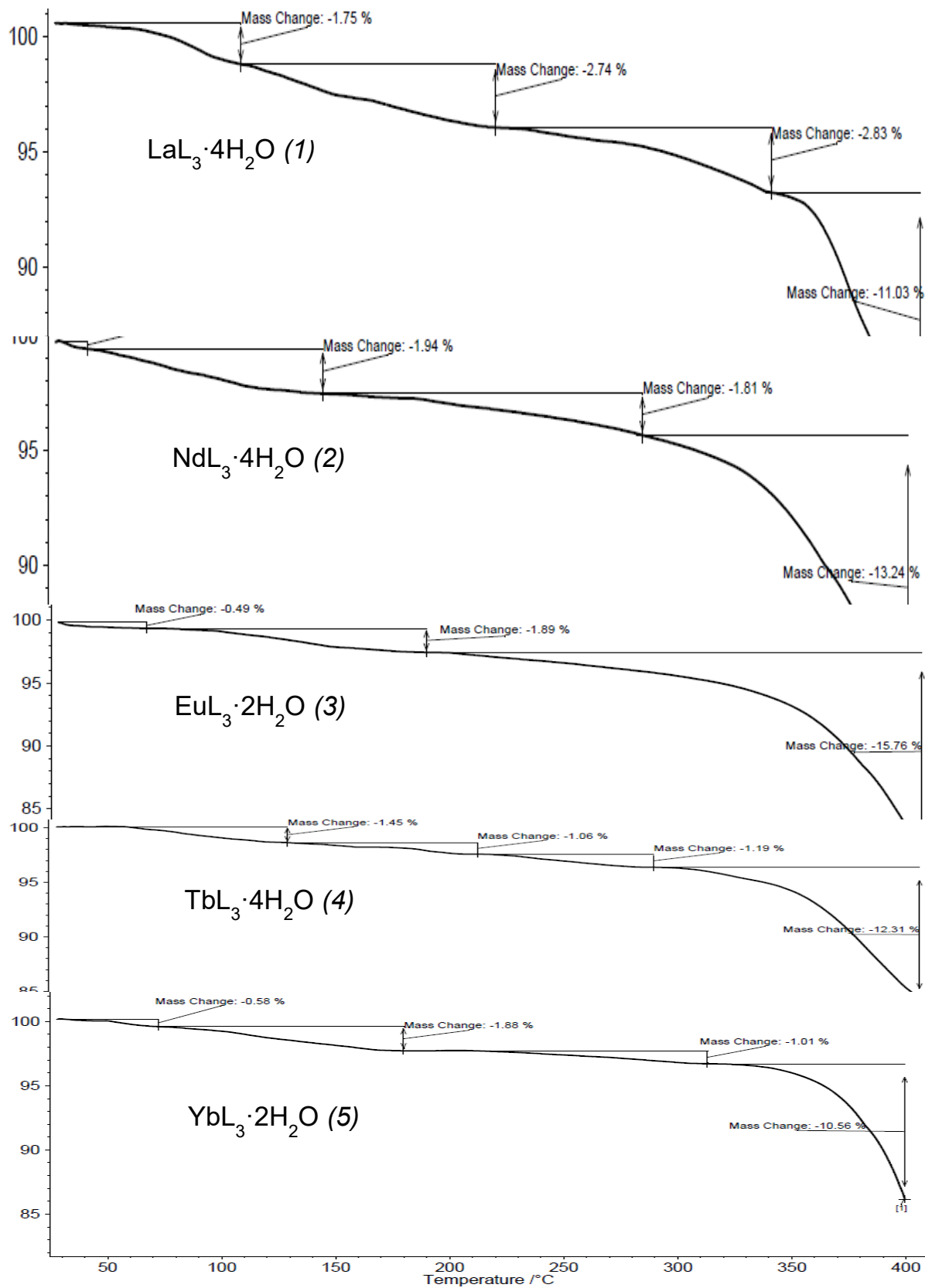


Figura 19 (A3). TGA de la serie LnL<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O (1-5).

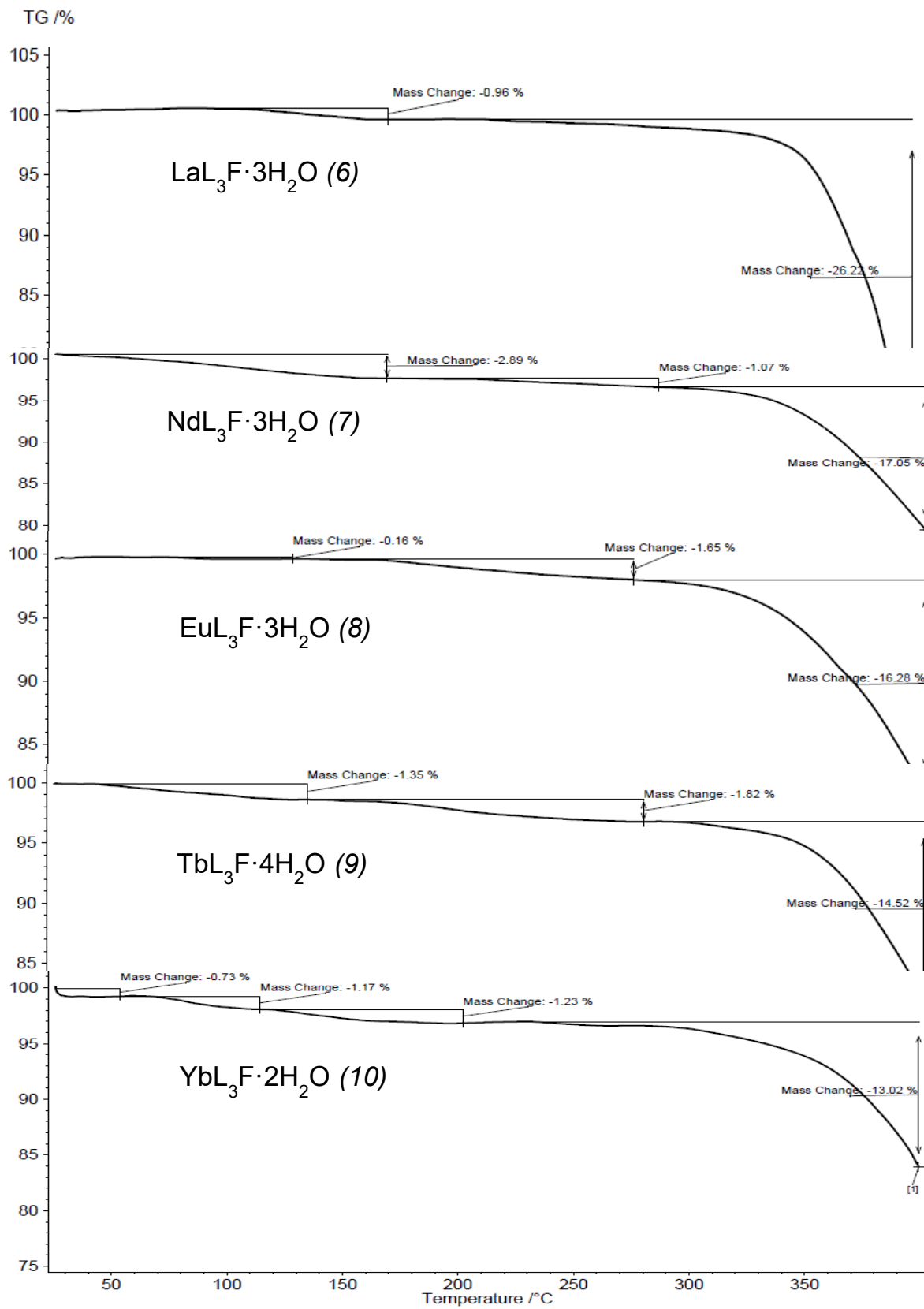


Figura 20 (A3). TGA de la serie  $\text{LnL}_3\text{F}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  (6-10).

## A4. Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

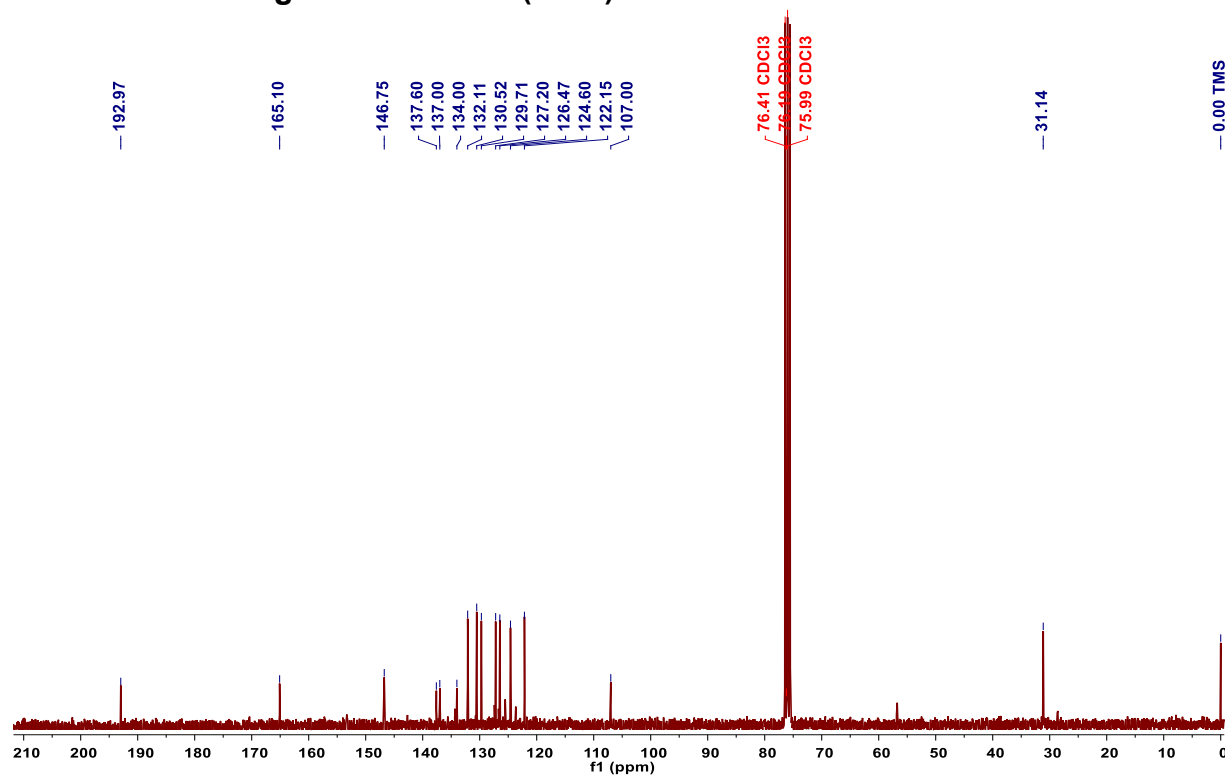


Figura 21 (A4). Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (76 MHz). del ligante LH en  $\text{CDCl}_3$